

**РОЛЬ СОЕДИНЕНИЙ БОРА В ФОРМИРОВАНИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОЛОВА  
КАССИТЕРИТ-СИЛИКАТНОЙ ФОРМАЦИИ  
(НА ПРИМЕРЕ КОМСОМОЛЬСКОГО РУДНОГО РАЙОНА)**

*С. С. Зимин*

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток*

В первой части работы рассмотрена роль борогидридов при геологических процессах. Эти соединения поступают из глубинных зон мантии и по ослабленным зонам проникают в очаги гранитоидной магмы в земной коре. При высокой (около 1200 °С) температуре, реагируя с водой расплава, борогидриды разлагаются с образованием  $H_2$  и  $B_2O_3$ . Водород создает в очаге восстановительную обстановку, а выше его, реагируя с кислородом, формирует трубки взрыва.  $B_2O_3$ , оставшийся в расплаве, под влиянием водорода и углерода черносланцевых толщ приводит к образованию боридов, предшествующих оксидам, а также турмалина. Во второй части работы рассмотрены основные черты геологии, металлогении и геохимии юрско-меловых магматических сообществ пород Комсомольского рудного района. Показано, что среди четырех магматических комплексов устойчивая положительная корреляция бора с Zn, Ni, Cu, Pb, Sn имеет место только в породах силинского комплекса гранитоидов. При этом точки среднего состава (по бору и металлу) силинских рудоносных гранитоидов располагаются, как правило, на трендах известных или предполагаемых боридов. Формирование боридов происходило в восстановительной обстановке и до кристаллизации касситерита. Последний образовался после и за счет окисления боридов олова и последующего метаморфизма при новых вспышках магматизма.

**Ключевые слова:** борогидриды, бориды металлов, оксиды, месторождения олова, касситерит-силикатная формация, Хабаровский край.

Проблема формирования месторождений олова различных формаций обсуждалась ранее многократно и весьма основательно. Сведения об их природе за последние 50 лет постоянно пополнялись, а знания совершенствовались благодаря деятельности многих исследователей [1–5, 8, 9, 11–14, 16, 18, 30, 32, 38]. Тем не менее, в этой проблеме остаются вопросы, требующие решения. Следует, в частности, обратить внимание на выяснение роли бора и его соединений в формировании месторождений олова касситерит-силикатной формации, представители которой весьма широко распространены в Сихотэ-Алине и в сопредельных районах [32]. Влияние бора заключается не только в образовании и широком распространении турмалина [10]. Оно гораздо глубже [15, 21, 22, 25, 27, 36] и разностороннее, что и будет рассмотрено ниже на примере борогидридов и боридов разных металлов.

**БОРОГИДРИДЫ, ИХ ТИПЫ И УЧАСТИЕ В  
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

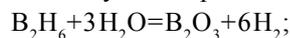
К борогидридам относятся [24, 39] следующие два ряда соединений:

1.  $B_n H_{n+4}$ , к которому принадлежит  $B_2 H_6$  (газ),  $B_5 H_9$ ,  $B_8 H_{12}$ ,  $B_6 H_{10}$  (жидкости),  $B_{10} H_{14}$ ,  $B_{18} H_{22}$  (два изомера, оба твердые), по данным [39].

2. Ряд  $B_n H_{n+6}$ . К нему относятся  $B_4 H_{10}$ ,  $B_5 H_{11}$ ,  $B_6 H_{12}$ ,  $B_9 H_{15}$  и др. (жидкости).

Соединения первого ряда стабильнее борогидридов второго ряда, и это свойство усиливается с увеличением  $n$  [24, 39]. Из них гомологи до  $B_5$  в присутствии кислорода мгновенно возгораются, а выше  $B_6$  – не воспламеняются. Воспламеняющиеся соединения используются иногда как ракетное топливо [39]. Борогидрид  $LiBH_4$  и боронитрид  $Li_3BN_2$  устойчивы на глубине.

Борогидриды играют важную и многоплановую геологическую роль. Поднимаясь с больших глубин мантии с восстановительным режимом, борогидридные газы проникают в земную кору и, в частности, в очаги гранитоидной магмы, где, реагируя с водой гранитного расплава при высокой температуре (700–800 °С), способствуют генерации водорода согласно следующей реакции:

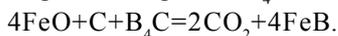


$$-\Delta Z = 99,117 \text{ ккал/моль при } 1200^\circ\text{C. [15].}$$

Водород может создавать в гранитоидном очаге восстановительную обстановку и совместно с бором [7] способствует ликвации расплава и некоторой концентрации в нем восстановленного олова. Взаимодействуя с кислородом выше очага гранитоидов, этот элемент, в зависимости от частоты тектонических подвижек, приводит к образованию трубок «взрыва» на пересечении вертикальных трещин, как это наблюдается на кимберлитовых, золоторудных и оловорудных полях [9, 11, 15, 25, 28]. Бор, оставшийся от разложения борогидридов в гранитном расплаве, в присутствии водорода может послужить основой для генерации боридов типа  $ZnB_{22}$  ( $T_{\text{плавл.}} = 250^\circ\text{C}$ ) и более высокотемпературных, которые могут участвовать в рудообразовании.

#### БОРИДООБРАЗУЮЩАЯ РОЛЬ БОРА И МЕТАЛЛОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

При обычной температуре бор химически инертен, что обусловлено трудностью разрыва связей В-В и определяет его высокую температуру плавления ( $2300^\circ\text{C}$ ) и кипения ( $2550^\circ\text{C}$ ), а также устойчивость к щелочам и кислотам [6, 39]. При повышенных и высоких ( $2000^\circ\text{C}$ ) температурах он реагирует почти со всеми элементами периодической системы, образуя бориды, которые иногда настолько сложны по составу и строению, что объяснить их с позиции обычных представлений о валентности и заряде атома не всегда возможно. Многие из них образуются при более низкой, чем  $2000^\circ\text{C}$ , температуре при восстановлении оксидов металлов смесью углерода и карбида  $B_4C$  по реакции типа



Бор даже среди металлоидов относится [39] к самым необычным элементам периодической системы. Это отчасти связано с тем, что ему свойственен небольшой ( $0,81 \text{ \AA}$ ) ковалентный радиус, что позволяет внедряться в кристаллическую решетку металлов с образованием различных связей В-В и боридов внедрения [35, 39] при отношении  $R_B/R_{\text{ме}} < 0,59$ , согласно Хэгга.

