

УДК 553.065:553.216

СОСТАВ РУДООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ ДАЛЬНЕГОРСКОГО БОРОСИЛИКАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (РОССИЯ)

© 2003 г. В. Ю. Прокофьев, М. Г. Добровольская,
Ф. Г. Рейф, Ю. М. Ишков, Т. Б. Жукова

Представлено академиком В. И. Коваленко 16.12.2002 г.

Поступило 18.12.2002 г.

Дальнегорское боросиликатное месторождение (Приморье) является типичным известково-скарновым месторождением бора промышленного значения [1, 2]. Крупномасштабное оруденение локализовано в скарнированных известняках тетюхинской свиты верхнего триаса. Зона скарнов прослеживается на 3.5 км и достигает мощности 500 м. Выделяют [1] три стадии минерализации: скарновую (волластонит, геденбергит, андрадит), боросиликатную (данбурит, аксинит, датолит и кварц) и кварц-карбонатную (кварц, кальцит, апофиллит и флюорит).

Изучение условий формирования боросиликатных руд и состава рудообразующих флюидов имеет важное значение для развития теории рудообразования. Имеющиеся сведения о химическом составе рудообразующих флюидов и физико-химических параметрах рудоотложения исчерпываются данными о температурах гомогенизации флюидных включений (ФВ) и содержании в них CO_2 и CH_4 [1, 2]. Вместе с тем очевидно, что для выяснения причин образования данного и других подобных месторождений необходима более полная информация о составе рудообразующих растворов, особенно о содержании в них бора, о рудообразующей роли ортоборной кислоты, высокие концентрации которой обнаружены недавно во флюидах, формировавших миароловые пегматиты с турмалином [3]. Для получения этой информации использованы современные методы термометрического и аналитического изучения ФВ в коллекции минералов из руд, представляющих боросиликатную и кварц-кальцитовую стадии. Новые методы исследования состава флюидных включений позволили получить первые дан-

ные о концентрациях бора и других элементов в рудообразующих флюидах для месторождений этого типа.

В минералах месторождения (данбурите, датолите, кварце, флюорите) обнаружены доступные для исследований первичные, первично-вторичные и вторичные двухфазовые ФВ размером 120–4 мкм. Дочерних минералов, похожих по оптическим свойствам на сассолин, в ФВ не выявлено. Микротермометрические исследования на термокриокамере THMSG-600 фирмы “Linkam” позволяли проводить измерения температур фазовых переходов в интервале от –196 до 600°C. Концентрация солей во включениях определена по температуре плавления льда [4]. Кроме того, исследовали состав водных вытяжек из включений методами газовой [5] и ионной хроматографии [6] и ICP MS (методика изложена в работе [7]). Анализ индивидуальных включений методом атомно-эмиссионной спектроскопии с лазерным вскрытием ФВ [8] проведен в ГИН СО РАН (Улан-Удэ).

Термо- и криометрические исследования индивидуальных ФВ показали (рис. 1), что минералы боросиликатной стадии формировались из растворов, содержащих (оценка по методике [9]) хлориды Ca, Na и Mg ($T_{\text{эвт}}$ от –69 до –35°C) при повышенных температурах (данбурит 337–235°C и 13.3–11.8 мас. % экв. NaCl, датолит 348–230°C и 23.3–9.2 мас. % экв. NaCl, кварц 367–266°C и 26.7–8.5 мас. % экв. NaCl). В некоторых ФВ боросиликатной стадии наблюдали неизвестную кристаллическую фазу, растворяющуюся при температуре от +23 до –26°C. Минералы кварц-кальцитовой стадии формировались из менее концентрированных и нагретых растворов: флюорит 277–252°C и 15.4–10.5 мас. % экв. NaCl, кварц 236–134°C и 26.7–8.5 мас. % экв. NaCl. Явлений гетерогенизации раствора не наблюдалось. С падением температуры концентрация солей в растворе в целом уменьшалась (рис. 1).

