

УДК 550.42

## ПРИРОДА РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ ДАЛЬНЕГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ: ИЗОТОПНЫЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИЗМЕНЕННЫХ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

© 2011 г. Е. О. Дубинина, В. А. Баскина, А. С. Авдеенко

*Институт геологии, рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
119017, Москва, Ж-17, Старомонетный пер., 35*

Поступила в редакцию 19.04.2010 г.

Исследован изотопный состав кислорода в окологорудных измененных породах Дальнегорского боросиликатного месторождения с целью установления источника бора и природы рудообразующих растворов, активных на стадии формирования промышленных боросиликатных руд. Изучена связь изотопно-кислородных и геохимических характеристик измененных магматических пород, занимающих разные структурные и временные позиции относительно рудной зоны: прерудных высококальциевых пород, расположенных непосредственно в зонах дацолитовой минерализации; щелочных базальтов, габброидов и их брекчий из осадочной рамы месторождения и пострудных базальтов, андезито-базальтов и долеритов. Применен подход, основанный на том, что взаимодействие вмещающих пород с водным флюидом должно приводить не только к изменению изотопного состава кислорода, но и к геохимическим сдвигам по компонентам рудообразующих растворов.

Признаки нарушения изотопно-кислородной системы характерны для всех изученных пород — величины  $\delta^{18}\text{O}$  в них резко понижены, что указывает на взаимодействие с водным флюидом при повышенных температурах. Самые низкие величины  $\delta^{18}\text{O}$  (от  $-2.9$  до  $+0.1\%$ ) характерны для дорудных высоко- и ультракальциевых пород из скарново-дацолитовой зоны. Для пород, залегающих в осадочной раме борного месторождения, характерен диапазон  $\delta^{18}\text{O}$  от  $+2$  до  $-0.9\%$ . Для пострудных андезито-базальтов, базальтов и долеритов прослеживается связь величин  $\delta^{18}\text{O}$  с их удаленностью от рудной зоны, вариации составили от  $0$  до  $+7\%$ .

Изотопный состав кислорода водного компонента флюида свидетельствует о его экзогенном происхождении. Сопоставление геохимических и изотопных характеристик рудообразующего флюида приводит к выводу: им могли быть глубинные подземные воды, аналогичные современным водам альпийской зоны складчатости, которые содержат до  $700\text{--}1000$  мг/л В и отличаются высокими содержаниями К, Li, Rb, Cs и высоким отношением К/Na. Подобные геохимические аномалии характерны для растворов флюидных включений в кварце из рудных зон. Не исключено, что источником В могли также являться континентальные эвапориты. Соотношение величин  $\delta^{18}\text{O}$ , К-Аг-датировок и геохимических характеристик дорудных и пострудных измененных пород позволяет предполагать, что разгрузка подземных бороносных вод происходит через узкую систему каналов, приуроченных к телам дорудных базальтов, и, возможно, инициирована процессом внедрения базальтов и долеритов.

### ВВЕДЕНИЕ

Дальнегорское скарновое месторождение бора, уникальное по масштабам, изучается много лет, и его описанию посвящена обширная литература. Тем не менее вопросы об источниках бора, о природе и свойствах рудоносных флюидов служат предметом дискуссии. Преобладают представления о связи боросиликатного оруденения с щелочно-основными расплавами локального магматического очага и породившими их ювенильными флюидами (Говоров, 1976; Малинко и др., 1994; Малинко, 1992). Реже высказываются мнения о гранитах как об источнике бора (Малинко и др., 1994; Раткин, Ватсон, 1993; Носенко и др., 1990; Obolenskiy *et al.*, 2007) или об извле-

чении бора из вмещающих известняков (Школьник и др., 2003).

Существующие взгляды на формирование боросиликатных руд основаны на результатах, полученных с помощью разных методов, причем объектом изучения являлись как сами руды, так и вмещающие породы. Изучение стабильных изотопов легких элементов (О, С, В) проводилось в основном на минералах рудных ассоциаций — дацолите, данбурите, кальците, кварце (Малинко и др., 1994; Раткин, Ватсон, 1993; Школьник и др., 2003). Публикации, посвященные изотопно-кислородным исследованиям вмещающих магматических пород Дальнегорского месторождения, отсутствуют, несмотря на то, что всеми исследователями подтверждается значительная роль флюидной фазы в процессах переноса и отложения боросиликатных руд.

Адрес для переписки: Е.О. Дубинина. E-mail: delta@igem.ru

В настоящей статье приведены изотопно-кислородные и геохимические характеристики измененных окolorудных магматических пород, которые занимают разные структурные и временные позиции относительно рудной зоны. Для такого подхода Дальнегорское боросиликатное месторождение представляет исключительно удачный объект: скарны, руды, скопления мелких интрузивных тел и даек сосредоточены на площади, диаметром менее 2 км. Специфические преобразования пород прерудных магматических тел позволяют считать, что эти изменения возникают под влиянием рудообразующих флюидов.

Изотопно-кислородная зональность вмещающих пород достаточно давно используется в рудной геологии, причем часто изучение изотопного состава кислорода пород, вмещающих рудные объекты, является не менее информативным, чем изотопное исследование минералов рудных ассоциаций. Исторически изотопно-кислородные сдвиги во вмещающих породах рассматриваются как показатель участия флюидных систем различного происхождения, например, связанных с внедрением крупных магматических тел или возникающих при контактовом метаморфизме (Taylor, 1997; Baumgarther, Valley, 2001). На многих гидротермальных, медно-порфировых, золоторудных, полиметаллических месторождениях изотопный состав кислорода вмещающих изверженных и осадочных пород является измененным, а минимальные значения  $\delta^{18}\text{O}$  приурочены к наиболее продуктивным участкам рудных площадей (Vázquez *et al.*, 1968; Beaty, Taylor, 1982; Green *et al.*, 1983; Criss *et al.*, 1985; Natio *et al.*, 1995).

Подход, примененный в данной работе, основан на идее, что изменение окружающих пород рудообразующим водным флюидом должно приводить не только к изотопно-кислородным, но и к геохимическим сдвигам в породах, прежде всего по компонентам, типичным для рудообразующих растворов. Объектом исследований были выбраны три группы вмещающих магматических пород Дальнегорского месторождения. Две группы – более ранние по отношению к процессу формирования промышленного боросиликатного оруденения. К ним относятся прерудные высококальциевые породы, расположенные непосредственно в зоне скарнирования и датолитовой минерализации, и щелочные базальты, габброиды и их брекчии, расположенные в осадочной раме месторождения. Третья группа представлена пострудными базальтами, андезито-базальтами и долеритами, дайки которых расположены как в

непосредственной близости к рудной зоне, так и на удалении от нее.

