

На правах рукописи

КАРАСЬ ОЛЬГА АЛЕКСАНДРОВНА

**УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ БОРНЫХ МИНЕРАЛОВ И ГЕНЕЗИС
ДАЛЬНЕГОРСКОГО БОРОСИЛИКАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Специальность 25.00.11 – геология, поиски и разведка
твердых полезных ископаемых, минерагения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Владивосток
2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Дальневосточном геологическом институте Дальневосточного отделения РАН

Научный руководитель	академик Ханчук Александр Иванович
Официальные оппоненты:	член-корреспондент РАН Горячев Николай Анатольевич
	доктор геолого-минералогических наук, профессор Юргенсон Георгий Александрович
Ведущая организация	Учреждение Российской академии наук Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН, г. Москва)

Защита диссертации состоится 26 октября 2011 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.002.01 при Учреждении Российской академии наук Геологическом институте СО РАН, по адресу: 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6А, в конференц-зале.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6А, ученому секретарю диссертационного совета Д 003.002.01
Факс: 8(3012)433024, e-mail: meta@gin.bsnet.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Геологического института СО РАН. Адрес: 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6А

Автореферат разослан « » сентября 2011г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат геолого-минералогических наук

О.К. Смирнова

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ	стр.3
ГЛАВА 1. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	стр.9
1.1. Состояние проблемы	стр.9
1.2. Объект исследования	стр.14
1.3. Методы исследования	стр.17
ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОЛОГИИ ДАЛЬНЕГОРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА	стр.20
2.1. История геологических исследований района	стр.20
2.2. Геология и металлогения Дальнегорского рудного района	стр.21
ГЛАВА 3. ГЕОЛОГИЯ ДАЛЬНЕГОРСКОГО БОРОСИЛИКАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ ГРАНИТНОГО МАССИВА	стр.28
3.1. Основные черты геологического строения Дальнегорского боросиликатного месторождения	стр.28
3.2. Петрология и геохимия гранитного массива	стр.34
3.3. Физико-химические условия формирования гранитного массива	стр.52
3.4. Выводы	стр.67
ГЛАВА 4. БОРНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В СКАРНАХ И ДРУГИХ ПОРОДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ	стр.71
4.1. Морфология и внутреннее строение, минеральный состав скарновой залежи	стр.71
4.2. Изотопный состав минералов скарнов	стр.75
4.3. Борсодержащие рудные тела	стр.81
4.4. Дайки и рудовмещающие породы	стр.88
4.5. Обсуждение полученных данных	стр.99
4.6. Выводы	стр.104
ГЛАВА 5. БОРНЫЕ МИНЕРАЛЫ ДАЛЬНЕГОРСКОГО БОРОСИЛИКАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	стр.107
5.1. Минералогия бора	стр.107
5.1.1. <i>Типоморфные особенности боросиликатов</i>	стр.107
5.1.2. <i>Природа окраски боросиликатов</i>	стр.122
5.2. Физико-химические условия образования	стр.126
5.2.1. <i>Включения в борных минералах месторождения</i>	стр.127
5.2.2. <i>Физико-химия борных минералов месторождения</i>	стр.135
5.3. Выводы	стр.146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	стр.150
ЛИТЕРАТУРА	стр.155

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Ключевой задачей исследований месторождений бора является реконструкция условий их образования, с учетом геологических и петролого-геохимических факторов, для решения вопросов, связанных с происхождением этих месторождений. Многолетняя история изучения Дальнегорского боросиликатного месторождения и значительные усилия, направленные на исследование его геологии, петрологии и геохимии, еще не привели к решению ряда важных генетических вопросов, таких как роль магматизма в рудообразовании, условия и причины генерации, транспортировки рудных компонентов, конкретизация источников рудообразующих растворов. Все эти вопросы по-прежнему остаются дискуссионными. Это связано, прежде всего, с отсутствием единой методологической основы и фрагментарностью проведенных разными авторами исследований, а также схематичностью существующих представлений о происхождении и геохимической миграции бора в эндо- и экзогенных процессах.

Работа отражает результаты комплексного разностороннего изучения борных ассоциаций и вмещающих их пород для уточнения физико-химических параметров минералообразования, которые, в совокупности с геологическими данными, а также представлениями о глубинных геодинамических процессах, происходивших в периоды образования оруденения, служат обоснованием авторской точки зрения на генезис борного оруденения. Информация об особенностях проявления геодинамических, металлогенических и палеогеохимических процессов, характеризующих условия функционирования уникальной рудообразующей системы, приближает исследователя к пониманию причин концентрированного отложения бора в локальном объеме.

Цель работы – выявить геохимические и физико-химические параметры формирования борной минерализации и вмещающих оруденение пород на Дальнегорском боросиликатном месторождении для выяснения закономерностей локализации борных руд и построения модели их образования. Для достижения этой цели решались следующие **задачи**:

- 1) обобщение литературного материала по геологии, изотопии, термобарогеохимии пород и их возраста;
- 2) детальное изучение пород и борных минералов месторождения посредством петрографического, геохимического и минералогического исследования;
- 3) анализ распределения петрогенных и примесных элементов в главных разновидностях пород;
- 4) изучение состава скарновых тел и анализ распределения в них редких элементов;
- 5) минералогические и термобарогеохимические исследования гранитоидов и боросиликатов из различных ассоциаций месторождения для выявления особенностей состава и эволюции среды минералообразования;
- 6) анализ полученных результатов для построения согласованной с геологическими данными физико-химической модели рудообразования.

Фактический материал и методы исследования. Основой диссертации послужили материалы, собранные автором и сотрудниками геммологической лаборатории ДВГИ ДВО РАН в период 2004 – 2010 г.г. в процессе целенаправленных полевых исследований на Дальнегорском

боросиликатном месторождении. Часть материалов (коллекция Н.А. Носенко) была любезно предоставлена автору научным сотрудником Минералогического музея ДВГИ ДВО РАН Соляник В.А. Основу работы составляют результаты геолого-минералогических и термобарогеохимических исследований автора на площади Дальнегорского боросиликатного месторождения. Основные защищаемые положения сформулированы по результатам как полученным лично автором, так и в процессе анализа доступных литературных источников и фондовых материалов. Научные задачи исследования и основные подходы к их решению были определены совместно с научным руководителем академиком А.И.Ханчуком, к.г.-м.н. Б.Л.Залищакон, к.г.-м.н. В.А.Пахомовой.

В предлагаемой работе использовались ставшие уже традиционными для геологической науки методы – петрографический, химический, спектральный, рентгенофлуоресцентный, термобарогеохимический – главным образом крио- и термометрия в комплексе с современными методами локального исследования микрообъектов. Исследование первичных расплавных и газовой-жидких включений в гранитах и газовой-жидких включений в борных минералах Дальнегорского боросиликатного месторождения проведено автором, минеральных включений – к.г.-м.н. Н.С.Кармановым (ГИН СО РАН), к.г.-м.н. А.А.Карабцовым и вед.технолог Н.И.Екимовой (ДВГИ ДВО РАН). Для выявления элементов-примесей, микроэлементов, присутствующих в магматических породах, проводились рентгенофлуоресцентный и спектральный анализы. Для определения содержания бора и элементов-примесей в породообразующих и акцессорных минералах гранитоидов, магматических пород, скарнов использовался локальный элементный количественный микроанализ твердотельных образцов методом вторично-ионной масс-спектрометрии.

Научная новизна. Впервые на единой методологической основе (методами ТБГХ) проведено изучение гидротермальных, метасоматических и магматических образований Дальнегорского боросиликатного месторождения. Получены оригинальные сведения по температурам, качественному и количественному составу расплавов и растворов, из которых сформировались гранитоиды и борные минералы из различных минеральных ассоциаций месторождения. На основании комплексного геохимического и физико-химического изучения гранитоидов установлено, что они могли быть источником тепловой энергии, но не являлись источником рудного вещества при формировании месторождения. На основании обобщения и анализа материалов по изотопии борных минералов продемонстрирована разноречивость в интерпретации результатов, и показано, что в изотопной геологии не всегда присутствуют доказательства объективности или независимый контроль получаемых выводов. Примером являются решения задач об источниках вещества, полученных, в частности, с помощью стабильных изотопов легких элементов. Впервые на основе изучения микроэлементного и изотопно-геохимического состава пород, особенностей распределения РЗЭ в породах и минералах месторождения с учетом

геологических данных и результатов термометрии предложена модель образования борной минерализации.

Практическая значимость. Научные результаты, полученные автором на основе собственных данных и обобщения аналитического материала по петро- и геохимии, физико-химии, минералогии, рекомендуются к применению при изучении подобных объектов для решения вопросов, касающихся генезиса борного оруденения. Методические подходы, апробированные автором, могут быть использованы для разработки критериев прогнозирования и поисков месторождений в новых районах, при построении геолого-генетических моделей бороносных объектов и создании интегральной модели рудообразования. Новая информация об особенностях проявления геодинамических, металлогенических и палеогеохимических процессов, характеризующих условия функционирования уникальной рудообразующей системы и объясняющих причины концентрированного отложения бора, может стимулировать работы по переоценке известных месторождений.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались и обсуждались на XXII-ой Всероссийской молодежной конференции «Строение литосферы и геодинамика» (Иркутск, 2007), VIII-ой Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2007), 6-ой международной конференции «Борные стекла, кристаллы и расплавы» (Япония, 2008), XIII-ой международной конференции по термобарогеохимии и IV-ом симпозиуме APFIS, (Москва, 2008), Четвертой Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2008), IV-ой научной конференции «Геммология» (Томск, 2009), XXIV Всероссийской молодежной конференции «Строение литосферы и геодинамика» (Иркутск, 2011). Всего опубликована 41 работа, из них по теме диссертации 33 работы (28 тезисов и 5 статей).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из 5 глав, введения и заключения, имеет общий объем 164 страницы, включающих 29 иллюстраций, 32 таблицы. В списке литературы 113 источников.