В изолированном состоянии атом бора имеет конфигурацию валентных электронов  $s^2p$ . При образовании боридов он стремится приобрести более устойчивую конфигурацию  $sp^2$  вследствие одноэлектронного  $s$ - $p$  перехода, а затем конфигурацию  $sp^3$ , т.е. является акцептором электронов. Эта его акцепторная способность, по мнению [6, 35], может реализовываться за счет электронов партнера по соединению, а также в результате образования непосредственных связей В-В между атомами бора, имеющих ковалентный характер. Следовательно, в бориды могут образовываться ковалентные связи между атомами металла Ме-Ме, имеющие [35] определенную долю металлической составляющей между атомами

металла и бора Ме-В и ковалентные связи В-В. При этом металлы-доноры передают свои валентные электроны атомам бора. С увеличением этой донорной способности возрастает вероятность усложнения структурных элементов из атомов В в кристаллической решетке боридов, что характерно для боридных фаз большей части переходных металлов, являющихся донорами электронов. Высокая донорная способность, например, лантанидов и актинидов служит причиной образования боридов со сложными структурными элементами из атомов бора типа  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$  до  $MeB_{100}$ . Основная часть валентных электронов мобилизуется на образование сложных, ковалентно связанных структурных элементов из атомов бора.

При соединении атомов металлов с атомами неметаллов оба сорта атомов стремятся образовать энергетически наиболее устойчивые в данных условиях электронные конфигурации, которым отвечает минимум свободной энергии. Примеры этого хорошо выражены у атомов нейтральных газов.

При переходе от III к IV и, далее, к V, VI группам уменьшается донорная способность атомов переходных металлов, ибо усиливаются связи Ме-Ме и сокращаются возможности передачи валентных электронов атомам металла атомам бора на связи В-В, что приводит к образованию менее богатых бором боридных фаз [35]. Это уменьшение способности металлов к образованию с бором фаз проявляется, в основном, по диагонали периодической системы элементов от титана до вольфрама. Число фаз в каждой данной системе Ме-В определяется в тех случаях, когда какая-либо связь становится определяющей и использует для своего образования большую часть валентных электронов атомов металла и бора [35].

При переходе от IV к VII и, особенно, VIII группе элементов донорная способность металлических атомов уменьшается и начинает уступать акцепторной, так что переходные металлы VII подгруппы [35, 39] становятся акцепторами электронов, способными изменить акцепторную способность атомов бора на донорную, что, соответственно, приводит к преимущественному образованию бедных бором боридных фаз с атомами бора, уже не соединенными непосредственно между собой, а разъединенными атомами металла, которые образуют довольно сильные связи Ме-Ме. Для этих металлов характерно образование наиболее прочных боридных фаз типа  $Me_3B$ ,  $Me_2B$  и т. п. Таким образом, в бориды образуются в основном ковалентно-металлические связи с дискретно-непрерывным изменением соотношения долей этих составляющих связей в зависимости от донорно-акцепторной способности металлов.

В природе бориды пока не обнаружены, отчасти из-за их способности к окислению [35]. Они боль-

ше известны как продукты синтеза в восстановительных условиях и широко используются в различных отраслях промышленности. Эти соединения к настоящему времени имеются у 49 элементов периодической системы. Группируясь по сходству электронных орбиталей, существуют пять семейств элементов, способных в подходящих условиях формировать те или иные бориды.

К первому семейству относятся S-элементы, имеющие внешние, полностью застроенные или недостроенные электронные оболочки: щелочные металлы, металлы подгруппы меди, цинка, берилия, магния, а также щелочно-земельные металлы, т. е. все элементы I и II групп периодической системы. Содержание бора в формуле боридов достигает 12 атомов, а металла – до 5.

Более широко известны бориды d и f-элементов, у которых достраиваются внутренние электронные орбитали. Такие элементы, следуя друг за другом, образуют четыре семейства, расположенные в разных местах периодической таблицы: Sc-Ni, V-Pd, La-Pt, Ac-Lr. В первом из них, состоящем из d<sub>3</sub>-элементов: Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, в формуле борида количество атомов бора достигает 6–12, а у борида железа (FeB<sub>19</sub>), как видно, составляет 19.

Среди элементов, следующих после рассмотренного семейства, представляют интерес медь и цинк (4s-элементы). У меди синтезирован борид CuB<sub>2</sub> (T<sub>плав.</sub> = 1060 °C), а у цинка экспериментально получен борид ZnB<sub>22</sub> (T<sub>плав.</sub> = 250 °C) из смеси порошка окиси бора и металлического цинка в атмосфере водорода [19, 20]. Подобного рода, но более высокотемпературные бориды возможны в гранитоидном очаге в присутствии водорода. У этих двух элементов возможны и другие бориды, как бедные, так и богатые бором.

В следующем семействе восемь 4d-элементов: Y, Zr, Nb, Mo, Te, Ru, Rh, Pd, из которых у иттрия имеется, помимо других, и богатый бором борид YB<sub>70</sub> (возможен, видимо, и борид YB<sub>100</sub>). У остальных элементов семейства выражены более акцепторные свойства. Поэтому содержания металлов в формуле их боридов достигают 11 атомов, а количество бора не превышает 12.

Далее в периодической системе находятся серебро и олово, у которых бориды неизвестны. У серебра они возможны, так как отношение радиусов (ковалентного у бора и атомного у металла), равно 0,56 (табл. 1), которое характерно, например, для титана, теллура и гольмия. У последнего помимо других имеется и богатый бором борид HoB<sub>100</sub>. Серебро имеет незастроенную орбиталь 5s, а олово – 5p. Отношение радиусов (табл. 1) у них равно 0,56 и 0,50, соответственно, что также благоприятно для образо-

**Таблица 1. Отношения ковалентного радиуса бора (R<sup>k</sup><sub>B</sub>) к атомному радиусу (R<sup>a</sup><sub>M</sub>) металлов.**

Металл	R <sup>a</sup> <sub>M</sub>	R <sup>k</sup> <sub>B</sub> /R <sup>a</sup> <sub>M</sub>	Металл	R <sup>a</sup> <sub>M</sub>	R <sup>k</sup> <sub>B</sub> /R <sup>a</sup> <sub>M</sub>
Mg	1.598	0.50	Sn*	1.62	0.50
Ti	1.448	0.56	Te	1.430	0.56
V	1.311	0.62	Ce	1.620	0.50
Cr	1.249	0.65	Dy**	1.752	0.46
Fe	1.241	0.65	Ho**	1.443	0.56
Ni	1.247	0.65	Er**	1.743	0.46
Cu	1.278	0.63	Os	1.338	0.61
Zn	1.332	0.61	Yr	1.358	0.59
Y	1.776	0.46	Pt	1.387	0.58
Zr	1.363	0.51	Au*	1.442	0.56
Mo	1.325	0.59	Hg*	1.501	0.54
Ru	1.345	0.61	Pb*	1.750	0.46
Rh	1.376	0.67	Bi*	1.797	0.52
Pd	1.589	0.58	Th**	1.543	0.53
Ag*	1.445	0.56	Pu**	1.513	0.53

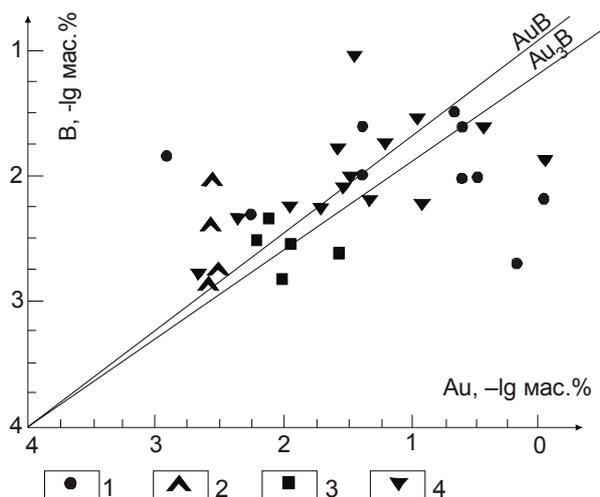
Примечание: \* – элементы, у которых бориды неизвестны; \*\* – элементы редкоземельного семейства, у которых имеются богатые бором бориды [35].