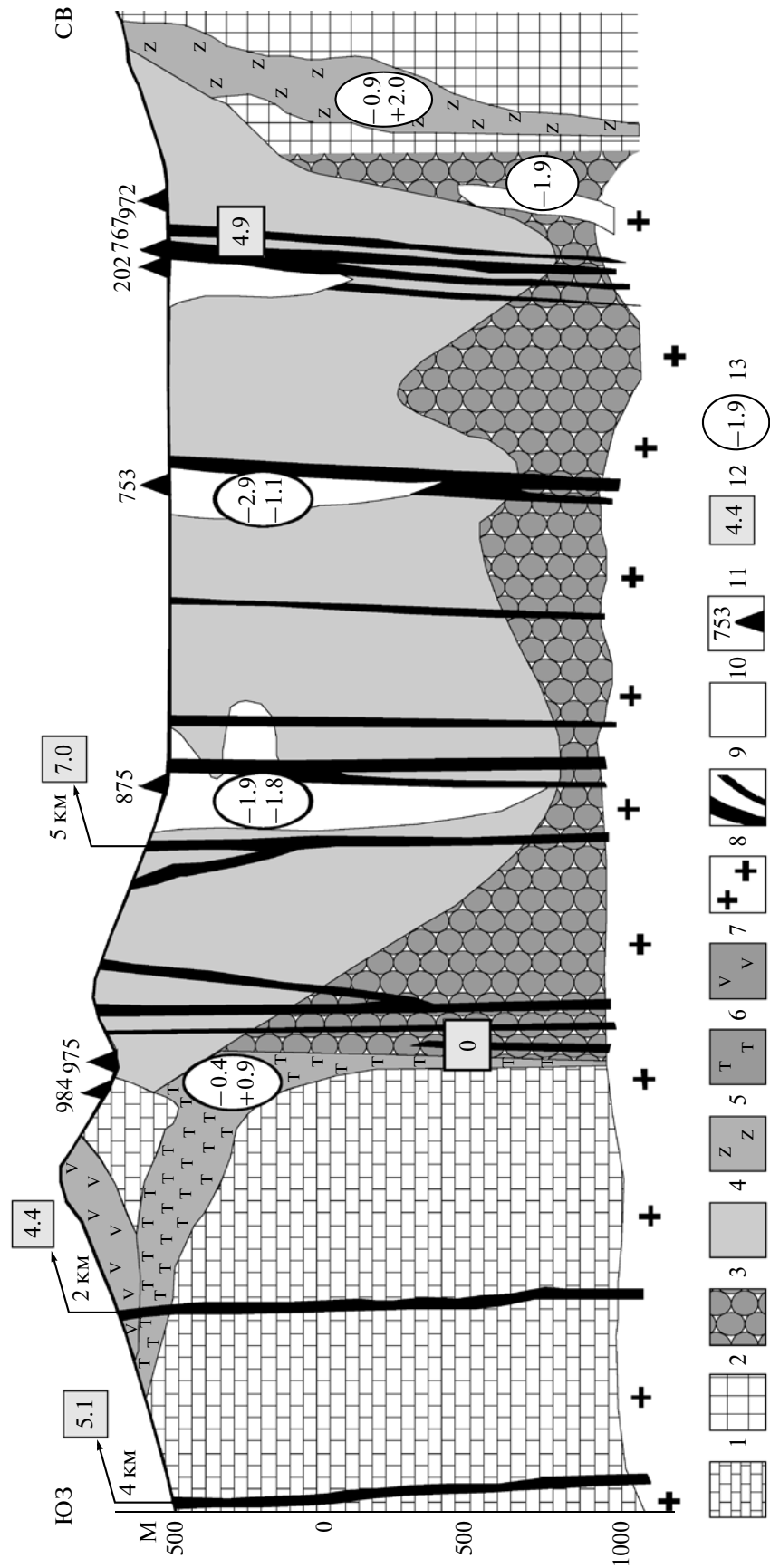
### КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Геологии Дальнегорского месторождения, расположенного в Приморье (44°34'N; 135°37'E), уделено много внимания в литературе (Раткин, Ватсон, 1993; Носенко и др., 1990; Obolenskiy *et al.*, 2007; Баскина, 2006). Месторождение приурочено к горсту складчатого фундамента и рифтогенному поясу север-северо-восточного простирания, на пересечении с север-северо-западными и юго-восточными системами разломов. В юго-восточной части месторождения в составе фундамента преобладают алевролиты, углистые алевролиты, кремнистые сланцы и песчаники юрско-раннемеловой горбушинской серии, а в центральной части – алевролиты, песчаники и глыбы известняков валанжинской олистостромовой толщи. Смятые в крутые складки мезозойские отложения прорваны телами меловых щелочных габбро и долеритов, там же залегают близкие по составу и облику щелочно-основные тела и зоны щелочных метасоматитов, датированные палеогеном (фиг. 1). Боросиликатные руды приурочены к инфильтрационным известковым скарнам в крутопадающей пластине триасовых известняков – глыбе в составе валанжинской олистостромы. На месторождении установлено несколько этапов скарнирования и отложения боросиликатов. Промышленные датолитовые руды вскрыты в интервале глубин от +500 до –560 м. Рудное тело имеет трубообразную форму длиной 2400 м. Оно простирается в северо-восточном направлении (40°–60°) и падает к северо-западу под углами 70°–85°. Прослеженная по падению длина рудного тела составляет 1600 м. В центральной части месторождения известняки полностью скарнированы на 500–600 м по мощности и до 1 км на глубину. Предполагается (Раткин и др., 1992; Носенко и др., 1990), что аномальная по объему концентрация борных руд связана с наличием мощного вертикального блока известняков и повышенной проницаемостью образованных по ним скарнов.

Магматические породы внедрялись как до образования промышленных руд, так и после. В терригенно-кремнистых толщах складчатого основания за пределами месторождения широко распространены позднемезозойские щелочные базальты и габброиды, среди которых преобладают доорогенные и раннеорогенные тела, датированные K-Ar-методом

**Фиг. 1.** Схематический разрез через зону промышленного боросиликатного оруденения Дальнегорского месторождения.

1 – известняки, триас; 2 – кремнистые сланцы и алевролиты горбушинской серии; 3 – ранние скарны; 4 – поздние скарны с промышленным датолитовым оруденением; 5 – щелочные базальты рамы месторождения; 6 – Na-трахиты; 7 – андезиты, палеоген; 8 – граниты долинные; 9 – дайки базальтов и андезито-базальтов; 10 – скопления высококальциевых дорудных пород в поздних скарнах; 11 – скважины. Интервалы величин  $\delta^{18}\text{O}$ : 12 – в пострудных дайках базальтов и андезито-базальтов, 13 – в высококальциевых дорудных породах.



в интервалах 160–145, 135–116, 104–90 млн. лет. Ряд сходных по облику и составу щелочнобазальтовых тел в пределах месторождения, по результатам К-Аг-метода датирования, относится уже к позднему мелу–палеогену (109, 77, 72–70, 65, 59 млн. лет) (Баскина и др., 2005). Широко распространенные на месторождении до- и пострудные палеогеновые дайки базальтов и андезито-базальтов образуют север-северо-восточные и север-северо-западные пояса.

В центральной части месторождения расположено скопление даек и субвулканических тел высоко- и ультракалиевых пород, становление которых предшествовало отложению датолитовых руд. Эти породы ранее рассматривались как дифференциаты очага щелочных базальтов, являющегося источником бора (Говоров, 1976; Малинко, 1992; Малинко и др., 1994; Носенко и др., 1990). Они отличаются специфическим положением в структуре месторождения — их скопления в виде даек и мелких лакколитов в зонах отслаивания сосредоточены на площади  $1.8 \times 0.9$  км, вертикальный диапазон их залегания, вскрытый карьером и по результатам бурения, составляет около 900 м.

Эти породы, часто называемые латитами, пространственно совмещены с залежами промышленных руд, причем за пределами рудных залежей их аналоги в регионе не встречены — ни на других месторождениях, ни в свитах базальтовых даек, ни в ареалах палеогеновых вулкаников. Породы не обнаруживают минералого-геохимических признаков принадлежности к базальтам щелочной серии (Баскина и др., 2009). В них отсутствуют оливин, флогопит, керсутит и акцессорные минералы, характерные для калиевых щелочных пород. Не удалось в них обнаружить и фенокристы ортоклаза, лейциита или эпидейцита, упоминавшиеся при описании этих пород ранее. Вкрапленники, микрофенокристы и лейсты представлены основными плагиоклазами ( $An = 65–80$ ), низкожелезистыми титанистыми авгитами и диопсид-авгитами ( $F_{18–32}$ ,  $TiO_2 = 0.8–2.5\%$ ) — такими же, как в пострудных палеогеновых базальтах.

От предшествующих калиевых габбро и долеритов эти породы отличаются более низкими концентрациями Zr, Nb, Ta, LREE, а также рядом геохимических отношений (например, Ba/Nb). По сравнению с базальтами пострудных даек, в них значительно повышены концентрации K, Ba, Rb и отношение K/Na. На контакте с дорудными скарнами в их телах наблюдается плотная флюидальная закалка с содержанием  $K_2O$  до 9–11% со слабо индивидуализированным калиевым полевым шпатом.

На основании этих и других признаков было сделано предположение (Баскина и др., 2009), что пострудные высококалиевые породы не являются поздней фазой щелочного магматического комплекса, а представляют тела дайкового комплекса поздне-меловых–палеогеновых базальтов. Дайки, располо-

женные в центре месторождения, в зоне активности флюидного канала, могли служить проводниками рудоносных растворов, поскольку они изменены до состава ультракалиевых пород, отнесенных к латитам. Ряд наблюдений подтверждает такую точку зрения. В центре некоторых тел сохранились участки, где зафиксированы пути перемещения богатых калием флюидов вдоль границ текстурной неоднородности в базальтах — линзы буроватой и белесой связующей массы, напоминающие фьямме в расчлененных вулканиках. Характерная черта данных пород — присутствие в них позднего ортоклаза в виде псевдоморфоз по плагиоклазам, миндалину и прожилкам. Независимо от форм выделения и объема в том или ином участке породы, ортоклазы характеризуются постоянным содержанием  $Na_2O$  (0.3–0.9%) на фоне высоких концентраций бария (2000–7000 г/т). Геохимическое, минералогическое и петрологическое изучение латитов (Баскина и др., 2009) привело к предположению, что их изменение произошло на стадии рудоотложения горячими водными растворами, обогащенными Ba, K, B и Rb и не содержащими высокозарядных Zr, Nb, Ta и P3Э. Чтобы избежать терминологической путаницы, данные породы в тексте статьи будут именоваться высококалиевыми дорудными породами.