Благодарности. Диссертация выполнена в геммологической лаборатории ДВГИ ДВО РАН под руководством директора института, академика РАН А.И.Ханчука, при постоянных консультациях В.А.Пахомовой, которым автор выражает свою искреннюю благодарность за помощь в постановке задач исследования и всестороннюю поддержку на всех этапах работы. С чувством глубокой признательности автор будет помнить своего учителя Б.Л.Залищака, чьи идеи и дискуссии оказали влияние на выбор направления исследования. Кроме того, автор признателен к.г.-м.н. Л.Ф. Симаненко, к.г.-м.н. В.П.Симаненко, д.г.-м.н. Г.А.Валуй, д.г.-м.н. В.Г. Гоневчуку, к.г.-м.н. Б.И.Семянюку, к.г.-м.н. Г.С.Риппу за терпение, проявленное в процессе консультаций и за критические замечания, высказанные во время предварительного рассмотрения работы. Автор благодарит С.З.Смирнова за помощь в освоении и проведении аналитического исследования на КР-спектрометре. За своевременное и оперативное предоставление анализов выражаю искреннюю благодарность к.г.-м.н. Н.С.Карманову, к.г.-м.н. А.А. Карабцову, к.ф.н. П.П.Сафронову, к.г.-м.н. С.Г.Симакину, к.х.н. Н.М.Лапташ,

к.х.н. Л.Н.Куриленко, н.с. Н.В.Зарубиной. Аналитические работы в лабораториях ДВГИ выполнены Т.К.Бабовой, Л.И.Азаровой, В.И.Сеченской к.г.-м.н. Е.А.Ноздрачевым, к.б.н. М.Г.Блохиным, В.Н.Каминской, Г.А.Горбач, Н.В.Хуркало. Активное участие в диагностике минеральных фаз и анализа состава включений посредством микронзондового анализа принимала вед. технолог Н.И.Екимова. За разделение тягот полевых работ при сборе материалов автор благодарен В.Б.Тишкиной, Ю.А.Шабановой, В.А.Камынину, Д.Г.Федосееву, С.Ю.Буравлевой, С.Ю.Жарченко. Всем вышеназванным коллегам и наставникам автор выражает свою искреннюю благодарность.

Основные защищаемые положения:

1. Эоценовый гранитоидный интрузив боросиликатного месторождения являлся источником тепловой энергии для образования скарнов. Оценка рудогенерирующей способности гранитной магмы (не более 3.5 % H₂O), свидетельствует о том, что интрузив не являлся источником бора при формировании месторождения. P-T параметры образования первичных расплавов, родоначальных для гранитоидов Дальнегорского массива, составляют 800-850 °C и 65-90 МПа. Свойства первичных расплавов и петрохимические признаки гранитоидов свидетельствуют о формировании интрузива в обстановке, типичной для образований зон скольжения литосферных плит.

2. Формирование боросиликатных минералов в скарнах является результатом первичного накопления бора в известняках (бораты), его последующей мобилизации и переотложения в процессе гидротермально-метасоматической деятельности в виде датолита, данбурита и аксинита.

3. Борные минералы месторождения образовались в температурном интервале 450-180 °C и давлении 50-10 МПа из хлоридных растворов слабой щелочности, при низкой концентрации CO₂. Максимальные значения концентрации раствора достигали 26 мас.% экв. NaCl и понижались до 1.4 мас.% экв. NaCl по мере снижения температуры.

Состояние проблемы и объект исследования

Борные руды относятся к группе горнотехнического сырья. Повышенный интерес в мире к борной тематике проявился в конце 40-х – начале 50-х годов прошлого века. Одной из причин, по которой во многих странах стали усиленно заниматься химией бороводородов и определением перспектив расширения минерально-сырьевой базы борной промышленности, был интерес к этим веществам, проявленный военными ведомствами, в связи с использованием нитридов и карбидов бора в качестве поглотителей нейтронов в ядерных реакторах, а также для производства полупроводниковых материалов и тугоплавких сверхтвердых сплавов. Кроме того, боропродукты являются основой химической (производство специальных сортов стекла, стекловолокна, эмалей, глазури, керамики, абразивных материалов), и других, жизненно важных для человека, отраслей промышленности.

Основное промышленное значение в Российской Федерации имеет Дальнегорское (Приморье) боросиликатное месторождение скарнового типа.

По объемам добычи бора Россия находится на третьем месте после Турции и США.

Изучению борных месторождений посвящены работы многих известных ученых и геологов-производственников. Большой вклад в изучение месторождений бора, способствовавший созданию и развитию его сырьевой базы, внесен В.А.Жариковым, А.А.Маракушевым, Л.И.Шабыниным, Н.Н.Перцевым, А.Е.Лисицыным, И.Я.Некрасовым, Л.Д.Куршаковой, С.В.Малинко, С.М.Александровым и многими другими. В результате были выделены две рудоносные скарновые формации: известково-скарновая (связанная с известняками) и магнезиально-скарновая (связанная с доломитами). С первой связана борная, а со второй - преимущественно железо-борная рудные формации.

Представления об источнике бора в скарнах базируются на исследованиях многих ученых, результаты которых можно сгруппировать следующим образом (Пузанов, 1974). Точка зрения, изложенная в работах В.И. Смирнова (1969), Д.С. Коржинского (1945), Л.И.Шабынина (1967) и др., базируется на отнесении железорудных борсодержащих месторождений к скарновым контактово-метасоматическим образованиям, источником рудного вещества в которых служила магма. Л.В.Пустовалов, Д.П.Сердюченко (1963) и др. на основании изучения алданских и других железорудных борсодержащих месторождений пришли к выводу, что рудные тела этих месторождений образовались в результате регионального метаморфизма богатых железом и бором осадков, а позднее метасоматические процессы лишь частично обусловили местное перемещение и регенерацию железа и бора. Н.Г. Судовиков (1960), развивая представление о мобилизации и выносе рудного вещества в процессе гранитизации из глубинных зон ультраметаморфизма, связывает эти месторождения с гидротермально-метасоматическими процессами в верхних горизонтах земной коры. Принципиально близкими с метаморфизованными регенерированными могут быть месторождения, образованные из рассеянного в породах рудного вещества и, как отмечает В.И. Смирнов (1957), многие авторы не учитывают такой возможности.

Условия образования борного оруденения Дальнегорского месторождения в разные периоды изучения интерпретировались неодинаково. Современные представления о генезисе руд рассматриваются в рамках двух концепций. Большинство исследователей (И.Н. Говоров, Н.А. Носенко, С.В. Малинко, В.В. Раткин) относят месторождение к числу мантийных, что, по их мнению, обусловило крупные масштабы оруденения и высокие концентрации бора. В последние годы другими исследователями (В.А. Баскина, Э.Л. Школьник) разрабатывается концепция о первоначально осадочной природе бора.

За многолетнюю историю изучения Дальнегорского месторождения опубликовано большое количество работ, авторы которых изучали геологию, минералогию, петрографию, геохимию, структурно-геологические условия образования месторождения. Анализ публикаций, посвященных исследованиям физико-химических условий образования минеральных ассоциаций боросиликатного оруденения, показывает, что работы по

термометрии не многочисленны, большинство их - фрагментарны и отрывочны.

Геология Дальнегорского боросиликатного месторождения

Дальнегорское скарновое боросиликатное месторождение расположено в центральной части одноименного рудного района. Месторождение приурочено к крупной, вытянутой в северо-восточном направлении на 3.5 км олистоплаке триасовых известняков (рис. 1), которая представляет собой включение в раннемеловой аккреционной призме (Голозубов, 2006; Геодинамика..., 2006). Триасовые известняки рассматриваются как фрагменты гайотов океана (Ханчук и др., 1989). Мощность олистоплаки превышает 600 м (Юшманов и др., 2004). Линзовидный скарново-рудный массив имеет в целом сложное внутреннее строение, обусловленное наличием блоков незамещенных пород, тектонических нарушений, даек диабазовых порфириров. Под скарновой залежью на глубине 1100-1400 м скважинами выявлены биотит-роговообманковые гранитоиды дальнегорского комплекса. Геденбергитовые, гранатовые, волластонитовые и другие скарны развиты по известнякам и алюмосиликатным породам и преимущественно сосредоточены в надинтрузивной зоне этого гранитоидного массива.