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии наук,
Москва*

Хроматографические исследования выявили наличие в растворе боросиликатной стадии (г/кг р-ра) CO_2 (13.8–7.3), N_2 (4.3–2.7), Cl^- (4.0–1.5) и F^- (1.1–0.55). В растворах, формировавших флюорит и кварц кварц-кальцитовой стадии, содержится Cl^- (3.8 г/кг раствора), уменьшается количество CO_2 (4.85) и F^- (0.48), исчезает N_2 и появляется CH_4 (0.06). Исследование водных вытяжек (табл. 1) обнаружило в растворах обеих стадий повышенное содержание Li, Be, B, V, Cr, Ni, Cu, As, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Ho, Er, Lu, Yb, Pb, Au. Причем растворы боросиликатной стадии обогащены тяжелыми TR (Er, Yb, Lu, Y), а также Li, Cs, Be, Sn и Sb, а растворы кварц-карбонатной стадии обогащены легкими TR (La, Ce, Pr, Nd, Eu, Ho), а также Rb, Sr, Mo, Cu, As, Cd, Pb, V, Cr и Ni. Лазерно-спектральный микроанализ индивидуальных флюидных включений (табл. 2) позволил оценить концентрации в растворах боросиликатной стадии (г/кг раствора) B (53.8–6.2), Cu (0.73) и Mg (3.66–0.54), а в растворах кварц-кальцитовой стадии Cu (1.4–0.11), Fe (0.08) и Mg (3.45–0.09). Оценки концентраций B и Cu по индивидуальным включениям неплохо согласуются с валовыми результатами водных вытяжек, что свидетельствует о преобладании в проанализированных пробах первичных включений рудообразующего флюида, а не вторичных включений поздних разбавленных растворов. Следует отметить, что экспериментально невариантную точку равновесия датолит–данбурит можно было наблюдать при концентрации в растворе автоклава 3.75 моля ортоборной кислоты (или 40.5 г бора) на 1 кг H_2O [1], что вполне согласуется с данными настоящего исследования ФВ.

Чтобы лучше понять геохимическую специфику флюидов, формировавших боросиликатное оруденение, проведено сравнение с аналогичными данными по рудоносным флюидам TR–Th–U оруденения плутона Capitan (Канада) [10] и Sn–W оруденения в гранитах Mole (Австралия) [11]. Эти объекты выбраны потому, что только по ним имеется аналогичная информация. На рис. 2 показаны отношения содержаний различных элементов флюидов боросиликатной стадии к данным по составу флюидов перечисленных объектов. Как видно из рис. 2, содержание большинства элементов во флюидах боросиликатной стадии Дальнегорского месторождения меньше или близко к содержанию тех же элементов во флюидах TR–Th–U и Sn–W оруденения. Ближе всего к рудообразующему флюиду Дальнегорского месторождения состав малоплотной газовой фазы гетерогенного флюида Sn–W оруденения в гранитах Mole. Исключение составляют концентрации бора (основного полезного компонента), превышающие таковые на других объектах на 1–2 порядка. В этом отношении они сходны с минерало-

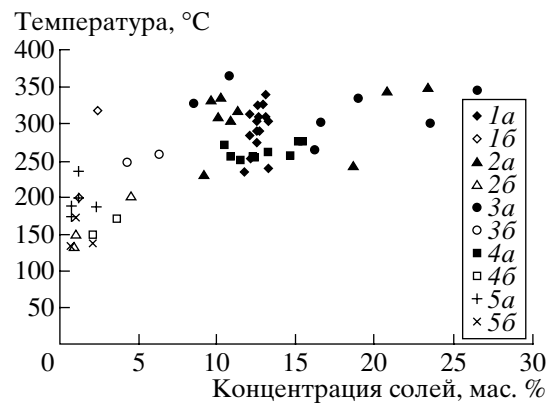


Рис. 1. Зависимость концентрации солей от температуры в рудообразующем флюиде Дальнегорского боросиликатного месторождения.

Первичные (а) и вторичные (б) включения в данбурите (1), датолите (2) и кварце (3) боросиликатной стадии и флюорите (4) и кварце (5) кварц-карбонатной стадии.

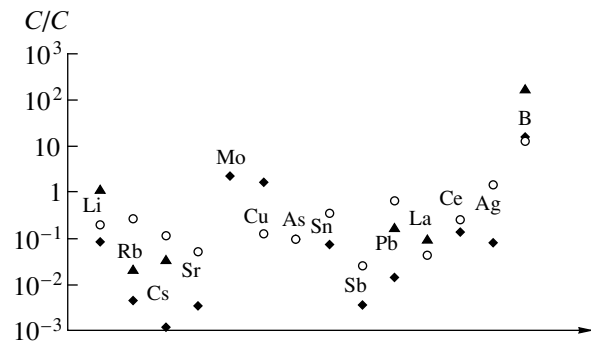


Рис. 2. Отношение содержания ряда элементов в рудообразующих флюидах боросиликатной стадии Дальнегорского боросиликатного месторождения к их содержанию в TR-носных рассолах плутона Capitan [10] (треугольники), в фазах концентрированных рассолов (ромбы) и малоплотном газовом флюиде (кружки) гетерогенного флюида, формировавшего Sn–W–F минерализацию в гранитах Mole [11].