#### МЕТОДИКА ИЗОТОПНО-КИСЛОРОДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изотопный анализ кислорода в валовых пробах пород и минералах (кварце и датолите), результаты которого представлены в табл. 1 и 2, проводился с использованием метода фторирования. В качестве реагента для разложения силикатных проб применялся пентафторид брома (Clayton, Mayeda, 1963). Навеска образца составляла 10 мг, для контроля правильности анализа в каждой партии из 5 образцов проводилось разложение международного стандарта NBS 28, изотопный состав кислорода которого соответствовал принятому значению и составлял  $9.6 \pm 0.2\%$ . Реакция образцов с  $BrF_5$  протекала при температуре  $600^\circ C$  в течение 12 ч.

После реакции газообразный кислород образца очищался криогенным методом и собирался на молекулярном сите при температуре жидкого азота. Далее в полученном  $O_2$  определялся изотопный состав кислорода на газовом масс-спектрометре “DELTA<sup>plus</sup>” (Finnigan). При измерениях использовался рабочий эталон  $O_2$ , изотопный состав которого калиброван относительно международного стандарта SMOW. Воспроизводимость анализа контролировалась по параллельным пробам и составила  $\pm 0.3\%$ .

В двух образцах (фрагмент линзы светлого фельзита — образец 110/04 и скарнированная порода — образец 2122/4) предварительные исследования показали высокую вероятность присутствия карбонатных фаз. Поэтому изотопный анализ кислорода

**Таблица 1.** Изотопный состав кислорода вмещающих магматических пород и руд Дальнегорского месторождения

№ образца	Описание образцов	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰
<i>Высоко- и ультракалиевые породы предрудных тел в скарново-дацитово-датолитовой зоне</i>		
2122	Микрофельзит из зоны закалки дайки	-1.9
2527	Порода с миндалинами ортоклаза	-1.8
110/04	Порода со светлыми линзами богатого К фельзита, вал	-1.1
110 т	Темная матрица образца 110/04	-1.2
110 св	Линза светлого фельзита из образца 110/04	-2.9
110 св (*)	» после обработки HCl	-2.9
972	Ультракалиевая порода, скв. 97, глубина 1000 м	-1.9
210/04	Калиевая порода	0.1
2122/4	Скарнированная калиевая порода	3.4
2122/4 (*)	» после обработки HCl	3.5
<i>Датолит из скарново-рудных зон</i>		
1С	Кварц-кальцит-датолитовые руды, карьер Западный, датолит	-0.9
2С	Кварц-кальцит-датолитовые руды, карьер Западный, датолит	0.2
6Ц	Друза крупнокристаллического датолита, карьер Центральный	1.5
<i>Зоны брекчирования в щелочных базальтах и базальт-яшмовых агрегатах</i>		
37	Щелочной базальт с яшмовидной гидробрекчией, вал	0.1
37 б	Фрагмент базальта из образца 37	1.0
37 я	Фрагмент яшмовидной гидробрекчии из образца 37	0.0
90 б	Базальт из зоны дробления в ассоциации с яшмой	-0.5
90 я	Яшма из образца 90 б	1.6
2361	Щелочной базальт	-2.0
2361 с	Милонит из тонких просечек в базальте из образца 2361	-0.9
<i>Базальты и андезито-базальты послерудных даек, визуально неизменные</i>		
378/87	Андезито-базальт с роговой обманкой, Светлый отвод	5.1
1348/88	Долерит, участок Партизанский	4.4
348/86	Базальт с оливином, Падь Шубина	7.0
438/87	Трахибазальт в зоне борного месторождения, скв. 975	0.0
2441/90	Долерит послерудный, вблизи канала калиевых дорудных пород	4.9
<i>Щелочные габбро и метасоматиты пород рамы месторождения</i>		
40/03	Габбро оливинное, ранний мел	1.9
38/03	Габбро щелочное, мел-палеоген	-0.9
2496/90	Габбро гидротермально измененное, мел-палеоген	2.0
2424/90	Натровый трахит (метасоматит щелочной), мел-палеоген	0.9
47/03	Натровый трахит (метасоматит щелочной), палеоген	-0.4

**Таблица 2.** Температура и  $\delta^{18}\text{O}$  водного компонента флюида для ассоциации Qtz-Dat из промышленных руд Дальнегорского месторождения

№ образца	Dat	Qtz	$T$ , °C*	$T_{\text{гом}}$ , °C**	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ , ‰*
Б-100	1.5	3.7	330	304-328	-2.5
Б-М	-3.4	-1.7	440		-5.5

\* Расчет с использованием (Zheng, 1993<sub>1, 2</sub>).

\*\* Данные по флюидным включениям (Баскина и др., 2009).

в них проводился как обычным способом, так и с предварительным выщелачиванием разбавленной HCl (около 15 мин. при комнатной температуре). После обработки кислотой образец 4–5 раз промывался дистиллированной водой, затем – трижды ацетоном и высушивался при 120°C. Далее проводился его изотопный анализ по обычной схеме. В обоих случаях получены неразличимые в пределах точности анализа величины (табл. 2), что указывает на ничтожное влияние примеси карбонатных фаз в этих образцах на получаемые методом фторирования величины  $\delta^{18}\text{O}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Изотопный состав кислорода вмещающих пород*

Полученные величины  $\delta^{18}\text{O}$  всех исследованных пород (табл. 1) являются пониженными относительно величин, характерных для неизмененных пород основного состава, что предполагает взаимодействие с водным флюидом при повышенных температурах. Самые низкие величины  $\delta^{18}\text{O}$  характерны для высококалийевых пород из скарново-дактолитовой рудной зоны. Изотопно-кислородное облегчение в этих породах происходит согласованно со степенью участия флюида в их формировании: калиевые и ультракалийевые породы (+0.1...–1.9‰) – микрофелзит из зоны закалки и порода с миндалинами ортоклаза (–1.8...–1.9‰) – линза светлого высококалийевого фельзита (–2.9‰). Образец скарнированной породы отличается повышенным значением  $\delta^{18}\text{O}$  и выпадает из общей последовательности, указывая на то, что процесс скарнообразования не приводил к значительному облегчению изотопного состава кислорода этих пород.

Следы гидротермальных изменений характерны и для пород, залегающих в осадочной раме борного месторождения – калиевых щелочных габбро и натровых трахитов, в которых вариации  $\delta^{18}\text{O}$  лежат в интервале от +2 до –0.9‰. Породы из зон дробления в осадочной раме месторождения – щелочные базальты и яшмовидные гидробрекчии имеют близкий к дорудным высококалийевым породам интервал  $\delta^{18}\text{O}$ , но большинство значений, полученных для яшмовидных агрегатов гидробрекчии, более тяжелое (0...–1.6‰).

Для палеогеновых андезито-базальтов, базальтов и долеритов прослеживается отчетливая связь между величинами  $\delta^{18}\text{O}$  и их расположением относительно центра борной минерализации. Породы, расположенные в центре и на флангах рудного поля, имеют более низкие  $\delta^{18}\text{O}$  (+4.4...+4.9‰), чем удаленные на 4–5 км от центра зоны борной минерализации (+5.1...+7.0‰). В этой группе самой низкой величиной  $\delta^{18}\text{O}$  (0‰) характеризуются трахибазальты скважины 975, находящейся в центре рудного поля.

Таким образом, следы гидротермальных изменений, приводящих к нарушению изотопно-кислородной системы, характерны для всех изученных пород – дорудных пород, пород рамы месторождения и пострудных базальтов и долеритов.

### *Изотопные параметры рудообразующего флюида*

Для оценки диапазона температуры и величин  $\delta^{18}\text{O}$  водного компонента флюида, характерных для формирования кварц-дактолитовой ассоциации основных промышленных руд Дальнегорского месторождения, был изучен изотопный состав кислорода в мономинеральных фракциях кварца и дактолита. Изотопный состав кислорода дактолита не является однородным: величины  $\delta^{18}\text{O}$  в этом минерале изменяются от –3.4 до +1.5‰ (табл.1, 2). Эти значения близки к опубликованным ранее:  $-5.3 \pm -1.6‰$  (Малинко и др., 1994) и  $-3 \pm -1.6‰$  (Школьник и др., 2003), но несколько расширяют наблюдаемый диапазон в сторону увеличения  $\delta^{18}\text{O}$  (до +1.5‰).