Боросиликатные скарны сформировались в два этапа. Зона гроссуляр-волластонитовых скарнов сформировалась, заместив часть олистолита триасовых известняков, на тонкослоистых почковидных агрегатах которых отлагались данбурит с подчиненным датолитом. Выше зоны скарнирования в том же теле известняков формировались протяженные карстовые полости (Лейер и др., 1997; Валуй и др., 1997; Симаненко и др., 2008), в которых образовались крупнокристаллические данбуриты, размером от 1-2 до 20-25 см в поперечнике. На втором этапе формировались андрадит-геденбергитовые скарны, связанные со становлением гранитоидов палеогенового возраста и с внедрением базальтовой магмы. Данбурит полностью замещается гранатом, геденбергитом, ортоклазом, датолитом, кварцем, кальцитом и аксинитом. Далее происходят многократные внедрения основных даек, с чем связано, по-видимому, присутствие в скарнах скопления сульфидных руд – преимущественно сфалерита с мелкими включениями галенита.

Магматические образования боросиликатного месторождения развиты широко и представлены интрузивными фациями дальнегорского и сихалинского вулcano-плутонических комплексов (Говоров, 1976; Носенко, 1996; Валуй и др., 1997). Наиболее часто они встречаются в центральной части месторождения, реже на флангах. При этом установлены в различных породах (известняках, переслаивающихся песчаниках и алевролитах, скарнах) и на разных уровнях глубинности. Для центральной части месторождения и его скарново-рудного массива характерной чертой является широкая распространенность даек и лакколитов, сложенных породами щелочно-калийевой серии (Говоров, 1976;

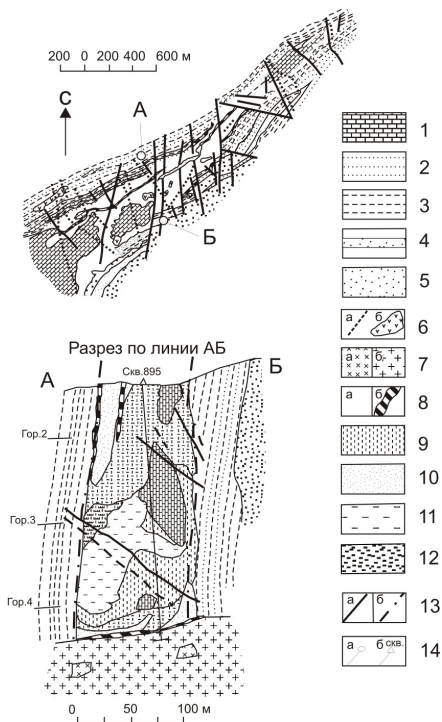


Рис. 1. Схема геологического строения Дальнегорского боросиликатного месторождения по В.М.Щербинину и Н.А.Носенко с дополнениями автора.

1 – известняки триаса, слагающие олистоплаку и олистолиты; 2 – 4 терригенные нижнемеловые породы матрикса: 2 – песчаники, 3 – алевролиты, 4 – полимиктовые брекчии; 5 – олистоплаки триасово-юрских кремнистых пород; 6 – дайки (а) и интрузивы (б) габбро-диабазовых и диабазовых порфиритов и др.; 7 – диориты, кварцевые диориты, гранодиориты первой (а) и граниты второй (б) фазы Дальнегорского интрузива; 8 – скарны: по карбонатным (а) и алюмосиликатным (б) породам; 9 – пироксен; 10 – гранат; 11 – волластонит; 12 – датолит; 13 – тектонические нарушения (а), границы метасоматических зон (б); 14 – линия разреза (а) и скважины (б).

Носенко, 1986). Последние приурочены к узлам пересечения разнонаправленных крутопадающих нарушений со сближенными горизонтальными трещинами отрыва, создающими структурные ловушки для магматических расплавов. Возраст пород от 72 до 35.6 млн. лет.

Дальнегорский вулканоплутонический комплекс (Валуй и др., 1997; Геодинамика..., 2006), помимо магматических пород основного состава, представлен гранитоидным интрузивом, который не имеет выхода на поверхность.

ОБОСНОВАНИЕ ЗАЩИЩАЕМЫХ ПОЛОЖЕНИЙ

Первое защищаемое положение. Эоценовый гранитоидный интрузив боросиликатного месторождения являлся источником тепловой энергии для образования скарнов. Оценка рудогенерирующей способности гранитной магмы (не более 3.5 % H₂O), свидетельствует о том, что интрузив не являлся источником бора при формировании месторождения. Р-Т параметры образования первичных расплавов, родоначальных для гранитоидов Дальнегорского массива, составляют 800-850°C и 65-90 МПа. Свойства первичных расплавов и

петрохимические признаки гранитоидов свидетельствуют о формировании интрузива в обстановке, типичной для образований зон скольжения литосферных плит.

Гранитоидные породы на месторождении занимают небольшую площадь, располагаются под скарнами на глубине 1100-1400 м, не выходят на поверхность и вскрыты только скважинами. Возраст гранитоидов оценивается, по данным многочисленных исследований (Носенко, 1986; Хетчиков и др., 1991; Раткин и др., 1993; Валуй и др., 1997; Лейер и др., 1997), периодом 40-65 млн. лет. По данным нашего К-Аг определения гранитоиды сформировались в эоцене и имеют возраст 51 ± 1 млн. лет.

По гранитам, как в эндоконтакте, так и на значительной глубине широко развиты скарны гранат-пироксенового состава (Носенко, 1996). В кровле гранитного интрузива присутствуют ксенолиты известняков, полностью замещенных скарнами волластонитового, кальцит-пироксенового и кальцит-кварц-пироксен-гранатового состава. Внутреннее строение интрузива осложнено присутствием даек диабазовых порфиритов, развитием крутопадающих зон трещиноватости и отдельных трещин как доскарнового, так и постминерализационного характера.

За основу классификации гранитоидов района принят состав пород, в котором важное значение имеют соотношения калиево-натриевых минералов. Некоторая неоднородность содержания главных породообразующих минералов в составе отдельных типов пород связана с их резкой порфировидностью (Валуй и др., 1997; Валуй, 2004), с различным положением по глубине массива или близостью к его контактам. На месторождении выделяют следующие разновидности гранитов по особенностям состава и структуры. Адамеллиты, породы гипидиоморфно-зернистой структуры, содержат 20-25 % плагиоклаза и 14-16 % кварца, в меньшем количестве – калинатровый полевой шпат, амфибол и биотит. Аплитовидные и гранофировые граниты аплитовой, гранофировой и гранитной структуры содержат больше кварца и калинатрового полевого шпата, также плагиоклаз, буро-зеленую роговую обманку и биотит. Гранит-порфиры аплитовой структуры содержат примерно в том же количестве кварц, меньше плагиоклаза, а содержание калинатрового полевого шпата больше на 10-15%, из темноцветных минералов присутствует только роговая обманка.

По петрохимическим особенностям: по высоким показателям глиноземистости и кремнекислотности гранитоиды можно отнести, по классификации Л.В. Таусона, к нормальным кислым интрузивам высококалиевой известково-щелочной серии (Интерпретация..., 2001). Кроме того, гранитоиды имеют высокие содержания K_2O (до 5.07 мас.%), Na_2O (до 3.97 мас.%) и низкие Rb (до 148 г/т), что придает им сходство со щелочными гранитами. Содержание бора в граните установлено в количестве до 25 г/т.

Ранее считалось, что гранитоиды, существенно обогащенные рудным элементом, месторождение которого генетически связаны с данной интрузией, являются источником рудного вещества. При решении вопросов о потенциальной рудоносности гранитоидов установлено (Ляхович, 1972;

Таусон, 1976), что среднее содержание элемента в породе не отражает формы его нахождения (рассеянной или концентрированной). Исследования геохимии рудных и редких элементов в изверженных горных породах различных регионов (Ляхович, 1972; Таусон, 1976) показали, что валовое содержание элемента в породе не может быть использовано в качестве достоверного индикатора рудоносности. Во многих случаях содержания этих элементов в рудоносных гранитоидах близки к кларковым, а иногда и более низкие. Средние содержания элементов в породообразующих минералах из гранитоидов различных регионов позволили объективно оценить степень концентрации каждого элемента в соответствующем минерале-индикаторе (Ляхович, 1972). Эти данные являются важными геохимическими критериями, позволяющими судить о рудогенерирующей способности.

Для бороносных интрузивов отмечается повышенное содержание бора в плагиоклазе. В частности, специализация девонских интрузий Красноярского края в отношении бора выражается как в постоянной бороносности генетически связанных с этими интрузиями контактово-метасоматических образований (Ляхович, 1972), так и в повышенном (44 г/т) содержании бора в плагиоклазе. Если калиевые полевые шпаты характеризуются крайне низкими содержаниями рудных элементов, то массив может считаться бесперспективным в отношении обнаружения связи с ним рудопроявлений. Роговые обманки бороносных гранитоидов обладают высоким содержанием бора по сравнению со средним содержанием в породе и являются минералами концентраторами этого элемента.

В породообразующих минералах дальнегорских гранитоидов изучен характер распределения рудного элемента, где отмечаются низкие содержания бора в роговой обманке (8.14 ppm), в калиевом полевоом шпате (9.4 ppm) и в плагиоклазе (3.89 ppm), что может свидетельствовать об отсутствии генетической связи массива с месторождением.