образующими флюидами турмалинсодержащих миароловых пегматитов [3, 7], но в ФВ в минералах последних присутствует сассолин, тогда как ФВ в минералах боросиликатной стадии дочерних кристаллов сассолина не содержат. Как показано [12], сассолин из водного раствора ортоборной кислоты кристаллизуется только в кислых условиях. При $\text{pH} > 6$ вместо сассолина кристаллизуются другие бораты (в зависимости от состава раствора), хотя в растворе может преобладать ортоборная кислота. Поскольку флюид Дальнегорского месторождения явно находился в равновесии с кальцитом, отсутствие сассолина во флюидных включениях закономерно. А упоминавшиеся выше

Таблица 1. Результаты анализа водных вытяжек из включений в кварце (ПЗ) и флюорите (П13) Дальнегорского месторождения методом ICP MS (г/кг H₂O)

Компо- нент	Боросиликатная стадия			Кварц-кальцитовая стадия		
	ПЗ			П13		
	проба	фон	вытяжка	проба	фон	вытяжка
Li	0.104	0.013	0.09	0.571	0.557	0.014
Be	0.012	0	0.012	0.002	0.075	0
B	39.21	0.52	38.69	12.52	6.98	5.54
V	0.071	0	0.071	0.730	0.165	0.565
Cr	0.013	0	0.013	0.478	0.026	0.452
Mn	0.050	0.055	0	0.72	1.30	0
Co	0	0	0	0	0	0
Ni	0.464	0.332	0.132	2.35	1.77	0.58
Cu	0.373	0.0034	0.37	3.39	0.86	2.53
As	0.020	0	0.02	0.084	0	0.084
Rb	0.019	0.009	0.01	0.096	0.070	0.026
Sr	0.272	0.476	0	3.10	3.05	0.05
Y	0.005	0.00034	0.0047	0.013	0.04	0
Mo	0.022	0	0.022	0.058	0	0.058
Ag	0.004	0	0.004	0	0	0
Cd	0.0008	0	0.0008	0.12	0	0.12
Sn	0.025	0	0.025	0	0	0
Sb	0.0007	0	0.0007	0.096	0.19	0
Te	0	0	0	0	0	0
Cs	0.0044	0	0.0044	0.078	0.083	0
La	0.013	0	0.013	0.061	0.036	0.025
Ce	0.0086	0.0082	0	0.028	0	0.028
Pr	0.0039	0.0022	0.0017	0.038	0.015	0.023
Nd	0.0017	0.00114	0.00056	0.0739	0	0.074
Sm	0	0.0055	0	0	0.11	0
Eu	0.0045	0	0.0045	0.027	0.011	0.016
Gd	0	0	0	0	0.016	0
Tb	0	0.0018	0	0	0.013	0
Dy	0.0025	0.008	0	0	0.029	0
Ho	0.0009	0.0013	0	0.018	0.005	0.013
Er	0.0098	0.048	0.005	0.019	0.033	0
Tm	0.0006	0.0032	0	0.0052	0.0287	0
Lu	0.0002	0	0.0002	0.00087	0.0044	0
Yb	0.010	0	0.010	0	0.0417	0
Pb	0.101	0	0.101	1.52	0.30	1.22
U	0	0	0	0.014	0.026	0
Au	0.002	0	0.002	0.004	0	0.004

Таблица 2. Результаты анализа индивидуальных включений в минералах из руд Дальнегорского боросиликатного месторождения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с лазерным вскрытием включений