вания богатых бором боридов. Это же можно ожидать у церия как редкоземельного элемента.

Следующее более крупное семейство от La до Pt содержит 21 элемент, из которых 14 (4f-элементы) являются редкоземельными, а 7 (5d-элементы) – переходными. Редкоземельные выступают как доноры электронов. Поэтому их бориды, как правило, богаты бором. Состав их, у одного элемента, обычно изменяется в таких пределах: MeB<sub>2, 4, 6, 12-100</sub>. Количество боридов может достигать пяти соединений, а у хрома, например, их девять.

У следующих за ними элементов Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, являющихся сильными акцепторами, бориды содержат меньше бора, а количества атомов металла в формуле боридов достигает 7. После этого семейства в периодической системе следуют Au, Hg, Tl, Pb. У первых двух имеется недостроенная орбиталь 6s и возможны бориды, что следует и из соотношений радиусов атомов, приведенных в табл. 1. У золота предполагаются два бориды (рис. 1), так как соотношение ковалентного радиуса бора к атомному радиусу самого металла такое же, как, например, у Ti, Te и Ho, имеющих бориды, в числе которых находится борид HoB<sub>100</sub>. У ртути возможности для образования боридов, согласно таблицы 1, такие же, как у золота. У свинца (6p-элемент) соотношение радиусов (табл. 1) равно 0,46, как и у редкоземельных элементов. Кроме того, у него не построена орбиталь 6p. У этого элемента возможны разные по составу бориды.

Последнее семейство боридообразующих (5gbd) элементов объединяет актиноиды от № 89 (актиний) до № 105 (нильсборий предположительно).



**Рис. 1.** Диаграмма корреляции золота и бора (в г/т) в золотоносных метасоматитах Алханайского района Восточного Забайкалья.

Метасоматиты: 1 – кварц-полевошпатовые; 2 – кварц-турмалиновые; 3 – березитовые (по гранитам); 4 – гидроберезитовые. По данным [21] приведены также тренды стехиометрического состава предполагаемых нами исходных боридов золота.

Здесь важно то, что даже в конце периодической системы [№ 90 (Th), № 92 (U), № 94 (Pu)] показанные в скобках элементы образуют весьма богатые бором бориды. У тория их состав меняется от  $\text{ThB}$  до  $\text{ThB}_{7,6}$ , а у плутония – от  $\text{PuB}$  до  $\text{PuB}_{7,0}$ . Из этого видно, что и стоящие в конце периодической системы элементы могут проявлять донорные свойства и иметь богатые бором бориды, что нужно иметь в виду при оценке боридообразующих свойств золота и свинца.

#### ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛОГЕНИИ И ГЕОХИМИИ МАГМАТИЧЕСКИХ И РУДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ КОМСОМОЛЬСКОГО РАЙОНА КАК ОСНОВА ДЛЯ ПРОГНОЗА НА РУДООБРАЗУЮЩИЕ БОРИДЫ

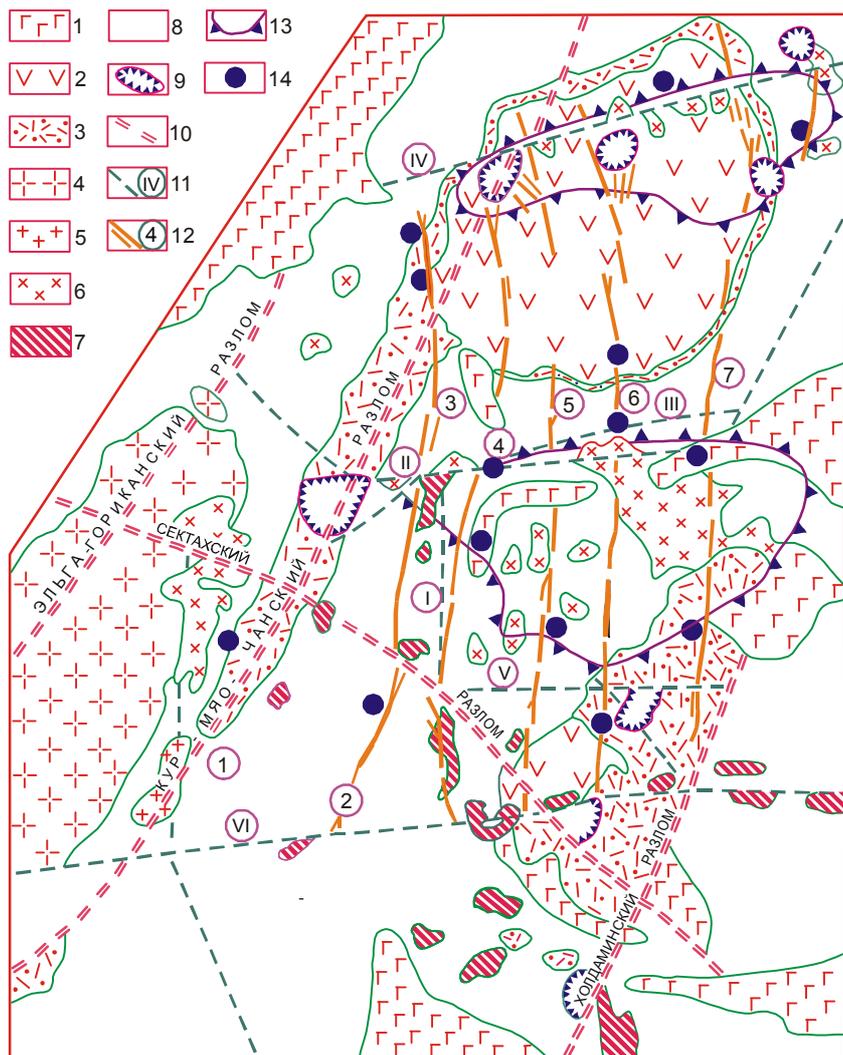
Как показано выше, многие элементы периодической системы, у которых бориды не известны, могут оказаться боридообразующими в соответствии с данными табл. 1. Весь вопрос в том, как подойти к решению этой задачи на конкретном объекте в ранге образца, месторождения или рудного района. В качестве последнего нами выбран Комсомольский рудный район с хорошо изученными месторождениями олова касситерит-силикатной формации [2, 8, 13, 17].