Проведенные геохимические исследования гранитов Дальнегорского массива позволили получить материалы, которые не только дают представление о закономерностях распределения рудных и редких микроэлементов, но и позволяют изучить особенности распределения редкоземельных элементов (РЗЭ).

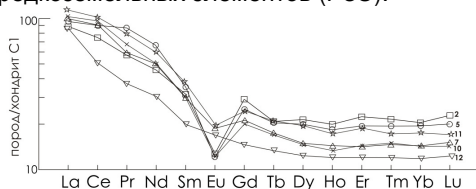


Рис. 2. Распределение РЗЭ в гранитах Дальнегорского массива, нормировано по хондриту (Sun et al., 1989).

Выявление содержания редкоземельных элементов как инструмента формационного анализа магматических горных пород в настоящее время тесно переплетается с расшифровкой геодинамических обстановок их формирования. На рисунке 2 видно, что по характеру распределения Eu

гранитоиды разбиваются на две группы: первая группа отличается пониженными содержаниями европия (интервал 1110, 1160 и 1166 м), вторая — более высокими (интервал 1171, 1202 и 1325 м). Однако, согласно

современным представлениям (Мишин, 2010), величина европиевого минимума практически не зависит от глубины кристаллизации пород и их щелочности. Содержание европия относительно других РЗЭ обусловлено окислительно-восстановительными условиями образования магматических пород (Мишин, 2010).

Отрицательная европиевая аномалия в распределении РЗЭ Дальнегорского массива свидетельствует о принадлежности гранитоидов к ильменитовой серии. Присутствие акцессорного минерала – ильменита, а также окисленность железа ($Fe_2O_3/(Fe_2O_3+FeO)=0.2-0.57$) подтверждают принадлежность гранитоидов к ильменитовой серии, породы которой кристаллизуются в восстановительной обстановке. По данным петрофизических исследований (Раткин и др., 1997) гранитоиды тыловой зоны Восточно-Сихотэ-Алинского пояса, куда попадает Дальнегорский массив гранитов, по уровню магнитной восприимчивости соответствуют породам промежуточной магнетит-ильменитовой серии, магнитная восприимчивость которых варьирует около 300 ед. SI.

Существуют методы, позволяющие типизировать гранитоиды внутриплитных обстановок и гранитоиды компрессионных режимов. Анализ РЗЭ показывает (Великославский, 2003), что внутриплитные, субдукционные и коллизионные гранитоиды статистически значимо различаются между собой по содержанию многих элементов. Наиболее значимые отличия выявляются для гранитоидов внутриплитных и субдукционных обстановок, в то время как коллизионные граниты характеризуются промежуточным составом. Породы с умеренным или дифференцированным распределением РЗЭ с незначительно проявленной отрицательной Eu аномалией (рис. 3) свойственны более всего конвергентным границам плит и формируются в пределах активных континентальных окраин, развитых и зрелых островных дуг (Мишн и др., 1996, Великолавский, 2003). На дискриминантной геохимической диаграмме Хариса (рис. 4) фигуративные точки Дальнегорских эоценовых гранитов попадают в поля вулканических дуг, соответствующие современным геодинамическим обстановкам островодужного (субдукционного) типа, и частично занимают переходное положение между полями внутриплитных гранитов и гранитов вулканических дуг.

Магматизм, связанный с режимом скольжения литосферных плит, (Ханчук и др., 1997; Ханчук, 2006; Ханчук, 2010), отличается разнообразием породных комплексов, общей чертой которых является смешение внутриплитных, субдукционных и океанических геохимических признаков, что является результатом участия астеносферного диапира, надсубдукционного клина и слэба в процессе магнообразования. В результате синдвиговых деформаций и трансляций структурные элементы переходной зоны (аккреционные призмы, островные дуги, турбидитовые бассейны), после субдукции зоны спрединга, были прижаты к окраине континента с образованием новой континентальной литосферы, становление которой сопровождалось внедрением гранитоидов ильменитовой серии (Ханчук, 2010).

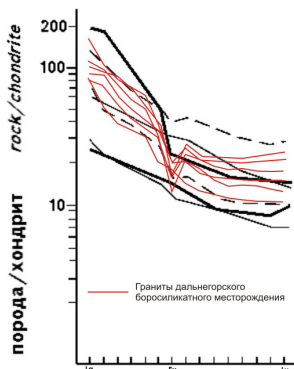


Рис. 3. Типы распределений РЗЭ (пределы содержаний) в изверженных породах среднего и кислого состава активных континентальных окраин (М.В. Минц и др., 1996).

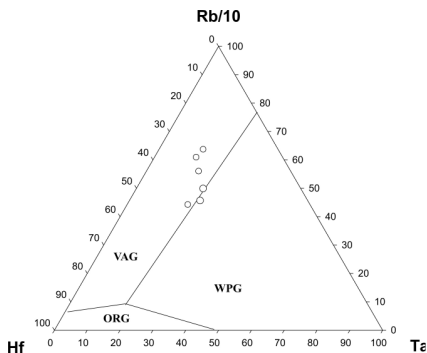


Рис. 4. Дискриминантная диаграмма Hf-Rb/10-Tax3 для гранитов Дальнегорского массива (Harris et al., 1986). VAG – поле гранитов вулканических дуг; WPG – внутриплитные граниты; ORG – граниты океанических хребтов.

Итак, проведенные нами исследования показали, что гранитоиды Дальнегорского боросиликатного месторождения являются гранитоидами эоценового возраста, что связывает их с этапом скольжения литосферных плит после позднемиеловой субдукции (Ханчук и др., 1997; Геодинамика..., 2006). Под континентальной окраиной в зоне скольжения океанической плиты вдоль континента формировались системы слэб-виндоу (маловодные), обусловившие специфику палеоген-неогенового магматизма Восточно-Сихотэ-Алинского пояса. Положение фигуративных точек эоценовых гранитоидов Дальнегорского боросиликатного месторождения на классификационных диаграммах, а также распределение трендов РЗЭ свидетельствуют, что граниты Дальнегорского месторождения являются своеобразными гранитоидами «смешанного» типа, обладающими геохимическими признаками внутриплитных, субдукционных, коллизионных гранитоидов.

Условия кристаллизации гранитного интрузива определены методами термобарогеохимии индивидуальных включений, с учетом рекомендаций, изложенных в работах Н.П.Ермакова (1979), В.П.Чупина (1982), Э.Реддера (1987), Ф.Г.Рейфа (1982, 1990). Внешний вид наиболее типичных расплавных включений (фото 1) в кварце гранитов свидетельствует о высокой кристалличности твердых фаз, занимающих 50-60 % объема, флюидная фаза обычно обособлена в одном или нескольких пузырьках. В составе расплавных включений среди кристаллических фаз присутствуют высокопреломляющая мусковитоподобная фаза и отложившийся на стенках вакуоли кварц. Большинство включений характеризуется отсутствием жидкой фазы H₂O во флюидной части или весьма незначительным ее содержанием, что установлено визуально-микроскопическим изучением расплавных включений

и контрольными термометрическими исследованиями, в ходе которых не наблюдалась гомогенизация флюидной части в жидкую фазу. Косвенным признаком невысокого водосодержания является также отсутствие сопутствующих флюидных включений.

С целью достижения равновесных условий плавления расплавных включений их нагревание проводилось в замедленном темпе с часовой выдержкой на 573 °С и 650 °С и 1.5-часовой каждые следующие 50°. Общая длительность каждого опыта составляла 10-16 часов для включений размером до 15 мкм. При нагревании включений первые признаки плавления силикатной фазы отмечаются в интервале 500-600 °С, полная гомогенизация включений размером 20-30 мкм наступает при 1000-1100 °С, а включения



Фото 1. Расплавные включения в породообразующем кварце гранитов Дальнегорского боросиликатного месторождения.

размером 5-10 мкм гомогенизируются до 850 °С.

Современными экспериментальными работами установлено, что самые низкие температуры имеют, как правило, наиболее мелкие включения, и эти результаты заслуживают большего доверия. Во-первых, частичная разгерметизация включений в процессе их нагревания в некоторых случаях визуально не фиксируется, а большинство расплавных включений, содержащих высокоплотную флюидную фазу, в ходе нагревания в той или иной мере разгерметизируются. Во-вторых, известно, что мелкие включения сохраняют герметичность при гораздо более высоком внутреннем давлении, чем крупные. По этим причинам за температуру гомогенизации расплавных включений приняты наименьшие значения, полученные в серии опытов. Практически все включения характеризуются невысоким (до 3.5%) водосодержанием.

В эндогенных условиях помимо флюидного давления существуют литостатическое, гидростатическое, стрессовое. Флюидное давление можно пересчитать на литостатическое (Пизнюр, 1986), которое в данном случае на глубине 1.2 км составило 28-30 МПа. Расчетная глубина формирования интрузива 2.5-3.5 км, что соответствует давлению 65-90 МПа.