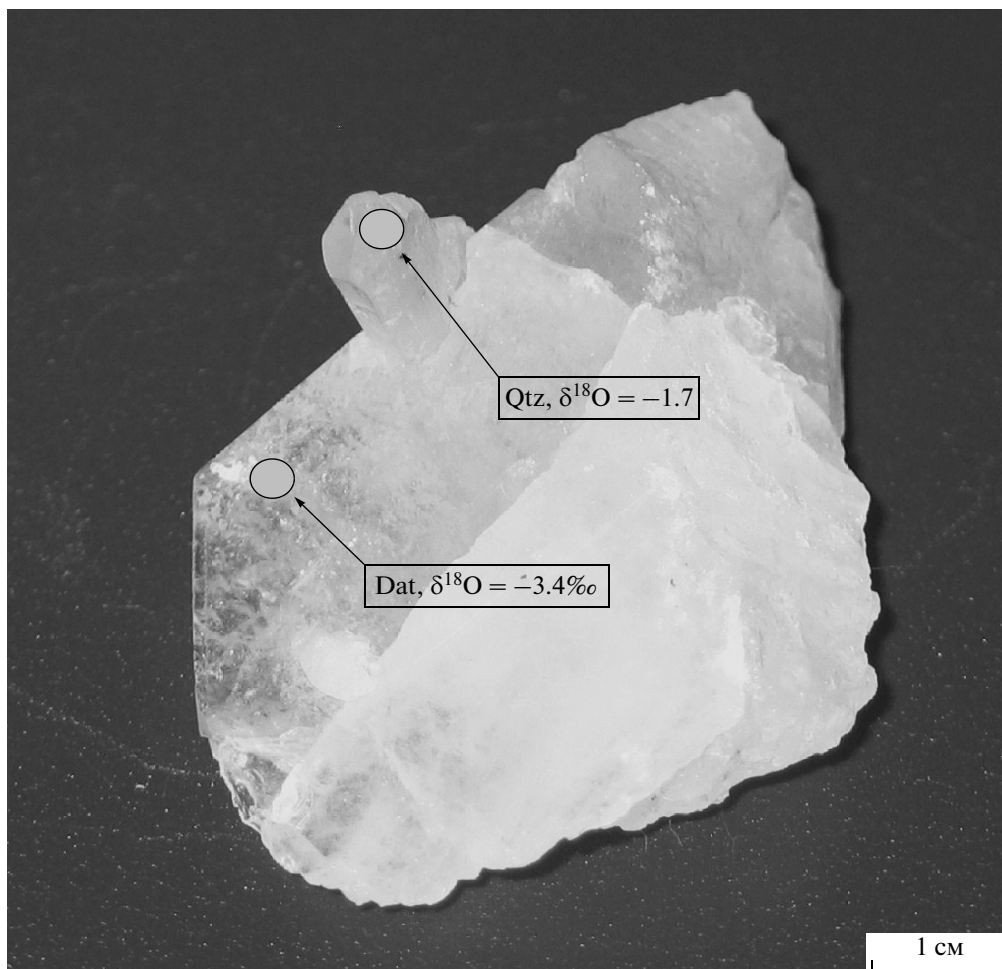
В двух образцах кварц-дактолитовых ассоциаций, для которых были получены максимальная и минимальная величины  $\delta^{18}\text{O}$  дактолита, был определен изотопный состав кислорода сосуществующего с дактолитом кварца (табл. 2). Образец Б-100 являлся одним из опорных при изучении флюидных включений в предыдущих исследованиях (Баскина и др., 2009), образец Б-М был выбран как типичный представитель характерных крупнокристаллических друзовых кварц-дактолитовых агрегатов (фиг. 2).

Температура изотопного равновесия для пары кварц–дактолит и изотопный состав кислорода водного компонента флюида, равновесного с данной ассоциацией при полученных температурах, рассчитывались с использованием теоретических уравнений:

$$10^3 \ln \alpha (\text{дактолит} - \text{H}_2\text{O}) = 4.333 \times (10^6/T^2) - 6.21 \times (10^3/T) + 1.99 \text{ (Zheng, 1993}_1\text{)}$$

$$\text{и } 10^3 \ln \alpha (\text{кварц} - \text{H}_2\text{O}) = 4.480 \times (10^6/T^2) - 4.77 \times (10^3/T) + 1.71 \text{ (Zheng, 1993}_2\text{)}.$$

Результаты измерений и расчетов суммированы в табл. 2, где также приведены данные по температуре гомогенизации флюидных включений в образце Б-100, которые хорошо согласуются с оценкой температуры по изотопному Qtz-Dat-геотермометру. В образце Б-М температура, рассчитанная по изотопному равновесию Qtz-Dat (443°C), оказалась несколько выше, чем максимальная температура, определенная В.Ю. Прокофьевым (Баскина и др. 2009) по другим образцам (150–405°C). В табл. 2 приведены рассчитанные величины  $\delta^{18}\text{O}$  водного компонента флюида, принимавшего участие в отложении промышленных дактолитовых руд. Необходимые данные по геохимии изверженных пород Дальнегорского месторождения, приведены в табл. 3.



**Фиг. 2.** Типичный крупнокристаллический друзовый кварц-датолитовый агрегат (образец Б-М, табл. 3). Указаны зоны отбора проб и величины  $\delta^{18}\text{O}$ , полученные для этого образца.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

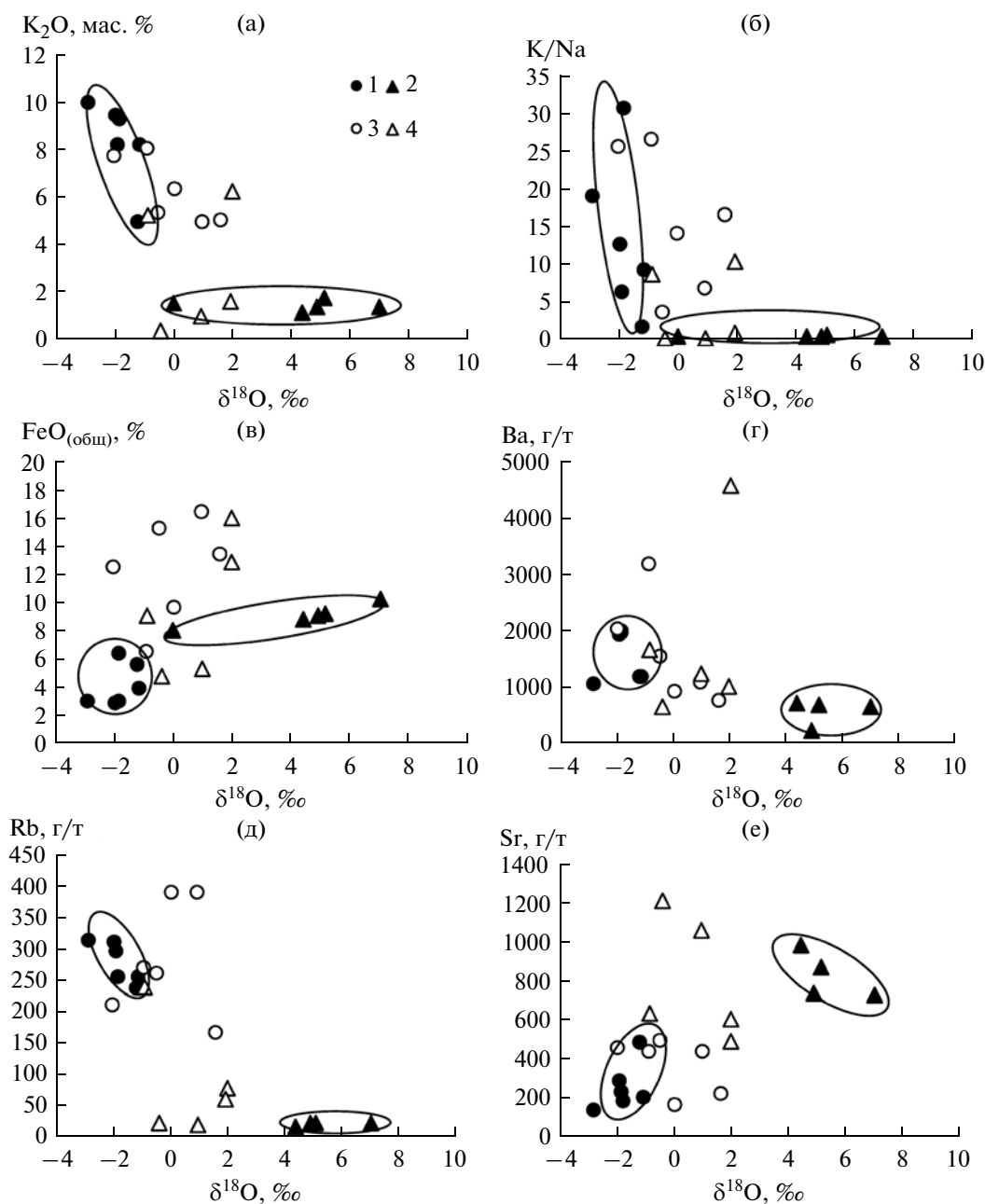
### *Изотопно-кислородные и геохимические параметры измененных пород*