№ п/п	№ обр.	Минерал, стадия	Глубина, мкм	T _{гом.} , °C	T _{эвт.} , °C	T _{пл. льда} , °C	Экв. NaCl, мас. %	d, г/см ³	Объем ФВ, 10 ⁻⁵ см ³	Масса ФВ, 10 ⁻⁸ г	г/кг р-ра			
											B	Fe	Cu	Mg
1	ПЗ	Кварц, 2	26	367	-52	-7.4	11.0	0.732	11.00	8.05	6.20	<0.05	<0.01	0.56
2	ПЗ	То же	2	335	-64	-16.7	19.0	0.881	1.99	1.75	53.80	<0.25	<0.06	3.66
3	ПЗ	»	6	259	-37	-3.9	6.3	0.846	13.80	11.67	16.20	<0.04	<0.01	0.54
4	ПЗ	»	15	249	-31	-2.5	4.5	0.841	9.67	8.13	23.90	<0.05	<0.01	0.70
5	Qu	»	7	301	-62	-25.7	23.6	0.951	6.27	5.96	<0.20	<0.07	<0.02	1.24
6	Qu	»	4	328	-47.7	-5.8	8.5	0.896	4.25	3.80	<0.32	<0.11	0.73	1.28
7	Qu	»	7	164	-54	-23.4	22.7	1.076	14.86	15.99	<0.08	<0.03	0.35	<0.04
8	П20	Кварц, 3	16	186	-37	-0.4	0.7	0.889	25.38	22.56	<0.01	0.08	0.0	<0.01
9	П20	То же	12	140	-30	-1.2	2.1	0.945	4.96	4.68	<0.03	0.0	0.0	<0.04
10	П20	»	11	175	-32	-0.4	0.7	0.901	1.50	1.36	<0.09	<0.01	<0.01	<0.15
11	П6	»	2	173	-30	-0.5	0.9	0.905	2.03	1.84	<0.30	<0.08	1.4	3.45
12	П6	»	9	134	-29	-0.4	0.7	0.941	14.13	13.30	<0.04	<0.01	0.48	0.59
13	П6	»	36	188	-36	-1.3	2.2	0.897	58.27	52.27	<0.01	0.0	0.28	0.35
14	П13	Флюорит, 3	14	271	-53	-7.2	10.7	0.876	4.48	3.92	<0.41	<0.16	<0.04	1.67
15	П13	То же	27	255	-36	-8.5	12.3	0.909	44.38	40.34	<0.04	<0.02	0.17	0.09
16	П13	»	11	277	-37	-11.3	15.3	0.911	18.96	17.27	<0.09	<0.04	0.11	0.64
17	П13	»	4	170	-32	-2.1	3.6	0.926	52.50	48.61	<0.03	<0.01	0.0	0.11
18	П13	»	26	148	-36	-1.2	2.1	0.938	12.09	11.34	<0.14	<0.06	<0.01	<0.07
19	П13	»	54	257	-35	-10.7	14.7	0.926	141.93	131.43	<0.01	0.00	0.0	<0.01

неидентифицированные кристаллические фазы, скорее всего, являются легкорастворимыми боратами, поскольку обнаруженные концентрации бора превышают его растворимость при комнатной температуре. В то же время высокие концентрации бора во флюиде согласуются с борной спецификой оруденения. Как показано ранее для тяжелых металлов [13], рудообразующие флюиды характеризуются достаточно высокими концентрациями полезных компонентов, начиная с концентрации 0.1 моль/кг раствора. Для Дальнегорского месторождения установлены концентрации 5.0–0.5 моль/кг раствора, что вполне соответствует критерию рудоносности.

Из полученных результатов следует, что для образования Дальнегорского и, вероятно, других подобных месторождений необходим источник растворов с аномально высоким содержанием бора. Как показано ранее [3], одним из таких источников может служить глубоко дифференцированная гранитная магма.

Авторы признательны О.Ф. Мироновой, Н.М. Савельевой и С.А. Горбачевой за помощь в проведении аналитических работ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 01-05-64675) и Фонда содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куришкова Л.Д. Физико-химические условия образования скарново-боросиликатных месторождений. М.: Наука, 1976. 274 с.
2. Малинко С.В., Лисицын А.Е., Руднев В.В. и др. // Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979. Т. 1. С. 98–106.
3. Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю., Загорский В.Е. и др. // Петрология. 2000. № 3. С. 241–266.
4. Bodnar R.J., Vityk M.O. // Fluid inclusions in Minerals: Methods and Applications. Edited by: Benedetto De Vi-

- vo & Maria Luce Frezzotti. Pontignano: Siena, 1994. P. 117–130.
5. Миронова О.Ф., Наумов В.Б., Салазкин А.Н. // Геохимия. 1992. № 7. P. 979–991.
 6. Савельева Н.И., Прокофьев В.Ю., Долгоносков А.М. и др. // Геохимия. 1988. № 3. С. 401–408.
 7. Прокофьев В.Ю., Акинфиев Н.Н., Грознова Е.О. // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44. № 5. С. 386–397.
 8. Ишков Ю.М., Рейф Ф.Г. Лазерно-спектральный анализ включений рудоносных флюидов в минералах. Новосибирск.: Наука, 1990. 93 с.
 9. Борисенко А.С. // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–27.
 10. Campbell A.R. Magmas, Fluids, and Ore Deposits. Short Course. Victoria, British Columbia. 1995. V. 23. P. 291–308.
 11. Audetat A., Gunter D., Heinrich C. A. // Geochim. et cosmochim. acta. 2000. V. 64. №. 19. P. 3373–3393.
 12. Валяшко М.Г., Голде Г.К. // ЖНХ. 1960. Т. 5. В. 6. С. 1316–1328.
 13. Рейф Ф.Г., Прокофьев В.Ю., Боровиков А.А. и др. // ДАН. 1992. Т. 325. № 3. С. 585–589.