Анализ гомогенных стекол расплавных включений показал близкие и сопоставимые составы. Средний химический состав (в мас.%): 74.06 SiO₂, 2.80 Na₂O, 4.37 K₂O, 13.13 Al₂O₃, 0.84 FeO, 0.92 CaO. Для большинства включений характерно преобладание K₂O над Na₂O (в среднем отношение K₂O/Na₂O = 1.61). Содержание хлора в расплаве в среднем 0.36 мас.%. Результаты типичны для магматических расплавов кислого состава. Средняя сумма компонентов в расплавных включениях составила 96.39 мас.%. Недостаток суммы вызван наличием группы ОН в данных стеклах, что подтверждается увеличением содержания кислорода при пересчете результата с использованием опции «анализ всех элементов». Вышесказанное подтверждает предположение о содержании воды в наших образцах не более 3.5 мас.%.

Важным критерием потенциальной рудоносности гранитных интрузий считается геохимическая история летучих и, прежде всего, воды. Термометрическими исследованиями расплавных включений установлено низкое водосодержание в момент кристаллизации гранитного массива, таким образом, с точки зрения рудоносности эта интрузия ординарна. Маловодность расплавов также свидетельствует, что по геодинамической обстановке формирования дальнегорские гранитоиды относятся к магматическим образованиям зон скольжения литосферных плит.

По данным анализа включений на ионном зонде установлены низкие содержания таких элементов (в среднем, ppm) как Ba (189), Zr (16), Sr (13), Cr (0.4), Pb (3), Nd (9), V (2). Данные ионного зонда гомогенных стекол вынесены на дискриминантную геохимическую диаграмму Харриса (рис. 5), где составы более явно подчеркивают смешение геохимических признаков.

Твердые фазы в недоплавленных расплавных включениях являются мусковитом и полевыми шпатами (фото 2, табл. 1). Причиной кристаллизации мусковита (Рейф, 1990) во включениях является, видимо, присутствие в расплаве железа и магния, которые оказывают сильный ингибирующий эффект на нуклеацию полевых шпатов и кварца, тогда как слюды зарождаются и растут без каких либо затруднений. По всей видимости, существуют промежуточные типы включений, содержащие и полевые шпаты, и мусковит, которые выделяются из расплава в последовательности кварц→полевой шпат→мусковит (Рейф, 1976).

Породообразующий кварц гранитов содержит многочисленные вторичные газово-жидкие включения, которые различаются по форме, размерам и объему газового пузырька. Среди них установлены включения

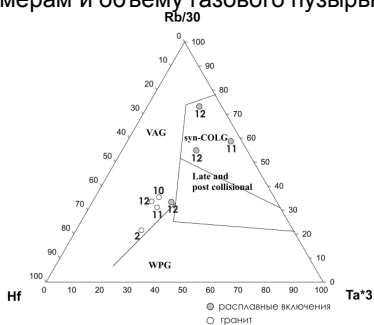


Рис. 5. Дискриминантная диаграмма Hf-Rb/30-Ta*3 для гранитов дальнегорского массива (Harris et al., 1986). VAG – поле гранитов вулканических дуг; Syn-Colg – граниты синколлизонных областей; WPG – внутриплитные граниты; ORG – граниты океанических хребтов.

концентрированных хлоридных растворов с кристалликом галита. Некоторые включения содержат вместе с галитом кубическую анизотропную фазу. В процессе нагревания газовый пузырек растворяется в жидкой фазе при 170-200 °С, температура гомогенизации включений с двумя твердыми фазами составляет 400-430 °С и 230-250 °С – с одной твердой фазой. Присутствующие в вакуолях анизотропные фазы не растворяются при температуре выше 450 °С, после чего включения, как правило, взрываются. Концентрация раствора включений определена в зависимости от температуры растворения твердой

фазы и понижается по мере снижения температуры с 51 до 32% по массе эквивалента NaCl.

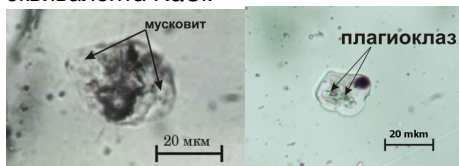


Фото 2. Твердые фазы в расплавных включениях гранитов Дальнегорского боросиликатного месторождения.

В растворе газовой-жидких флюидных включений установлены хлориды магния, кальция, натрия и калия (температура эвтектики -35 до -55°C). Температура плавления последнего кристаллика льда составляла -15.4-21°C, в некоторых случаях достигала -27-28°C, однако кристалл соли

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	Total
мусковит	0.77	0.05	31.78	44.57	9.57	0.39	1.46	89.72
плаггиоклаз	4.58	н.о.	26.05	59.71	2.28	6.34	0.75	100.41
КПШ	0.8	н.о.	17.84	60.02	15.7	н.о.	0.13.	98.5

Таблица 1. Средний химический состав твердых фаз в недоплавленных расплавных включениях в граните Дальнегорского массива.

не выпадал. Концентрация раствора равна 18-23 и более массовым процентам эквивалента NaCl. Известно, что для выпадения дочернего кристалла необходимо, чтобы в жидкой фазе содержалось не менее 26.5 % по массе NaCl. Можно предположить, что действительные количества NaCl во включениях могут быть меньше из-за присутствия в составе катионов кальция или магния, или того и другого элемента. Температура гомогенизации таких включений 250-300°C.

Второе защищаемое положение. Формирование боросиликатных минералов в скарнах является результатом первичного накопления бора в известняках (бораты), его последующей мобилизации и перераспределения в процессе гидротермально-метасоматической деятельности в виде датолита, данбурита и аксинита.

Главное пластообразное рудное тело находится в центральной части месторождения и простирается на 3.6км. Оно приурочено к толще известняков (Носенко, 1996) с разделяющими горизонтами переслаивающихся песчаников и алевролитов. Скарны имеют весьма однообразный состав, сложены преимущественно волластонитом, гранатом и геденбергитом, с наложенным аксинит-данбурит-датолитовым оруденением. Под воздействием гранитной интрузии известняки, песчаники, кремнистые сланцы последовательно превращены в скарны и околоскарновые породы. Общая мощность скарнов и скарнированных пород достигает 540м в центральной части и постепенно уменьшается к флангам. Благоприятным фактором для проявления метасоматоза являлось наличие разломов, разрывов и мелкой

трещиноватости в первичном строении известняков. Метасоматическая зональность выражается в наличии зон диффузионно-биметасоматического типа на контактах гранит-известняк и инфильтрационного на удалении от контакта. Последние распространены в подавляющем большинстве как в интрузиве, так и в известняках, слагая среднюю и верхнюю часть массива.

Контактный диффузионно-биметасоматический тип колонки представлен (от центра массива к периферии) (Vasilenko, 2004): 1) известняками, 2) волластонитовой зоной, 3) пироксеновой зоной с волластонитом, 4) гранат-пироксеновой зоной, 5) гранатовой (гроссуляровой) зоной по гранитам, 6) пироксен-гранатовой зоной по гранитам 7) скарнированными гранитами, 8) гранитами. Инфильтрационный с типами колонок: а) по крутопадающим трещинам к кровле интрузива (сверху вниз): 1) гранатовая зона, 2) пироксен-гранатовая зона, 3) пироксеновая зона; б) по осевой части залежи (снизу вверх): 1) волластонитовая зона, 2) датолит-волластонитовая зона, 3) датолит-пироксеновая зона, 4) гранат-датолитовая зона; в) по периферии скарнового массива: 1) волластонитовая зона, часто с гранатом, 2) пироксеновая зона, 3) гранатовая зона.

Тектонические нарушения и зоны трещиноватости пересекают почти под прямыми углами как тело известняков, так и рудные тела, разделяя их на серию блоков и создавая мозаичный облик залежи с часто встречающимися реликтами пород различной конфигурации в межразломном пространстве. Выделяются скарны по известнякам и по гранитам; скарновые породы по песчаникам, алевролитам и брекчиям, где борная минерализация с разной интенсивностью накладывается на все виды скарнов. Представляется важным отметить, что содержание бора в скарнах по известнякам уменьшается от поверхности на глубину с 1.73 до 0.17 мас.%, содержание бора в скарновых породах по песчаникам – 0.23 мас.%, самое низкое значение наблюдается в скарнах по гранитам и составляет 0.11 мас.%.

Главная рудная залежь (датолитсодержащая) расположена в скарнах, образовавшихся при метасоматическом замещении известняков наиболее крупного из олистолитов. Состав залежи включает датолит, волластонит, пироксен, гранат, кварц и кальцит. На глубоких горизонтах соотношение минералов смещается в сторону резкого возрастания количества волластонита. Наиболее высокие содержания датолита и окиси бора приурочены к верхней части скарнового массива. С глубиной количество датолита постепенно уменьшается вплоть до полного исчезновения.

Проведенный нами обзор опубликованных изотопных определений борных минералов изучаемого месторождения позволил установить, что близкие и сопоставимые данные, приводимые различными авторами, интерпретируются по-разному. По данным В.В.Раткина, Б.Н.Ватсона (Раткин и др., 1993) основным источником бора был магматический очаг, о чем свидетельствуют вариации $\delta^{11}\text{B}$ для датолитов месторождения в пределах - 9.62 ÷ -28.69 ‰. В противоположность этой точке зрения, В.А.Баскина (Баскина и др., 2009) по изотопным составам бора в датолитах ($\delta^{11}\text{B}$ -9 до -31) предполагает, что основная масса бора была извлечена из осадочно-метаморфических толщ мезозойского складчатого фундамента, а перенос и

накопление бора осуществлялись в потоке нагретых подземных вод. Эти данные не могут рассматриваться как безусловное доказательство выдвигаемых предположений, но и полностью не отрицаются, как согласующиеся или не согласующиеся с теми или иными представлениями. Также нами установлено, что в изотопных характеристиках боратов разного генетического типа не зафиксировано никаких устойчивых корреляций ни с типом минерализации, ни с генетическим типом месторождения: в большинстве случаев изотопные значения разных генетических групп накладываются друг на друга или варьируют в пределах одной группы.