Величина изотопно-кислородного сдвига измененной породы определяется степенью ее взаимодействия с флюидом, которая для пород, находящихся в разных структурных позициях относительно центра рудной зоны, должна быть разной. Понижение величины  $\delta^{18}\text{O}$  показывает направление процесса — наиболее измененными флюидной системой являются породы с наиболее низкими величинами  $\delta^{18}\text{O}$ . Если флюид, изменявший породы, — раствор с определенными геохимическими особенностями, то неизбежно должна наблюдаться связь между изотопным составом кислорода измененных пород и набором геохимических параметров, которые характерны для флюида. Предполагается, что рудообразующий флюид обогащен не только В, но и К, Ва и имеет высокое отношение К/Na.

В дорудных породах эти геохимические параметры показывают отчетливую связь с изменением ве-

личин  $\delta^{18}\text{O}$ . Наиболее ярко это проявляется в поведении щелочей — К и Na. На фиг. 3а, 3б видно, что с возрастанием степени изменения дорудных пород (т. е. с уменьшением  $\delta^{18}\text{O}$ ) возрастает содержание  $\text{K}_2\text{O}$  и величина отношения К/Na. Подобным образом ведут себя и изверженные породы из осадочной рамы борного месторождения. С возрастанием степени изменения дорудных пород происходит накопление Ва и Rb (фиг. 3г, 3д). По сравнению с породами рамы месторождения, дорудные породы, более тесно связанные с рудоотложением, максимально обогащены этими элементами. Стронций и железо ведут себя противоположным образом — возрастание степени изменения пород сопровождается падением их концентраций, причем минимум содержаний Fe и Sr наблюдается в дорудных породах (фиг. 3в, 3е).

Анализ полученных изотопно-геохимических корреляций позволяет прийти к заключению, что рудообразующая флюидная система действительно характеризовалась высокими содержаниями К (с высоким соотношением К/Na), Ва и Rb, которые приносились в дорудные породы месторождения.



**Фиг. 3.** Изотопно-геохимические корреляции вмещающих магматических пород Дальнегорского месторождения.

1 – высоко- и ультракалиевые предрудные породы в скарново-дацитово-вой зоне; 2 – базальты и андезиты-базальты послерудных даек; 3 – базальты и базальт-яшмовые агрегаты из зоны гидробрекций; 4 – габбро и метасоматиты пород рамы месторождения.

Вынос Fe и Sr указывает на недосыщенность флюида этими элементами при  $T$ - $P$ -параметрах взаимодействия с породами. Данное заключение поддерживает представления о природе высококалиевых дорудных пород как о продукте изменения базальтов (аналогичных пострудным базальтам и долеритам) рудообразующим флюидом борного месторождения (Баскина и др., 2009).

#### *Условия взаимодействия рудообразующего флюида с дорудными породами*

Формирование элементного и изотопного состава дорудных пород произошло под воздействием рудообразующего флюида, что подтверждено при сопоставлении изотопного состава кислорода этих пород с величинами  $\delta^{18}\text{O}$  флюида, установленными из равновесий кварц-дацит в рудных ассоциаци-



Таблица 3. Химический состав и возраст изверженных пород Дальнегорского месторождения

№ образца	110/04	110-г	110-св	2122	2527	972	2424/90	47/03	40/03	38/03	2496/90
	<i>Предрудные высококальциевые породы</i>						<i>На-трахиты и габбро рамы месторождения</i>				
$\delta^{18}O, ‰$	-1.1	-1.2	-2.9	-1.9	-1.8	-1.9	0.9	-0.4	1.9	-0.9	2.0
Возраст, млн. лет		57 ± 1.4	53 ± 1.7	57 ± 1.4	56 ± 1.4	58 ± 1.2	72 ± 3	59 ± 3	109 ± 6	70 ± 2	77 ± 2
Мас. %											
SiO <sub>2</sub>	53.7	52.3	56.6	56.2	54.6	56.0	58.3	58.7	45.4	45.4	46.9
TiO <sub>2</sub>	1.4	1.2	1.4	1.0	1.0	1.1	0.5	0.4	3.5	3.2	4.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.5	17.5	15.8	14.4	12.5	15.7	18.5	17.9	9.6	12.4	13.1
FeO*	3.9	5.6	3.0	6.4	3.0	2.9	5.3	4.9	16.0	9.1	13
MgO	2.3	4.5	2.0	2.8	1.9	3.9	3.3	3.5	13.2	9.1	6.4
CaO	10.7	9.6	7.8	9.2	14.2	7.9	4.4	3.6	8.4	9.0	8.2
Na <sub>2</sub> O	0.6	2.1	0.4	0.9	0.2	0.5	8.1	8.9	1.4	0.4	0.4
K <sub>2</sub> O	8.2	4.9	10.0	8.2	9.3	9.4	0.9	0.3	1.5	5.2	6.2
K/Na	9.0	1.5	18.8	6.0	30.7	12.4	0.1	0.0	0.7	8.6	10.2
г/г											
Sr	192	474	122	221	169	275	1050	1200	594	627	484
Ba	1152	1157	1028	1926	1984	1921	1220	623	990	1651	4574
Rb	256	236	315	296	254	312	19	21	58	241	77
Y	18	15	19	16	17	21	32	27	44	35	41
Zr	61	65	52	68	54	64	240	217	345	231	393
Nb	9	5	9	8	7	9	70	82	55	131	79

Таблица 3. Продолжение

№ образца	2361	2361 св	37 я	37 б	90 б	90 я	2441/90	378/87	348/86	1348/88	438/87
	<i>Гидротермально-измененные базальты гидробрекчий</i>						<i>Пострудные изверженные породы</i>				
$\delta^{18}\text{O}$ , ‰	-2.0	-0.9	0.0	1.0	-0.5	1.6	4.9	5.1	7.0	4.4	0.0
Возраст, млн. лет		59 ± 4	65 ± 2	65 ± 2	65 ± 1.6	59 ± 1.6	54 ± 2	53 ± 5	54 ± 2	50 ± 1.2	46 ± 1.2
Мас. %											
SiO <sub>2</sub>	45.2	61.6	59.6	38.8	42.8	55.6	52.1	51.4	54.1	53.6	51.2
TiO <sub>2</sub>	3.7	2.5	1.7	2.8	3.8	2.2	1.0	1.4	1.4	1.2	1.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.1	11.3	13.4	13.6	16.1	11.6	16.9	15.2	15.2	16.0	17.0
FeO*	12.6	6.5	9.7	16.5	15.3	13.5	9.2	9.3	10.3	8.9	8.1
MgO	4.6	1.9	3.5	17.0	7.4	3.7	5.3	3.8	5.4	5.7	4.3
CaO	9.9	5.6	2.4	5.1	6.6	5.7	8.4	8.3	8.0	7.7	5.6
Na <sub>2</sub> O	0.2	0.2	0.3	0.5	1.0	0.2	2.7	2.7	2.8	3.3	5.2
K <sub>2</sub> O	7.7	8.0	6.3	4.9	5.3	5.0	1.3	1.7	1.3	1.1	1.5
K/Na	25.4	26.4	13.9	6.6	3.5	16.5	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2
г/г											
Sr	444	424	153	427	480	210	732	860	720	970	
Ba	2008	3174	896	1041	1520	712	198	660	640	700	700
Rb	211	270	392	392	260	166	20	22	21	16	
Y	35	30	34	38	42	40	18	27	23	29	
Zr	266	217	156	261	320	280	112	18	129	178	
Nb	136	110	88	135	145	140	7	11	8	18	