Основу геологии района составляют юрские и меловые осадочные и вулканогенные породы, которые разбиты разломами северо-восточного, северо-западного, субширотного и субмеридионального направлений. Они прорваны позднемеловыми гранитоидами пурильского, холдаминского, силинского и чалбинского комплексов, развитыми в южной, центральной, северной и юго-западной частях Комсо-

мольского рудного района, соответственно (рис. 2). Температура образования гранитов с пироксеном достигала  $1200^\circ\text{C}$  [13]. В субмеридиональной полосе между Курмиджан-Пурильским и Лево-Хурмулинским субширотными разломами располагаются семь субмеридиональных разломов, к которым приурочены крупные (Солнечное, Фестивальное и др.) и мелкие оловорудные месторождения касситерит-силикатной формации, связанные с породами силинского комплекса гранитоидов [13, 14].

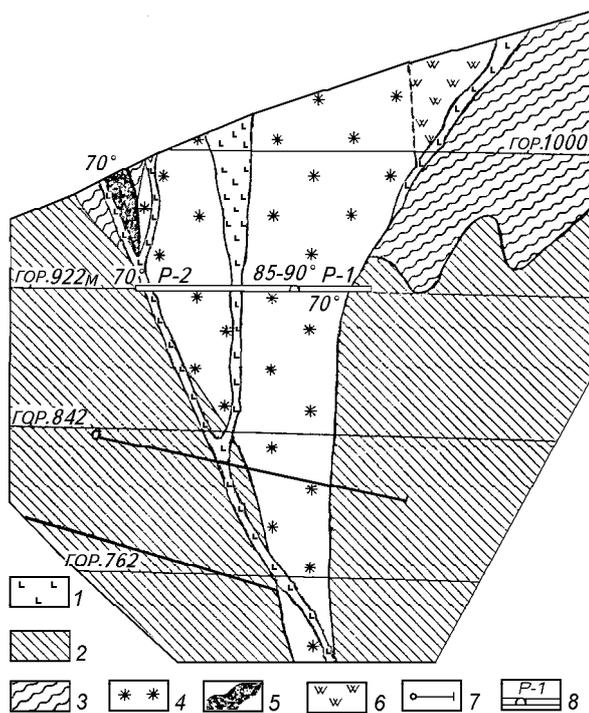
Рудные зоны района приурочены к семи субмеридиональным разломам и трещинам их оперения. Оруденение формировалось стадийно, в следующей последовательности: 1 – кварц-турмалиновое с фациями серицитолитов и пропилитов ( $500\text{--}450^\circ\text{C}$ ), 2 – кварц-касситерит-вольфрамитовое с кварц-полевошпатовой фацией ( $450\text{--}350^\circ\text{C}$ ), 3 – кварц-арсенипирит-пирротин-халькопиритовое ( $350\text{--}300^\circ\text{C}$ ), 4 – кварц-карбонат-галенит-сфалеритовое со станнином, буланжеритом, антимонитом и поздним арсенипиритом ( $300\text{--}200^\circ\text{C}$ ), 5 – кварц-кальцитовое с пиритом ( $200\text{--}50^\circ\text{C}$ ). Из всех этих образований господствующее значение на месторождениях имеет кварц-турмалиновая минерализация. В её контурах и размещаются продукты всех других стадий, образующих жилы с концентрацией рудных минералов  $10\text{--}20\%$  [17]. Рудная минерализация формировалась как в главных, так и в оперяющих трещинах. С глубиной в пределах минеральных зон выделяются четыре вида минерализации: свинцово-цинковая, олово-медная, медно-вольфрамо-оловянная, а ещё глубже – олово-молибден-висмутовая грейзенового типа. На участках пересечения меридиональных рудоносных структур широтными локализуются трубообразные тела (рис. 3) кварц-турмалиновых брекчий, сформированных в апикальных частях небольших штоков диоритов по взрывным образованиям [9, 11, 35], что может свидетельствовать об участии борогидридов в рудных процессах. Такого рода структуры известны и на рудных полях Кавалеровского района [9, 16, 32].

В Комсомольском рудном районе хорошо изучен вещественный состав следующих четырех комплексов гранитоидов [2, 13, 14]: пурильского из риолитовых порфиров и гранитоидов (габбродиориты, гранодиориты и граниты), холдаминского (риолитовые порфиры, риодациты, андезиты, риолитовые порфиры экструзий), силинского (андезиты, кварцевые габбро, диориты, гранодиориты, пироксеновые граниты, лейкограниты, мелкозернистые граниты). В одной из обобщающих работ [2] по этим породам было опубликовано 404 спектральных количественных анализа на 9 следующих элементов: Zn, Ni, Cr, Co, V, Cu, Sn, Pb, B, которые выполнялись в Дальневосточном геологическом институте. На основе этих



**Рис. 2.** Геолого-структурная схема Комсомольского рудного района.

1 – неогеновые покровы базальтов; 2 – верхнемеловые андезиты амутской свиты и их туфы; 3 – ниже-верхнемеловые туфы риолитовых (дацитовых) порфиров и туфоконгломераты холдаминской толщи; 4 – крупнозернистые роговообманково-биотитовые граниты чалбинского комплекса; 5 – пироксенсодержащие граниты; 6–7 – интрузивные породы силинского (6) и пурильского (7) комплексов; 8 – юрские осадочные породы; 9 – палеоцентры позднемелового эффузивного магматизма; 10 – долгоживущие разломы глубинного заложения; 11 – прочие магмоконтролирующие разломы: (I – Капральского-Верхне-Силинский, II – Силинский, III – Ветреный, IV – Лево-Хурмулинский, V – Верхне-Холдаминский, VI – Курмиджано-Пурильский); 12 – основные рудоконтролирующие структуры (1 – Каменская, 2 – Фланговая, 3 – Амутская, 4 – Солнечная, 5 – Гаражная, 6 – Перевальненская; 7 – Придорожная); 13 – предполагаемые контуры скрытых интрузивов силинского комплекса; 14 – оловорудные месторождения.



**Рис. 3.** Разрез трубки «Марсовое», по В.Я. Асманову и В.А. Кравцову с дополнениями автора.

1 – кварцевые диоритовые порфиры, метасоматически измененные; 2 – алевриты, тонкозернистые песчаники; 3 – среднезернистые полимиктовые песчаники; 4 – минерализованная брекчия (окварцевание, турмалинизация); 5 – оловорудные тела; 6 – участки с повышенным содержанием вольфрама; 7 – скважины; 8 – штольневой горизонт.

Таблица 2. Среднее содержание элементов в магматических породах Комсомольского района (в г/т).