По нашим представлениям, следует учитывать влияние магматической деятельности в рудном районе на изотопный состав борных минералов, которое привело к перераспределению бора, химическому изменению первично-осадочных боратов и образованию борных минералов, типичных для эндогенных процессов. В процессе минералообразования Дальнегорского боросиликатного месторождения имело место одновременно фракционирование и изотопное облегчение, обусловленное магматическим проявлением и понижением температуры среды минералообразования.

Содержание бора в волластонит-геденбергит-датолитовом скарне, установленное количественным спектральным анализом, превышает 1000 г/т. Содержание РЗЭ в скарнах составляет 28.10-36.15 г/т (среднее 33.39г/т), при этом 80% содержания РЗЭ приходится на лантан. Отличительной особенностью волластонита из полосчатого скарна является пониженное содержание СаО (на 11.5-8.8%) и незначительно пониженное содержание кремнезема (на 2.57-0.98%). В составе волластонита присутствует $FeO_{общ}$ до 7.04%, установлен MnO в количестве до 5.3%. Недостаток катионов кальция компенсируется вхождением в структуру минерала катионов железа и марганца, что позволяет рассматривать его как ферроманганволластонит. В геденбергите содержания SiO_2 и СаО близки к теоретическому, однако наблюдается пониженное содержание $FeO_{общ}$ (на 9.9-8.2%) и повышенные окиси магния (3.12-4.2%). В датолите отличительной особенностью является присутствие Fe_2O_3 до 0.79%.

В этом же скарне изучены спектры распределения лантаноидов в минералах ритмично-чередующихся полосок. Поведение РЗЭ в гидротермально-метасоматической системе определяется величиной рН (Сазонов и др., 2009). По данным парагенетического и экспериментального исследований (Куршакова, 1976) в первую скарновую стадию минерализации отлагается волластонит при взаимодействии бедных железом растворов повышенной щелочности на известняк, с падением щелочности, вслед за волластонитом отлагается геденбергит. В боросиликатную стадию минерализации датолит формируется на месте волластонита и геденбергита. Процесс выщелачивания скарнов не выражен, кальций и кремнезем не были вынесены (Куршакова, 1976), таким образом, кислотная стадия послемагматического процесса проявилась слабо.

Таким образом, данные, полученные при изучении поведения РЗЭ в минералах скарнов (рис.6) вполне согласуются с результатами теоретического и экспериментального исследований (Куршакова, 1976). Геденбергит и

волластонит образуются в условиях повышенной щелочности, о чем свидетельствуют положительные Eu пики и незначительные содержания всех РЗЭ. Накопление легких элементов и вынос тяжелых в спектрах распределения РЗЭ в датолите соответствует менее щелочной среде.

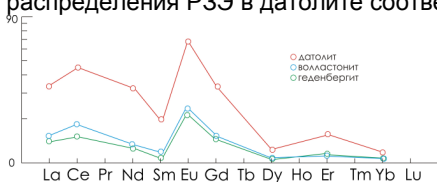


Рис. 6. Содержания редкоземельных элементов в минералах волластонит-геденбергит-датолитового скарна, нормировано по хондриту (Sun et al., 1989).

В скарнах широко развиты мелкие интрузивные тела среднего и основного составов, представленные линейными дайками и мелкими лакколитами сихалинского комплекса (Говоров, 1977). В них отмечается устойчивое преобладание калия над натрием и резкий дефицит микроэлементов сидерофильной, халькофильной

и литофильной групп. По мнению И.Н.Говорова, эти породы следует рассматривать как дифференциаты щелочно-базальтового очага с ювенильным привнесом воды, калия, летучих соединений бора. Эти образования, не встреченные за пределами месторождения, В.А.Баскиной (Баскина и др., 2009) рассматриваются как единый специфический комплекс высококалиевых латитов, которые предшествуют отложению датолитового оруденения. По геологическим, минералогическим и изотопно-геохимическим характеристикам авторами (Баскина и др., 2009; Баскина и др., 2011) доказано, что дайки не являются источником бора. По их мнению, дайки внедрялись в зоне воздействия флюидного канала и служили проводниками рудоносных флюидов.

Исследование даек, разделяющих два этапа скарнирования, позволили установить высокие концентрации K_2O (до 10%) при низких содержаниях Na_2O (до 0.61), кроме того, в них обнаружены на порядок более высокие содержания бария (до 2660 г/т) и рубидия (до 345 г/т) по сравнению с пострудными дайками. Это позволило отнести дайки скарнового этапа к высококалиевым латитам. Содержания бора в высококалиевых латитах достигают 150 г/т, что обусловлено примесью датолитовой минерализации, которая была установлена (Баскина и др., 2009) в их телах.

Формирование крупнейших мировых неоген-четвертичных бор-литиеносных провинций (Романюк и др., 2010) в пространстве и по времени совпадает с проявлением высококалиевого магматизма. В работе (Романюк и др., 2010), суммирующей все петрологические и изотопные исследования, авторы пришли к выводу, что для выплавления высококалиевых магм критичным является наличие в минеральном составе мантийного источника флогопита, который формируется при дегидратации биотита, серпентина, хлоритов и фенгита, минералов, по всем оценкам, одновременно являющихся главными минералами-носителями бора. Таким образом, флогопит может концентрировать одновременно калий, как главный катион на позиции щелочного металла, так и бор, легко входящий в слюды в тетраэдрическую позицию на место, главным образом, алюминия. Однако, флогопит, оливин,

керсутит и акцессорные минералы, характерные для пород калиевой щелочной серии, в латитах Дальнегорского боросиликатного месторождения отсутствуют (Баскина и др., 2009; Дубинина и др., 2011). Анализ пороодообразующих минералов даек на содержание в них бора показал, что ни олигоклаз, ни ортоклаз не накапливают бор и не являются концентраторами этого элемента, тем не менее, в дайке, разделяющей два этапа скарнирования, наблюдается повышенное содержание бора. Этот факт обусловлен наличием собственных минералов бора в составе породы, которые кристаллизовались либо в процессе внедрения магм в борсодержащие породы, либо после, поскольку тела латитов несут признаки скарнирования.

Анализ опубликованной литературы (Баскина и др., 2009; Баскина и др., 2011), а также собственные геологические наблюдения и исследования позволяют нам сделать вывод о том, что дайки месторождения не могут рассматриваться как источник бора.

Средне-верхнетриасовые известняки района не содержат бор в значимых количествах, но представляют собой «шапки» более древних, чем в океане, палеозойских и мезозойских гайотов (Ханчук и др., 1989). Результаты изучения изотопного состава кислорода и углерода известняков, не претерпевших изменений, изложены в работах (Малинко и др., 1994; Школьник и др., 2003; Садыков, 2010) и соответствуют морским карбонатам. По мнению автора, борсодержащие залежи возникли среди осадков мелководной, периодически пересыхающей лагуны, где источником бора могли служить: морская вода, относительно обогащенные бором поверхностные и подземные воды или разгружающиеся на дне лагуны гидротермы. А известняки, по которым образовались скарны с борными рудами, представляют собой лишь незначительный фрагмент лагуны, оставшийся на поверхности в зоне субдукции океанической плиты под континент. Более тонкая и глубоко погруженная океаническая плита, сталкиваясь с континентальной, ломалась и пододвигалась под нее, унося в глубины часть известняков, содержащих бор. Кроме того, в условиях интенсивного метаморфизма и скарнирования вероятность обнаружения известняков с прослоями боратов ничтожно мала.

Исходя из этого, можно предположить, что образование борной минерализации связано с диагенезом борсодержащих осадков морских бассейнов, отлагавшихся на стадиях галогенеза. В частности, крупные месторождения бора Китая до недавнего времени рассматривались как результат формирования магнезиально-скарновых систем (Поиски..., 1983; Лисцин и др., 1998). Последние исследования (Peng et al., 2002; Романюк и др., 2010) литофациальных особенностей рудовмещающих толщ, структурных особенностей локализации рудных тел и изотопия бора рудных минералов позволили обосновать исходную седиментогенную природу борных месторождения Китая, возникших в лимнических бассейнах вулканогенно-активной области. Главными минералами руд этих объектов являются ссайсбелит, суанит и людвигит, которые в первичных рудах молодых аналогов

вулканогенно-осадочных типов отсутствуют, что специалисты (Романюк и др., 2010) обосновывают метаморфизмом древних месторождений.