ях. На фиг. 4 показаны расчетные линии изменения изотопного состава породы, пришедшей в равновесие с флюидом, имеющим значения  $\delta^{18}\text{O}$ , приведенные в табл. 2 ( $-2.5$  и  $-5.5\%$ ). При расчете использовалось уравнение для системы базальт–вода:

$$10^3 \ln \alpha(\beta - \text{H}_2\text{O}) = 4.222 \times (10^6/T^2) - 8.02 \times (10^3/T) + 2.60 \text{ (Zhao, Zheng, 2003)}.$$

Расчет дает минимальную оценку температуры изотопного уравнивания породы с флюидом, так как предполагает, что флюид и порода находятся в равновесии. Интервал величин  $\delta^{18}\text{O}$  дорудных пород, расположенных в рудной зоне, показывает, что минимальные температуры взаимодействия этих пород с флюидом, имеющим величину  $\delta^{18}\text{O}(\text{фл}) = -2.5\%$ , находятся в диапазоне  $350\text{--}450^\circ\text{C}$ . Для флюида, имевшего  $\delta^{18}\text{O}(\text{фл}) = -5.5\%$  минимальная температура взаимодействия с дорудными породами должна составлять  $250^\circ\text{C}$ . Таким образом, минимальные температуры закрытия изотопно-кислородной системы дорудных пород находятся в интервале от  $250$  до  $450^\circ\text{C}$ . Этот интервал частично перекрывается с диапазоном температуры формирования промышленных руд, установленным по флюидным включениям в кварце ( $150\text{--}405^\circ\text{C}$ , данные В.Ю. Прокофьева; Баскина и др., 2009), и захватывает верхний предел температуры рудообразования, что вполне согласуется с представлениями о роли тел дорудных пород как подводящих каналов рудообразующих растворов.

Сопоставляя температуры изотопного уравнивания в системе кварц–датолит с рассчитанными для этих температур  $\delta^{18}\text{O}(\text{фл})$ , можно сделать предварительный вывод о том, что по мере остывания рудной зоны в систему не поступало дополнительных порций холодных изотопно-легких вод, а соотношение флюид–порода снижалось. Это следует из более высокой температуры закрытия изотопных систем кварца и датолита в равновесии с флюидом более легкого изотопного состава (табл. 2).

#### *Природа рудообразующего флюида*

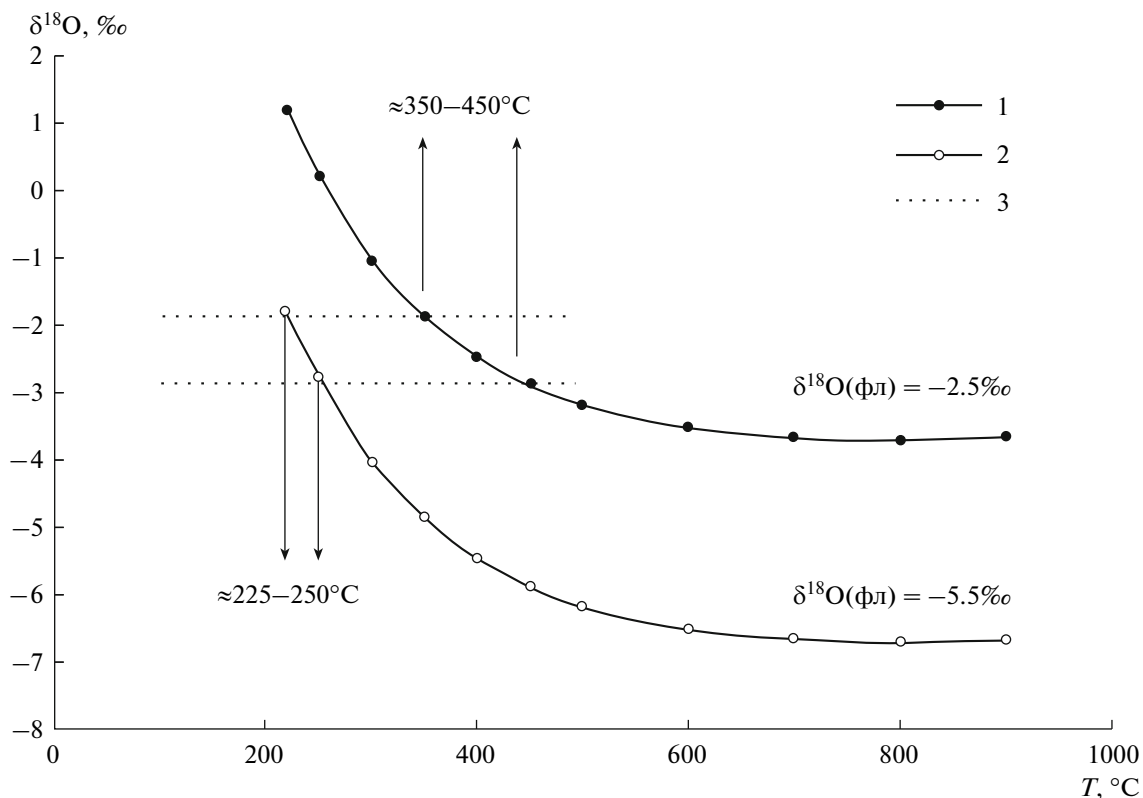
Наблюдаемые сдвиги в изотопном составе кислорода пород в сторону уменьшения величин  $\delta^{18}\text{O}$  указывают на то, что в рудообразующем флюиде значительную роль играет водный компонент. Флюид отличается повышенной минерализацией с высокими содержаниями В, К, Ва, Rb, низкими — Fe, Sr. Изотопный состав кислорода водного компонента этого флюида достаточно легкий ( $\delta^{18}\text{O}(\text{фл})$  от  $-2.5$  до  $-5.5\%$ , табл. 2). Низкие величины  $\delta^{18}\text{O}(\text{фл})$  не позволяют говорить о его магматогенной природе. Кроме того, такие составы не могут быть получены и при высокотемпературном равновесии с магматическими породами. Например, флюид с таким диапазоном величин  $\delta^{18}\text{O}$  должен отвечать равновесию с гранитом ( $\delta^{18}\text{O} = 10\%$ ) при температурах от  $110$  до  $140^\circ\text{C}$ , а с базальтом ( $\delta^{18}\text{O} = 7\%$ ) — от  $90$  до

$120^\circ\text{C}$  (Zhao, Zheng, 2003). Эти температуры не отвечают минимальным температурам закрытия изотопно-кислородной системы дорудных пород, которые, как показано выше, находятся в интервале от  $250$  до  $450^\circ\text{C}$ . Природа этого флюида не связана с магматическим процессом, т.е. это могут быть атмосферные, морские, седиментогенные или подземные воды любого типа. Полученный диапазон величины  $\delta^{18}\text{O}(\text{фл})$  недостаточно четко соответствует представлениям об атмосферной метеорной воде в привычном понимании. Такие составы характерны для атмосферных осадков низких широт, в районах, близко расположенных к океану, когда континентальный эффект практически не проявляется (Ферронский, Поляков, 2009). Такие же составы вод могут быть в любом опресненном морском бассейне, аналогичном современному Черному морю, в котором величины  $\delta^{18}\text{O}$  вод варьируют от  $-1.5$  до  $-3\%$  в зависимости от глубины (Ozsoy *et al.*, 2002). Наконец, подобные составы часто встречаются в захороненных подземных водах, когда исходно изотопно-легкие величины  $\delta^{18}\text{O}$  вод атмосферного происхождения возрастают за счет взаимодействия с водо-вмещающими породами.