Комплексы	Породы	Э л е м е н т ы									Кол-во анализов
		Ni	Co	Cr	V	Cu	Sn	Pb	Zn	B	
Пурильский	Риолитовые порфиры	7.8	3.1	22.8	26	38.2	13.9	40.2	29.2	165.7	48
	Габбродиориты	28.2	9.9	69.0	107.4	55.3	9.8	32.2	56.9	36.7	24
	Гранодиориты	21.0	12.1	47.1	68.5	90.5	7.1	35.2	47.5	21.6	15
	Граниты	22.1	9.4	53.2	80.6	123.8	7.1	34.6	34.0	16.6	18
Холдаминский	Риолитовые порфиры	6.4	6.0	22.5	30.5	26.2	7.9	40.2	45.5	76.4	18
	Риодациты	6.7	3.8	20.0	39.6	20.2	7.9	41.9	48.4	107.4	52
	Андезидациты	12.3	5.0	21.9	44.5	22.7	8.7	23.8	49.1	111.3	26
	Риолитовые порфиры	17.0	3.0	14.7	27.7	30.0	17.3	49.3	48.3	61.7	3
	Андезиты	8.0	8.2	55.6	90.2	37.4	7.5	23.3	35.9	31.0	17
Силинский	Кварцевые габбро	7.8	12.8	139.4	287.2	23.8	3.9	11.9	25.0	20.9	20.9
	Диориты	17.8	10.4	62.0	116.3	39.6	11.3	24.7	62.5	38.9	37
	Гранодиориты	19.0	12.9	71.9	100.6	47.2	13.7	30.1	57.2	35.7	16
	Пироксенсодержащие граниты	13.0	4.8	60.1	44.5	41.5	12.4	41.7	30.1	54.1	14
	Лейкократовые граниты	13.1	3.1	34.4	44.9	30.3	9.2	47.7	32.4	50.2	16
	Андезиты	8.0	8.2	55.6	90.2	37.4	7.5	23.3	35.9	31.0	32
Чалбинский	Крупнозернистые граниты	7.5	3.5	17.9	29.4	21.1	12.7	77.4	54.9	27.3	22
	Мелкозернистые граниты	10.7	2.3	32.2	13.4	43.9	8.8	35.1	9.7	32.5	12

анализов (табл. 2) мы попытались выяснить, участвовали ли ранее какие-либо бориды в формировании магматических комплексов пород и рудных образований Комсомольского района. С этой целью для Zn, Ni, Cu, Pb и Au строились диаграммы их корреляции с бором. Было установлено, что в большинстве комплексов пород имеет место положительная корреляция между бором и указанными элементами. На диаграммы также наносились тренды известных боридов коррелируемого элемента, а также предполагаемых для него соединений подобного типа. Рассматривалось взаимоотношение и природа точек среднего состава пород (по бору и другому элементу) с трендом того или иного соединения и комплекса пород. Делались выводы о возможности участия боридов металлов при образовании гранитоидов и связанных с ними рудных зон.

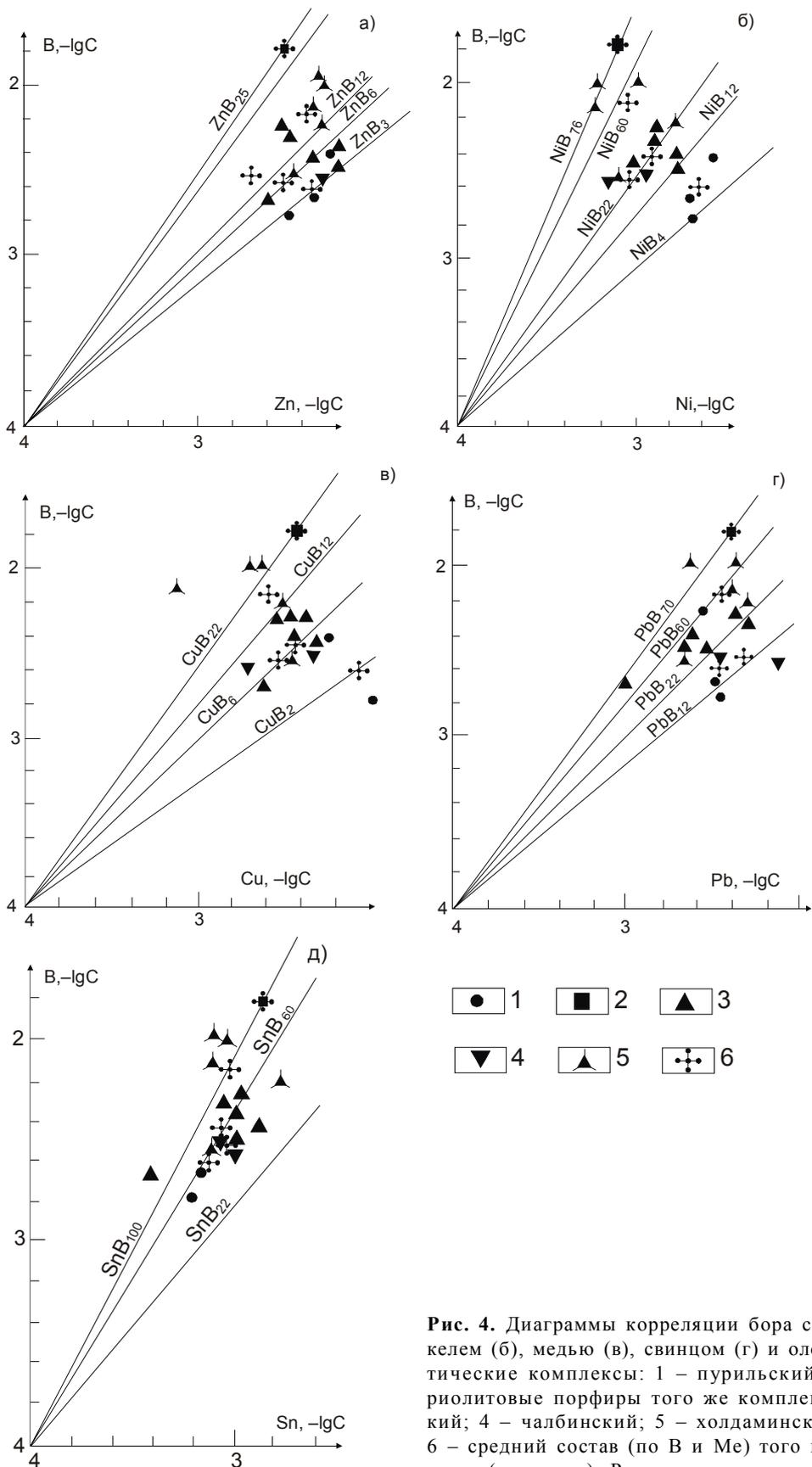
На диаграмме рис. 4а наблюдается положительная корреляция B и Zn в породах пурильского, силинского и холдаминского и отрицательная – для чалбинского комплексов. Точка среднего состава риолитовых порфиров (48 анализов) пурильского комплекса разместилась на тренде соединения  $ZnB_{25}$ , а его гранитоидов – на тренде предполагаемого соединения  $ZnB_3$ . Для гранитоидов силинского комплекса она расположилась на тренде  $ZnB_6$ . На тренды предполагаемых соединений боридов местами при-

ходятся точки групповых анализов пород других комплексов.

Диаграмма рис. 4б показывает положительную корреляцию между бором и никелем в породах силинского, чалбинского и пурильского (в гранитах) комплексов и отрицательную – в холдаминских вулканитах. Точка среднего состава риолитовых порфиров пурильского комплекса расположилась на тренде соединения  $NiB_{76}$ , холдаминского – вблизи тренда  $NiB_{60}$ , силинского и чалбинского на – тренде  $NiB_{22}$ .