Гранитоидная интрузия и дайки изучаемого месторождения, неоднократно внедрявшиеся в породы фундамента, обеспечили длительный прогрев вмещающих пород и создали благоприятные температурные условия для метасоматоза. Воздействию флюидов подвергались преимущественно известняки, что приводит к предположению о том, что они являются источником подавляющей части бора, в форме кальциевых боратов, например группы иньюита, которые при метасоматозе могли перекристаллизоваться в кальциевые боросиликаты. В силу того, что кальциевым боратам свойственны довольно узкие температурные границы (от 0°C до 175°C) стабильного существования, обусловленные сравнительно легкой отдачей кристаллизационной воды с повышением температуры, а также в силу интенсивной пористости скарнов и вмещающих их пород первичные минералы бора были полностью разрушены. Разложение солей бора и переход бора в растворимые формы происходил под влиянием флюида, отделившегося при активизации магматических процессов, и дальнейшим переносом и осаждением бора в виде боросиликатов в скарнах.

Третье защищаемое положение. Борные минералы месторождения образовались в температурном интервале 450-180°C и давлении 50-10 МПа из хлоридных растворов слабой щелочности, при низкой концентрации CO₂. Максимальные значения концентрации раствора достигали 26 мас.% экв. NaCl и понижались до 1.4 мас.% экв. NaCl по мере снижения температуры.

Результаты термометрических опытов, полученные по флюидным включениям из минералов боросиликатной стадии, с учетом данных, опубликованных ранее, позволяют судить о температуре и химизме рудообразующих растворов, их эволюции от ранних к поздним минеральным ассоциациям.

Наблюдения в полированных пластинах под микроскопом показывают, что во всех борных минералах, как из открытых полостей, так и датолита из образцов, отобранных на разных горизонтах, в преобладающем большинстве встречаются только газовой-жидкие включения, указывающие на гидротермальный характер минералообразования при низких и средних концентрациях солей. При этом флюидные включения в минералах разных ассоциаций различаются по форме, соотношению фаз и, изредка, по содержанию твердых фаз. Так, если первичные включения в датолите не содержат твердых фаз в вакуолях, то особенностью некоторых включений в данбурите и аксините является их наличие. В газовой-жидких включениях аксинита иногда встречаются прямоугольные изотропные фазы, по оптическим характеристикам предположительно галит. А в некоторых включениях данбурита обнаружены твердые фазы сферолитовой формы (фото 3), которые принадлежат, по данным спектроскопии комбинационного рассеяния, к тальк-пирофиллиту. Также обнаружены неидентифицированные

твердые фазы кубической формы. Фазовые соотношения (газ-жидкость-твердые фазы) в вакуолях непостоянны: твердые фазы встречаются в 10 % случаев, и, вероятнее всего, являются минералами-спутниками. Установленные минеральные включения в аксините представлены эпидотом, сфеном, биотитоподобной слюдой, хлорит-тюрингитом, гранатом (гроссуляр-андрадитого ряда), а в пластинах датолита — ортоклазом (фото 4).

Для получения характеристики состава минералообразующих растворов при формировании промышленного боросиликатного оруденения изучены газо-жидкие включения в боросиликатах месторождения. Из всей совокупности образцов были выделены несколько однородных групп, каждая из которых может быть охарактеризована наиболее представительными включениями для всестороннего термометрического изучения. Для термо- и

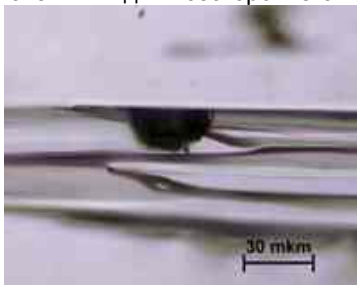


Фото 3. Тальк-пирофиллит во включении данбурита Дальнегорского боросиликатного месторождения.

криометрических опытов отбирались наиболее типичные ФВ размером не более 30-50 микрон.

По данным криометрических исследований, состав растворов, законсервированных во включениях минералов открытых полостей, сравнительно однообразен. В большинстве случаев они содержат хлориды кальция, натрия, калия и магния. В пределах одного кристалла включения содержат близкие или одинаковые по составу солевые системы, в то же время наблюдаются

различия в составе включений для одних и тех же минералов, образованных, возможно, в разных условиях. Например, в кристаллах данбурита, где встречаются минералы-спутники тальк-пирофиллита, газо-жидкие включения содержат только хлориды магния и воду, а во включениях данбурита, содержащих хлориды кальция и натрия, эти минералы отсутствуют. Датолит, кристаллизующийся в парагенезисе с ортоклазом, в составе растворов в катионной части содержит калий. Аналогичная ситуация

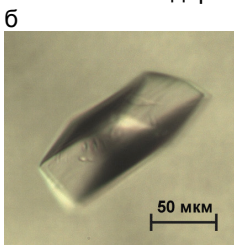
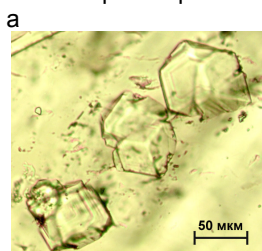


Фото 4. Минеральное включение граната в аксините (а) и ортоклаза в датолите (б) Дальнегорского боросиликатного месторождения.

проявлена в отношении аксинита, кристаллизующегося совместно с такими кальциевыми минералами, как эпидот и гранат, в составе солевой системы которого в преобладающем большинстве фиксируются катионы кальция.

Гомогенизация включений в боросиликатах происходит по первому типу и в довольно широком температурном интервале. Наиболее высокие температуры гомогенизации включений характерны для аксинита и составляют 300-400 °С. Температуры гомогенизации включений данбурита — 250-370 °С. Самые низкие значения температур гомогенизации свойственны датолитам из открытых полостей 130-200 °С.

Поскольку датолит — основной, наиболее важный и распространенный боросиликат, были изучены образцы датолита из скважины 875 (коллекция Н.А.Носенко) на глубину 859.2 м, где в скарновой залежи он слагает практически мономинеральные зоны и полосы, чередующиеся с зонами и полосами геденбергита, реже волластонита и андрадита. На основании изученных образцов датолита были получены данные о составе, концентрациях растворов и температурах при формировании минеральных ассоциаций с датолитом на глубину (табл. 2).

Результаты исследования индивидуальных первичных включений датолита показали, что состав растворов, формировавших датолитовое оруденение в скарновой залежи, изменялся во времени и пространстве. Первичные включения в пределах всей датолитовой зоны содержат хлориды кальция, магния и натрия, в ассоциации с геденбергитом в составе солевой системы также присутствуют хлориды железа, а в ассоциации с кварцем и кальцитом в растворе установлены карбонаты натрия и калия. Эти включения гомогенизируются в жидкость при температурах 260-340 °С. Концентрация растворов колеблется незначительно и падает только в период консервации вторичных включений, где также происходят изменения в составе солевой системы, которые обусловлены отсутствием хлоридов кальция.

Глубина в метрах	Температура, °С			С _{солей} , масс.% экв. NaCl	d, г/см ³
	гомогенизации	эвтектики	плавления льда		
36,7	300-320	-38 ÷ -33	-12.7 ÷ -6	10.62-9.21	0.81
120,8	270-330	-55 ÷ -52 -35.5	-11.5 ÷ -10.5	15.47-14.46	0.87
197,3	290-315	-55 ÷ -49 -35 ÷ -33	-8.2 ÷ -6 -6 ÷ -4.9	11.93-9.21 9.21-7.73	0.82
247,8	280-310	-39 ÷ -33	-3.7 ÷ -2.5	6.01-4.18	0.77
595	260-300	-56 ÷ -53	-9.7 ÷ -9.1	13.62-12.96	0.88
702,5	280-315	-65 ÷ -49	-9.1 ÷ -8.6	12.96-12.39	0.85
782,0	270-300	-60 ÷ -52 -35.5 ÷ -37	-10.4 ÷ -6.5	14.36-9.86	0.82
859,2	260-310	-52 ÷ -42	-1.9 ÷ -1.6	2.74-3.23	0.74

Таблица 2. Результаты исследования флюидных включений в датолите Дальнегорского боросиликатного месторождения.

Задача определения концентраций бора всегда была и остается актуальной и труднорешаемой. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния позволяет определять ортоборную кислоту во включениях (Перетяжко и др., 2000; Рейф и др., 2001). Методом криометрии задача определения концентрации бора в растворах однозначно решается пока

только в бинарной системе $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и в некоторых тройных водно-солевых системах, для которых имеются экспериментальные данные. Ортоборная кислота - одна из самых слабых кислот, и в щелочных условиях молекула борной кислоты гидратирует с образованием тетрабората-иона. Минералы скарнов месторождения образуются в щелочных условиях, о чем свидетельствуют данные, полученные при изучении поведения РЗЭ, которые согласуются с результатами теоретического и экспериментального исследований Л.Д. Куршаковой (Куршакова, 1976).

Методами экспериментального моделирования известковых скарнов (Зарайский, 2007) установлено, что в условиях воздействия щелочных растворов, не содержащих хлора, по известняку интенсивно развивается волластонит. Хлориды установлены в большинстве включений боросиликатов и указывают на участие близнейтральных хлоридных растворов в скарнообразовании и формировании боросиликатов, что находит свое подтверждение в работе (Зарайский, 2007). В работе (Носенко, 1986; 1996) установлены слабощелочные условия (pH 8.3-7.3) для боросиликатов первой стадии образования и близнейтральные, слабощелочные (pH 7.2-6.9) условия для боросиликатов второй стадии. Отсюда следует, что сассолин маловероятен во включениях, а бор присутствует во включениях в форме боратов, которые на данный момент не могут быть диагностированы. Лазерно-спектральным микроанализом индивидуальных флюидных включений, по данным (Прокофьев и др., 2003; Рейф, 2009), установлено содержание бора в растворах боросиликатной стадии в количестве 53.8-6.2 г/кг.