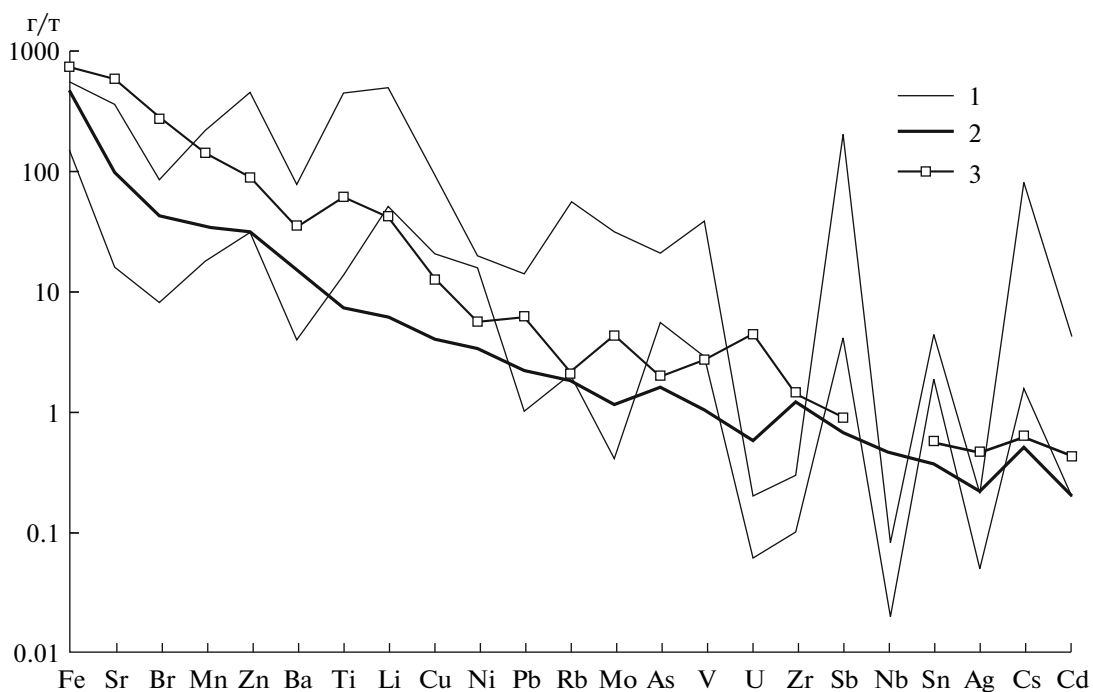
Специфические геохимические черты водного флюида, обсуждавшиеся выше, позволяют уточнить природу рудообразующих растворов Дальнегорского месторождения. Крайне низкие отношения Na/K указывают на малую вероятность морского генезиса данных вод. О неморском генезисе рудоносных растворов свидетельствует также изотопный состав бора датолита Дальнегорского месторождения ( $\delta^{11}\text{B}$  от  $-9$  до  $-31\%$ ) (Баскина и др., 2009; Школьник и др., 2003).

Повышенные содержания солей в растворах флюидных включений и присутствие в них аномально высоких концентраций В, К и Rb (Баскина и др., 2009), свидетельствуют о влиянии на формирование этих вод процессов обмена с осадочными, прежде всего, глинистыми породами. Таким образом, пресные воды атмосферных осадков, как и воды морского происхождения, по-видимому, могут быть исключены из дальнейшего рассмотрения. Наиболее перспективным источником флюида остаются захороненные подземные воды, которые могут обладать как специфической геохимией, так и близкими изотопными параметрами к рудообразующему флюиду.

На фиг. 5 приведены данные о содержании элементов-примесей в растворах флюидных включений в кварце из датолит-кварцевых ассоциаций рудной зоны. На диаграмме не приводятся содержания основных компонентов (Na, Cl, Ca, K, Mg и др.), поскольку сравнение состава флюидных включений с составом подземных вод по этим компонентам не совсем корректно, вследствие разных *P-T*-условий, для которых приводятся геохимические оценки состава подземных вод и условий, при которых фор-

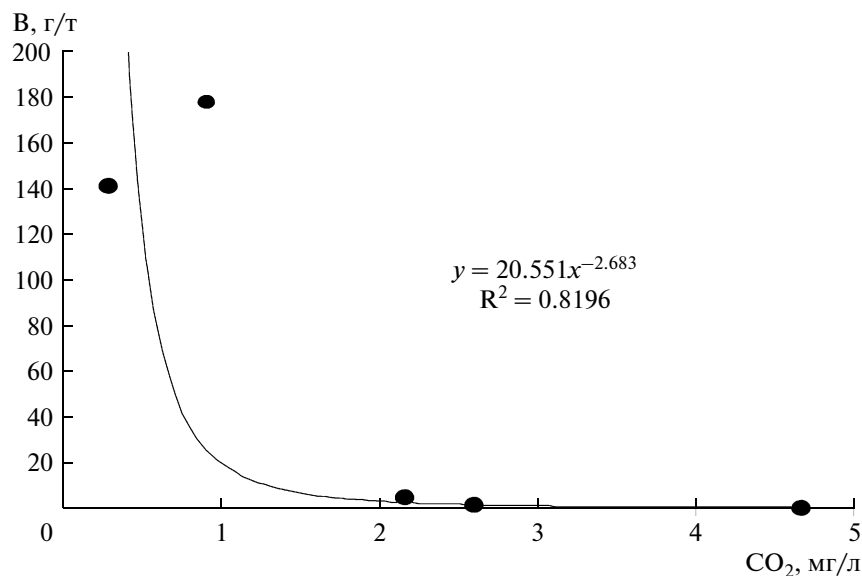


**Фиг. 4.** Изотопный состав пород базальтового состава, находящихся в равновесии с водным флюидом, характеризующимся величинами  $\delta^{18}\text{O} = -2.5$  (линия 1) и  $-5.5$  ‰ (линия 2). Пунктирные линии (3) ограничивают диапазон составов прерудных высоко- и ультракалиевых пород, расположенных в скарново-даболовой зоне. Расчет проведен по уравнению базальт–вода (Zhao, Zheng, 2003).



**Фиг. 5.** Содержание микроэлементов в растворах флюидных включений в кварце из руд Дальнегорского месторождения.

Интервал вариаций в растворах включений, по данным (Баскина и др., 2009) ограничен тонкими линиями (1), усредненный состав подземных вод, по данным (Шварцев, 1998), провинций выщелачивания различных климатических зон – линия (2), провинций континентального засоления – линия (3).



Фиг. 6. Отрицательная корреляция содержания бора и углекислоты в растворах флюидных включений в кварце из дагитовых руд построено по (Баскина и др., 2009).  $R^2$  – коэффициент корреляции.

мируются флюидные включения. На диаграмму нанесены усредненные данные по микроэлементному составу подземных вод зоны гипергенеза, по данным (Шварцев, 1998), провинций выщелачивания (линия 2) и провинций континентального засоления (линия 3). В целом общие закономерности в составе микроэлементов подземных вод воспроизводят состав растворов флюидных включений, причем более полно ему соответствуют воды провинций континентального засоления. Стоит обратить внимание на аномально высокие содержания Li, Rb и Cs во флюиде включений, которые не описываются усредненным составом обычных подземных вод зоны гипергенеза.

В качестве аналога подземных вод с высокими содержаниями В, К при низких отношениях К/Na можно рассмотреть богатые В воды, которые выделяются в виде поясов в гидрогеохимических разрезах (Крайнов, 1973). Формирование таких вод определяется литологическим типом водовмещающих пород и процессами взаимодействия в системе вода–газ–порода при высоких температурах и давлениях, когда переход бора из пород в водный раствор происходит по механизму термометаморфической отгонки в присутствии  $CO_2$ . Это определяет приуроченность вод, обогащенных бором, к структурам с высоким термическим градиентом и значительные глубины их залегания, составляющие первые километры.

По геолого-структурному положению среди таких вод выделяют три типа (Крайнов, 1973). Наблюдаемые в настоящее время углекислые воды альпийской зоны складчатости (тип 1) могут содержать до 700–1000 мг/л В, к их геохимическим осо-

бенностям относят высокую концентрацию К при низких отношениях Na/K, высокие содержания Li, Rb, Cs при малых величинах отношений K/Rb и K/Cs. Хлоридные высококарбонатные минерализованные воды и рассолы краевых прогибов и межгорных впадин в альпийской зоне (тип 2) могут содержать до 200–1000 мг/л В, концентрация которого возрастает с ростом содержания углекислоты, для них также характерны повышенные содержания К, Li, Rb, Cs. Седиментогенные внутрисолевые и подсолевые рассолы древних платформ (тип 3) могут содержать от первых сотен до первых десятков тысяч мг/л В, концентрация которого возрастает с ростом отношения Mg/Ca. Для этих вод характерны геохимические аномалии Br, Sr, Rb и K.