На диаграмме 4в видна положительная корреляция бора и меди в породах силинского, чалбинского и отрицательная – в магматитах пурильского и холдаминского комплексов. Точка среднего состава риолитовых порфиров пурильского комплекса расположилась на тренде  $CuB_{22}$ , чалбинского и силинского – на тренде  $CuB_6$ , а пурильских гранитоидов – на тренде  $CuB_2$ . Природа точки среднего состава пород последнего комплекса не связана с наличием боридов по причине отрицательной корреляции между B и Cu.

Диаграмма рис. 4г показывает положительную корреляцию бора и свинца в породах силинского, холдаминского и отрицательную – в гранитах чалбинского и пурильского комплексов. Точка среднего состава риолитовых порфиров пурильского комплекса расположилась на тренде  $PbB_{70}$ , у холда-



**Рис. 4.** Диаграммы корреляции бора с цинком (а), никелем (б), медью (в), свинцом (г) и оловом (д). Магматические комплексы: 1 – пурильский (граниты); 2 – риолитовые порфиры того же комплекса; 3 – силинский; 4 – чалбинский; 5 – холдаминский (вулканиты); 6 – средний состав (по В и Ме) того или иного комплекса (см. текст). Радиальные тренды – линии стехиометрического состава предполагаемого борида.

минского – вблизи тренда  $PbB_{60}$ , силинского – на тренде  $PbB_{22}$  и чалбинского – около тренда  $PbB_{12}$ .

Диаграмма рис. 4д показывает положительную корреляцию В и Sn в породах пурильского, холдаминского, силинского и отрицательную – чалбинского комплексов. Точки среднего состава холдаминского и риолитовых порфиров пурильского комплексов разместились на тренде  $SnB_{100}$ , а пород силинского комплекса – на тренде  $SnB_{60}$ .

Итак, устойчивая положительная корреляция В с Zn, Ni, Cu, Rb и Sn наблюдается лишь в породах силинского оловоносного комплекса.

### БОРИДЫ КАК ОДИН ИЗ ВОЗМОЖНЫХ ИСТОЧНИКОВ ОРУДЕНЕНИЯ РАЙОНА

Основные результаты по корреляции бора с рудными элементами в магматических комплексах Комсомольского района приведены в таблице 3. Из таблицы видно, что для расплавов кислых вулканических пород, по сравнению с гранитоидными, предполагаются соединения, в общем случае более богатые бором. Среди них, по-видимому, могли быть как ранние мантийные, так и поздние – коровые. К первым, с учетом данных [35], можно отнести бориды никеля, хрома и ванадия, температуры образования которых [35] могли превышать 1000 °С. В условиях земной коры, вероятно, возможно образование боридов цинка, меди, свинца и олова. Возможны относительно высокотемпературные формы, связанные с деятельностью гранитоидного расплава в восстановительной среде, а также низкотемпературные бориды в связи с гидротермами в восстановительных условиях.

Из всех предполагаемых выше соединений наибольшее значение в качестве возможных источников оруденения могут иметь бориды олова, свинца, меди и цинка. В настоящее время известны лишь бориды меди ( $CuB_2$ ,  $T_{\text{плавл.}}=1060^\circ\text{C}$ ) и цинка ( $ZnB_{22}$ ,  $T_{\text{плавл.}}=250^\circ\text{C}$ ). Выше было показано, что у этих четырех элементов можно ожидать бориды разного со-

**Таблица 3. Типы боридов, предполагаемые при формировании пурильского, холдаминского, силинского и чалбинского комплексов гранитоидов и вулкаников, а также рудных зон Комсомольского района.**

Металлы	Бориды				
	$ZnB_3$ (г)	$ZnB_6$ (г)	$ZnB_{25}$ (в,г)	$NiB_{76}$ (в)	$NiB_{22}$ (г)
Zn	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-
Cu	-	$CuB_6$ (г)	$CuB_{22}$ (в)	-	-
Pb	-	-	$PbB_{22}$ (г)	$PbB_{60}$ (в)	$PbB_{70}$ (в)
Sn	-	-	-	$SnB_{60}$ (г)	$SnB_{100}$ (в)

Примечание: (г) - бориды гранитоидов, (в) - бориды кислых вулкаников.

става. В этом, по-видимому, кроются большие возможности для экспериментов по синтезу новых соединений.

### УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ РУДОНОСНЫХ ГРАНИТОИДОВ И ОЛОВОРУДНЫХ ЗОН

Глубина зарождения бороносных флюидных потоков в мантии нами оценивается не менее 100 км, учитывая наличие включений углеводородов [31] в щелочных комплексах пород, данные геофизики о глубине (110 км) возбужденной мантии под восточной окраиной Буреинского массива [34], сведения о высокой бороносности кимберлитов [26] и мощность земной коры Комсомольского района в 35–40 км [34]. Температура зарождающихся базальтовых расплавов на глубине 110–120 км (25–30 кбар), согласно данным, указанным выше и в работе [33], нами оценивается в 1400–1500 °С. В этих условиях сильно нагретые борогидридные и боридные флюиды и базальтовые расплавы мигрируют по разломам в земную кору. В графитистых кристаллических сланцах фундамента коры, в условиях промежуточного очага, на глубине 30 км, будучи перегретыми на 200–300 °С ( $T=1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ ), базальтоиды трансформируются в расплавы гранитоидного состава, обогащаются водородом по реакции  $B_2H_6+3H_2O=B_2O_3+6H_2$ , становятся «сухими» и восстановленными. Под влиянием тектонических движений эта магма существенно кислого состава продвигается вверх до глубины 3–4 км, где происходит её кристаллизация. Если этот процесс имеет место в черносланцевых комплексах, то взаимодействие расплава с углеродом вмещающих пород будет обеспечивать сохранение восстановительного режима его кристаллизации ( $T=1200\text{--}700^\circ\text{C}$ ), что подтвердили последние [12, 13] исследования гранитоидов Комсомольского района. Они показали, что исходное состояние гранитоидных расплавов как ильменитовой (оловоносной), так и магнетитовой серий является весьма восстановленным и контролируется буферной реакцией вюстит – железо. В таком виде первая серия сохраняется в течение всего магматического и ранней стадии постмагматического этапов, а вторая (магнетитовая) – после образования роговой обманки показывает состояние более высокой окисленности, а магнетит ее фиксируется на буфере MW. Олово и другие металлы, присутствующие в расплаве, находились, по-видимому, в восстановленной форме. В этих условиях могли открываться возможности для формирования боридов олова, меди, цинка, свинца и других элементов. Источником бора мог послужить  $B_2O_3$ , образовавшийся в расплаве при разложении борогидридов. Возможны как относительно высокотемпературные бориды типа  $CuB_2$  ( $T_{\text{плавл.}}=1060^\circ\text{C}$ ),  $PdB_2$  ( $T_{\text{плавл.}}=1020^\circ\text{C}$ ),  $NiB_3$  ( $T_{\text{плавл.}}=1175^\circ\text{C}$ )

и др., так и низкотемпературные их разности типа  $ZnB_{22}$  ( $T_{\text{плавл.}}=250^\circ\text{C}$ ).