Следует особо подчеркнуть, что во включениях всех изученных образцов не установлено присутствие свободной углекислоты, как при положительных, так и при отрицательных температурах, что указывает на относительно низкую концентрацию CO_2 и подтверждается хроматографическими исследованиями (Рейф, 2009), которые выявили наличие CO_2 в количестве 13.8-7.3 г/кг в растворах боросиликатной стадии.

По данным (Кокорин и др., 1987; Лисицын и др., 1978), месторождение формировалось в интервале глубин 1.5-2 км (соответственно, давление составляло 10-50 МПа). Для определения температуры минералообразования необходимо введение поправок на давление. Основываясь на выявленных экспериментально температурах гомогенизации и концентрациях, использовались диаграммы зависимости «поправок на давление» (Реддер, 1987), согласно которым величина поправки составляет 45-55 °С. Среднее значение (50 °С) учитывается при расчете температуры минералообразования в обсуждаемых интервалах и полученных концентрациях раствора эквивалента NaCl.

Таким образом, датолит, кристаллизующийся вместе с основной массой скарновых минералов второго этапа, образуется при температуре 390-310 °С; кристаллизация датолита из открытых полостей, по результатам термометрии, продолжается вплоть до 180 °С. В ассоциации с гранатом, эпидотом и хлоритом, в температурном интервале 450-350 °С, формируется аксинит. Близодновременно с ним, судя по температуре формирования (420-300 °С), возникают скопления данбурита, характерные лишь для

обособленного участка на левом берегу р. Рудной. Концентрация растворов при кристаллизации датолита не превышала 16 мас.% по NaCl-эквиваленту, более высокие концентрации свойственны данбуриту и аксиниту (до 26 и более мас.% экв. NaCl).

Заключение

При взаимодействии гидротермальных растворов с известняками, прогретыми в процессе внедрения интрузивного гранитного тела, образовывались известковые скарны месторождения. В этот процесс могли вовлекаться нагретые в околоинтрузивной зоне метеорные воды. Возрастающее количество метеорной воды в гидротермальном растворе при образовании скарнов фиксируется облегченным изотопным составом кислорода кальцита из скарновой залежи. Сам интрузив, являясь источником тепловой энергии, создавал вокруг себя термоградиентное поле, под влиянием которого происходило закономерное перераспределение рудных компонентов.

Борное оруденение Дальнегорского боросиликатного месторождения генетически не связано с гранитной интрузией и маркирующими центр боросиликатного месторождения дайками. Однако их внедрение явилось положительным фактором в формировании скарнов и отложении борных минералов при ремобилизации бора из лагунных отложений, при поступлении в зону скарнирования гидротерм магматического происхождения, возникших в процессе активизации контрастного магматизма.

Изучение пород месторождения и их особенностей в совокупности с геологическими данными позволяют сделать вывод об условиях и факторах, благоприятных для формирования практически значимого борного оруденения. Таким образом, для формирования крупного скарново-боросиликатного месторождения важное значение имеет вещественно-геохимический фактор – наличие борсодержащих известняков, которые по нашим представлениям, являются источником бора. Внедрение гранитоидов создало условия для образования скарнов и отложения борных минералов. Положительная роль дальнегорских гранитоидов проявилась в растворении первичных боратов, ремобилизации бора и переотложении их в виде боросиликатов, типичных для эндогенных процессов благодаря высоким содержаниям K_2O и Na_2O .

Информация об особенностях проявления геодинамических, металлогенических и палеогеохимических процессов, характеризующих условия функционирования уникальной рудообразующей системы и объясняющих причины концентрированного отложения бора, может дать дополнительные возможности прогнозно-металлогенической оценки рудных районов или переоценки известных месторождений.

Основные результаты работы отражены в следующих публикациях:

1. Карась О.А., Пахомова В.А., Залищак Б.Л., Ушкова М.А., Карманов Н.С. Аксинит Дальнегорского боросиликатного и Южного полиметаллического

месторождений: минеральные ассоциации и физико-химические условия образования // Тихоокеанская геология, Т.25, №6 ноябрь-декабрь 2006. С. 90-97.

2. Карась О.А. Минеральные ассоциации и физико-химические условия формирования борной минерализации Дальнегорского боросиликатного месторождения // Региональная конференция молодых ученых «Современные проблемы геологии, геохимии и геоэкологии Дальнего Востока России» Владивосток, 2006. С. 64-65.

3. Карась О.А. Борная минерализация в скарнах Дальнегорского боросиликатного месторождения // Региональная научно – техническая конференция. Молодёжь и научно – технический прогресс Владивосток, 2006. С 31.

4. Карась О.А., Пахомова В.А., Карабцов А.А., Кононов В.В. Физико-химические условия образования борных минералов Дальнегорского боросиликатного месторождения – термобарогеохимические исследования // XIII международная конференция по термобарогеохимии и IV симпозиума APFIS, Москва, ИНЕГ РАН, 2008. С. 45-48.

5. Карась О.А., Залищак Б.Л., Шабанова Ю.А., Екимова Н.И. Типоморфные особенности борных минералов Дальнегорского боросиликатного месторождения // Годичное собрание РМО "Типоморфные минералы и минеральные ассоциации – индикаторы масштабности природных и техногенных месторождений и качества руд", Екатеринбург, 2008. С. 39-42.

6. Karas O.A., Khanchuk A.I., Pakhomova V.A., Ushkova M.A. Physical and chemical conditions of boron minerals formation in the Dalnegorsky borosilicate deposit // The 6th international conference on borate glasses, crystals and melts. Egret Himeji, Hyogo, Japan, 2008. P. 51.

7. Карась О.А., Пахомова В.А., Кононов В.В., Карабцов А.А., Екимова Н.И. Физико-химические условия образования борных минералов Дальнегорского боросиликатного месторождения // Известия Высших учебных заведений. Геология и разведка, №2 март-апрель 2009. С.24-28.

8. Karas O.A., Pakhomova V. A., Ushkova M. A. Inclusions in Boric Minerals on the Dal'negorsk Deposit // The Journal of the Gemmological Association of Hong Kong, Volume XXX, 2009. P. 37-40.

9. Karas O.A., Pakhomova V.A., Ushkova M.A. Petrological and geochemical aspects of formation of the unique Dalnegorsky borosilicate deposit (Primorsky kray, Russia) // Международная конференция «Крупные магматические провинции Азии, мантийные плюмы и металлогения», Новосибирск, 2009. P. 140-143.

10. Карась О.А., Пахомова В.А., Залищак Б.Л., Лапташ Н.М., Зарубина Н.В. Современные методы исследования борных минералов Дальнегорского боросиликатного месторождения (Приморский край) // Годичное собрание РМО "Онтогения минералов и ее значение для решения геологических прикладных и научных задач (к 100-летию со дня рождения профессора Д.П.Григорьева)", Санкт-Петербург, 2009. С.222-224.

11. Карась О.А., Пахомова В.А., Залищак Б.Л., Лапташ Н.М., Зарубина Н.В., Екимова Н.И. Количественное определение бора в борных

минералах Дальнегорского боросиликатного месторождения для уточнения состава минералообразующих растворов // Физико-химический факторы петро- и рудогенеза: новые рубежи», Москва, 2009. С. 164-166.

12. Куриленко Л.Н., Лаптаж Н.М., Карась О.А., Зарубина Н.В., Пахомова В.А. Новый способ пробоподготовки при определении бора в природных боросиликатах // VII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды, Йошкар-Ола, 2009. С.124.

13. Karas O.A., Pakhomova V. A., Ushkova M.A., Laptash N.M., Zarubina N.V. Axinite of the Dal'negorsky borosilicate deposit (the Primorsky Region, Russia): origin of coloration // The Journal of the Gemmological Association of Hong Kong, 2010. P.56-58

14. Karas O.A., Pakhomova V.A., Ushkova M.A. Formation conditions of the granitic massif in the Dalnegorsky borosilicate deposit according to the thermobarogeochemical data // XIV International Conference on Thermobarogeochemistry TBG XIV, Novosibirsk, Russia, 2010. P.88-89.

15. Карась О.А., Пахомова В.А., Екимова Н.И. Геохимия и условия образования эоценовых гранитов Дальнегорского боросиликатного месторождения // XXIV Всероссийская молодежная конференция «Строение литосферы и геодинамика», Иркутск, 2011. С.103-104.

16. Карась О.А., Пахомова В.А. Датолитовое оруденение Дальнегорского боросиликатного месторождения и физико-химические условия его образования // XXIV Всероссийская молодежная конференция «Строение литосферы и геодинамика», Иркутск, 2011. С.101-102.

17. Карась О.А., Пахомова В.А. Проблема источника рудного вещества при формировании эндогенных минералов бора Дальнегорского боросиликатного месторождения // Минералогия северо-восточной Азии: материалы Всероссийской научно-практической конференции, Улан-Удэ, 2011. С. 68-70