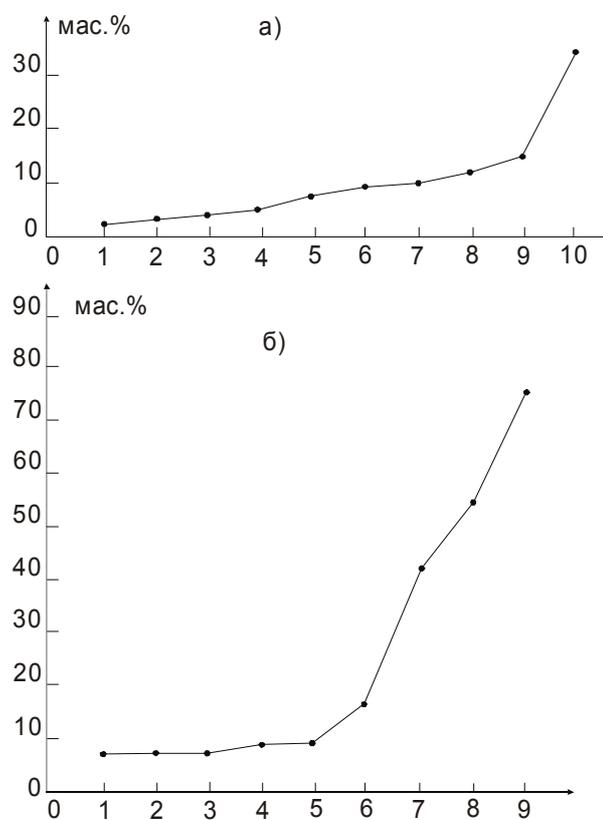
По мере снижения температуры и кристаллизации гранитного расплава в его массе следует ожидать отложение в рассеянном виде наиболее высокотемпературных боридов. В остаточном расплаве увеличивается концентрация воды. При восстановительной обстановке можно ожидать отложение боридов олова ( $SnB_{60}$ ,  $SnB_{100}$ ) в линейных зонах турмалина и кварца при температуре до  $500\text{--}450^\circ\text{C}$ . При снижении температуры и повышении окислительного потенциала бориды олова и других металлов окисляются с образованием колломорфных структур касситерита. О возможности участия боридов в рудообразовании на месторождениях олова могут свидетельствовать касситериты колломорфной структуры, довольно хорошо развитые на Дубровском и других месторождениях Кавалеровского рудного района [9, 16, 23, 29]. В ряде его кварцевых жил по всей глубине их распространения наблюдаются зерна касситерита скрытокристаллического строения и колломорфного сложения (рис. 5), которые являются ранними относительно кристаллического касситерита, так как их зерна пересекаются жилками зернистого кварца и касситерита [16, 23], и нередко наблюда-



**Рис. 5.** Почковидное скопление темного скрытокристаллического касситерита (в центре), окаймленное более светлой каймой зернистого касситерита (справа и вверху) и рассеченное прожилками касситерита.

1 – кварц, 2 – кристаллический касситерит, 3 – скрытокристаллический касситерит [23]. Без анализатора, увел. 33.

ются в таком кварце в качестве реликтов. Количественный спектральный анализ, проведенный в лаборатории ДВГИ, обнаружил содержания бора в колломорфных касситеритах месторождения Джалинда в количестве 34 и 44 г/т, а на месторождении Дубровском – 17 г/т. Но это может быть и следствием сильного окисления боридов олова и, частично, выноса  $B_2O_3$  за пределы зерен касситерита. Низкая (1,3–10%) степень окисления железа в турмалине большинства минерализованных зон [10] не является признаком, благоприятным для одновременного образования с ними касситерита (рис. 6), хотя эти минералы и находятся нередко в одной кварцевой жиле.



**Рис. 6.** Диаграммы степени окисления железа турмалинов Комсомольского (а) и Кавалеровского (б) рудных районов.

Турмалины минерализованных зон (а): 1, 2 – кварцевые жилы с касситеритом на Лучинском месторождении; 3 – пятнистая турмалин-кварцевая порода; 4, 5 – турмалин-кварцевые породы Высокогорного месторождения; 6 – турмалин-кварцевая порода по гранодиориту; 7 – турмалин-кварцевая жила с касситеритом; 8 – турмалин-кварцевая порода г. Снежная; 9 – турмалин-кварцевая порода с касситеритом и пиритом; 10 – полихромный турмалин из турмалин-кварцевой породы по гранодиорит порфиру.

Турмалины минеральных зон (б): 1 – гранит; 2 – Главная зона; 3 – Горелая; 4 – грейзен; 5 – Ближняя; 6 – Главная зона; 7 – Красивая; 8 – Ягодная; 9 – Придорожная.

Что касается образования сульфидных минералов и руд, то в их природе отчетливо не просматривается боридная стадия генезиса. Это, отчасти, связано с тем, что временной и температурный [500–350 °С] интервал между боридной и сульфидной стадиями минерализации на месторождениях олова является, вероятно, небольшим, и при массовом отложении сульфидов в рудных образованиях невозможно обнаружить каких-либо реликтов боридов.

Приведенные данные показывают, что роль соединений бора в образовании месторождений олова может быть более существенной, чем это предполагалось ранее. Не исключено, что бориды олова формировали самостоятельную – докасситеритовую стадию оруденения при температуре до 500–450 °С. После этого они подвергались окислению, в результате чего мог образоваться колломорфный касситерит, а  $B_2O_3$ , как легко растворимый компонент [37], был в значительной мере удален водным раствором от места нахождения боридов. Такого рода касситерит в последующем при вспышках пневматолито-гидротермальных процессов был, в основном, перекристаллизован в кристаллическую разность, которая и преобладает на месторождениях.

Альтернативным, в известной мере, этому представлению может быть следующее. Все относительно высокотемпературные бориды олова были дисперсно рассеяны в силинских гранитоидах в процессе их кристаллизации в восстановительных условиях. При снижении температуры они были окислены и вещество их переотложено гидротермами в кварцевых жилах с образованием касситерита и турмалина. Подтверждением этого можно считать положительную корреляцию бора с оловом в силинских гранитоидах, а также данные [27] об увеличении содержания бора с глубиной в составе включений в касситерите и об отсутствии его во включениях из более поздних сульфидов. Все это показывает, что по вопросу о природе месторождений олова рассматриваемой формации необходимы дальнейшие исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александров С.М. Геохимия бора и олова в месторождениях магнезиально-скарновой формации. М.: Наука, 1982. 272 с.
2. Асманов В.Я., Вокуев А.Д., Гоневчук В.Г. и др. Металлогения Комсомольского района // Металлогения главных оловорудных районов юга Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР, 1988. С. 85–112.
3. Барсуков В.Л. Основные черты геохимии олова. М.: Наука, 1974. 149 с.
4. Барсуков В.Л., Дурасова Н.А., Рябчиков И.Д. и др. Особенности поведения олова при ликвации алюмосиликатного расплава // Геохимия. 1983. № 2. С. 182–189.
5. Барсуков В.Л., Бакулин Ю.И., Волосов А.Г. Геодинамические и петрохимические принципы прогноза рудоносности Дальнего Востока // Геохимия. 1985. № 8. С. 1078–1099.
6. Бор, его соединения и сплавы. М.: Металлургия, 1960. 312 с.
7. Борисова Н.В., Кожина Е.Л. Боратные системы // Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справ. Т. 5. С. 5–64.
8. Геология, минералогия и геохимия Комсомольского района / Радкевич Е.А., Асманов В.Я., Бакулин Ю.И. и др. М.: Наука, 1971. 335 с.
9. Геология, минералогия и геохимия Кавалеровского района / Радкевич Е.А., Кокорин А.М., Ананьев В.В. и др. М.: Наука, 1980. 250 с.
10. Гореликова Н.В. Особенности турмалиновой минерализации оловорудных месторождений различных генетических типов // Минералогия и генезис месторождений Приморья и Приамурья. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 101–117.
11. Гоневчук В.Г., Гоневчук Г.А. Минерализованные эксплозивные брекчии Комсомольского рудного района // Геология руд. месторождений. 1983. Т. 25, № 1. С. 100–116.
12. Гоневчук В.Г., Худоложкин В.О., Гоневчук Г.А. Окислительно-восстановительные условия кристаллизации гранитоидов магнетитовой и ильменитовой серий (в связи с проблемой рудоносности) // Тихоокеан. геология. 1992. № 1. С. 23–30.
13. Гоневчук В.Г. Оловоносные системы Дальнего Востока: магматизм и рудогенез: Автореф. дис.... д-ра геол.-минер. наук. Владивосток: ДВО РАН, 1999. 62 с.
14. Гоневчук Г.А. Магматические образования Комсомольского района и основные черты их металлоносности: Автореф. канд. дис.... геол.-минер. наук. Владивосток. ДВНЦ АН СССР, 1980. 31 с.
15. Зимин С.С., Моисеенко В.Г., Октябрьский Р.А. и др. Роль соединений бора в образовании турмалинсодержащих месторождений золота.
16. Кигаи И.Н. Лифудзинское оловорудное месторождение и некоторые вопросы гидротермального минералообразования. М.: Наука, 1968. 245 с.
17. Кокорин А.М., Кокорина Д.К. Минералого-геохимические черты и некоторые особенности генезиса Фестивального месторождения // Минералогия и геохимия оловорудных месторождений. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1979. С. 3–24.
18. Кокорин А.М., Кокорина Д.К. Физико-химические условия рудообразования по термобарогеохимическим данным // Зональность и глубинность оловянного оруденения на примере Кавалеровского района. М.: Наука, 1980. С. 140–162.
19. Корсукова М.М., Гурин В.Н., Козлова И.Р. и др. // Неорганическая химия. 1971. № 7. С. 15–18.
20. Корсукова М.М., Гурин В.Н., Сорокин В.Н. и др. Свойства и некоторые перспективы использования высших боридов подгруппы цинка // Бор. Получение и свойства. М., 1974. С. 235–239.
21. Лапин Б.Н., Широких И.Н. Геология, метасоматиты и золотое оруденение Восточного Забайкалья (Алха-

- найский район). Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1981. 163 с.
22. Левашев Г.Б. Магматогенная геохимия олова и вольфрама. М.: Наука, 1978. 145 с.
  23. Левицкий О.Д. К вопросу о значении коллоидных растворов при рудоотложении // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 309–330.
  24. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968. 242 с.
  25. Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование. М.: Наука, 1979. 259 с.
  26. Маршинцев В.К. Вертикальная неоднородность кимберлитовых тел Якутии. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1986. 240 с.
  27. Моисеенко В.Г., Малахов В.В. Физико-химические условия эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1979. 200 с.
  28. Некрасов И.Я., Григорьев А.П., Григорьева Т.А. и др. Изучение высокотемпературных боратов. М.: Наука, 1970. 286 с.
  29. Некрасов И.Я. Олово в магматическом и постмагматическом процессах. М.: Наука, 1984. 235 с.
  30. Осипова Г.А. Колломорфный касситерит в оловорудных жилах месторождения Дубровского (Кавалеровский район) // Минералогия и генезис месторождений Приморья и Приамурья. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 74–83.
  31. Петерсилье И.А. О происхождении углеводородных газов и рассеянных битумов Хибинского щелочного массива // Геохимия. 1962. № 1. С. 32–43.
  32. Радкевич Е.А. Оловорудные месторождения СССР // Геология олова. М.: Изд-во АН СССР, 1947. С. 385–483.
  33. Рингвуд А.Е. Состав и петрология мантии Земли. М.: Недра, 1981. 584 с.
  34. Романовский Н.П., Бормотов В.А. О глубинной структуре Комсомольского и Баджальского рудных районов // Тихоокеан. геология. 1992. № 1, С. 31–38.
  35. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Metallurgy, 1976. 557 с.
  36. Смирнов С.З., Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю. и др. Первая находка ( $H_3BO_3$ ) – кристаллической борной кислоты во флюидных включениях в минералах // Тезисы докладов IX Международной конференции по термобарогеохимии. Александров: ВНИИСИМС, 1999. С.
  37. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Metallurgy, 1978. 472 с.
  38. Финашин В.К. Оловорудные месторождения Приморья (Геология и генезис). Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1986. 173 с.
  39. Химия и периодическая таблица / Сайто К., Хаякава С., Такеи Ф., Ямадера Ф. М.: Мир, 1982. 320 с.

Поступила в редакцию 3 января 2001 г.

Рекомендована к печати Ю.И. Бакулиным

*S.S. Zimin*

### **Role of the boron compounds in the formation of tin deposits of a cassiterite-silicate formation (on the example of the Komsomolsk ore district)**

The first part of the paper considers the role of borohydrides in geological processes. These compounds came from the deep-seated zones of the mantle and penetrated into the centers of granitoid magma in the earth's crust through the weakened zones. At high (1200 K) temperature, interacting with melt water, borohydrides decompose into  $H_2$  and  $B_2O_3$ . Hydrogen creates the reduction regime in the center, and above it its reaction with oxygen results in the formation of diatremes.  $B_2O_3$  remains in the melt and under the action of hydrogen and carbon of black shales favors the formation of borides, preceding oxides and tourmaline.

In the second part of the paper, the main features of geology, metallogeny, and geochemistry of the Jurassic-Cretaceous magmatic rock communities of the Komsomolsk ore district are discussed. Among the four magmatic complexes (Purilsky, and others), the stable positive correlation of boron with such elements as Zn, Ni, Cu, Pb, and Sn is observed only in the rocks of the Silinsky granitoid complex. The points of intermediate rocks (on boron and metal) in the Silinsky ore-bearing granitoids are arranged on the trends of known in the literature or expected borides.

Borides were formed under the reduction regime and prior to cassiterite crystallization. The latter is suggested to be formed after and due to tin boride oxidation and subsequent metamorphism during new magmatism bursts.