Как указывалось ранее, для флюида Дальнегорского месторождения высокие содержания Br и Sr не характерны, поэтому последний тип подземных вод может быть исключен из рассмотрения. Против морской седиментогенной природы растворов свидетельствует также изотопный состав В в датолитах месторождения ( $\delta^{11}B$  от  $-9$  до  $-31\%$ , (Малинко и др., 1994; Баскина и др., 2009; Школьник и др., 2003)). Этот вывод не противоречит также опубликованным данным по изотопному составу бора датолита, указывающим на метаосадочную природу бора, не связанную с участием морской воды. Оставшиеся типы (1 и 2) могут служить геохимическим аналогом растворов, формировавших промышленные руды Дальнегорского месторождения, однако наблюдающаяся отрицательная корреляция содержания В и  $CO_2$  в растворах флюидных включений в кварце (фиг. 6) заставляет отдать предпочтение водам 1 типа.

Максимальные концентрации В, определенные в растворах флюидных включений в кварце из рудных ассоциаций, значительно (примерно на 2 порядка) превышают его концентрации в обогащенных В подземных водах. Однако, как отмечается (Крайнов и др., 2004), максимально достоверные концентрации В в подземных водах в настоящее время могут превышать 20000 мг/л. Кроме того, геохимические оценки состава подземных вод относятся к низкотемпературным (менее 100°C) условиям. При повышенных температурах содержание В в хлоридном растворе в присутствии углекислоты может быть еще выше вследствие отгонки В из водомещающих пород – глин, глинистых сланцев, которые в данном регионе обогащены В (Волохин, Иванов, 2007). Вследствие способности В накапливаться в водных растворах (особенно щелочных, хлоридных, с повышенным содержанием солей), концентрация В в растворе к моменту разгрузки может резко возрасти (Крайнов и др., 2004).

В качестве альтернативного варианта источника В на стадии формирования промышленных руд месторождения могут также рассматриваться локальные зоны континентального галогенеза. Изотопный состав В Дальнегорских боросиликатов аналогичен таковому в метаосадочных толщах и континентальных эвапоритах (Баскина, 2008). Особенности геологического развития региона в мезозое допускают появление аридных озер. Конец мела–начало палеогена – это эпоха резкого сокращения осадконакопления, формирования мощных кор выветривания, трансрегионального перерыва в осадконакоплении, тектоно-магматической активизации, нового этапа формирования внутри- и окраинно-континентального рифтогенеза. Возможная связь промышленного борного оруденения Дальнегорского месторождения с процессами континентального галогенеза подтверждается также приуроченностью месторождения к субширотному поясу древних бороносных эвапоритов (Wagren, 2010). К числу важных факторов промышленного рудообразования на Дальнегорском месторождении, по-видимому, относится щелочнобазальтовая активность в эпиконтинентальных рифто-грабенах (Волохин, Иванов, 2007; Баскина и др., 2007), что приводило к накоплению бора в глинистых и углистых осадках, и/или в локальных обособлениях неморских эвапоритов. Этот фактор мог обеспечить в дальнейшем формирование горизонтов подземных вод в условиях высокого термального градиента в толщах с высокими содержаниями бора. Разгрузка подземных вод через узкую систему каналов, приуроченных к дайкам дорудных базальтов, могла быть приурочена к этапу внедрения даек базальтов и долеритов. Присутствие на пути восходящего потока бороносных вод вертикального блока скарированных известняков тоже является важным фактором, поскольку скарны служат и проницаемой

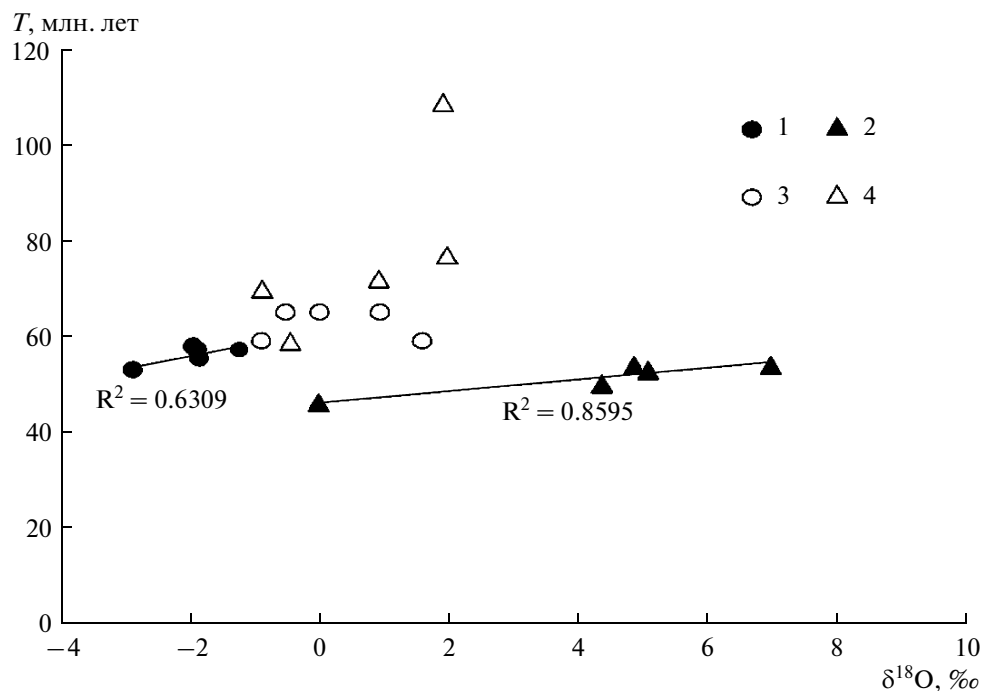
средой для разгрузки вод, и геохимическим барьером для формирования борного оруденения.

#### *Изотопно-кислородная и К-Аг- системы изверженных пород месторождения*

Как было показано детальными геохимическими исследованиями (Баскина и др., 2009; Баскина, 2008), дорудные высоко- и ультракалиевые породы являются продуктом изменения пород, аналогичных пострудным базальтам и долеритам с участием флюида, формировавшего датолитовое оруденение. Пострудные породы, несмотря на отсутствие визуальных изменений, оказались тоже гидротермально-измененными, на что указывают существенные вариации их величин  $\delta^{18}\text{O}$  (табл. 1, фиг. 3). Однако геохимически они ведут себя контрастно по сравнению с дорудными породами и породами рамы месторождения. Для них отсутствуют корреляции, характерные для дорудных пород – концентрации  $\text{K}_2\text{O}$ , Ва, Rb, и величина отношения К/Na на диаграммах фиг. 3 не изменяются с изменением величин  $\delta^{18}\text{O}$ . Таким образом, можно заключить, что взаимодействие пострудных пород с нагретыми водными растворами имело место, но эти растворы не отвечали по своему химическому составу рудообразующему флюиду.

Термальное событие, инициирующее восходящее движение разогретых до высоких температур подземных вод, должно было отразиться на поведении К-Аг-системы дорудных пород и пород рамы месторождения. В породах, испытывающих нарушение изотопно-кислородной системы, вероятность потери радиогенного аргона возрастает с возрастанием изотопно-кислородного сдвига. В таких породах К-Аг-датировки отражают не только возраст измененных пород, но и степень нарушения их К-Аг-системы. Для всех исследованных пород поведение изотопно-кислородной системы и К-Аг-датировок является согласованным, и наиболее четкая связь прослеживается в дорудных породах и пострудных базальтах и долеритах (фиг. 7, коэффициенты корреляции  $R^2$  приведены на диаграмме). Та же тенденция прослеживается и для изверженных пород в раме борного месторождения – возрастание степени изменения породы ведет к “омоложению” ее возраста, причем точки пород рамы тяготеют к продолжению тренда дорудных пород. “Омоложение” и тех, и других пород могло произойти в едином процессе воздействия рудообразующего флюида, что согласуется с поведением геохимических характеристик пород рамы месторождения (фиг. 3).

Согласованность поведения изотопно-кислородной и К-Аг-систем может иметь возрастной смысл, если выразить изотопно-кислородный сдвиг измененной породы через параметр, который позволяет проводить экстраполяции на ее минимально и максимально измененные состояния. Степень изменения породы (S) можно представить



Фиг. 7. Поведение величин  $\delta^{18}\text{O}$  и К-Аг-датировок вмещающих магматических пород Дальнегорского месторождения. Условные обозначения см. фиг. 3.

в виде отношения наблюдаемого изотопно-кислородного сдвига к максимально возможному изотопному сдвигу при данных условиях:

$$S = \frac{(\delta^0 - \delta)}{(\delta^0 - \delta^s)}$$

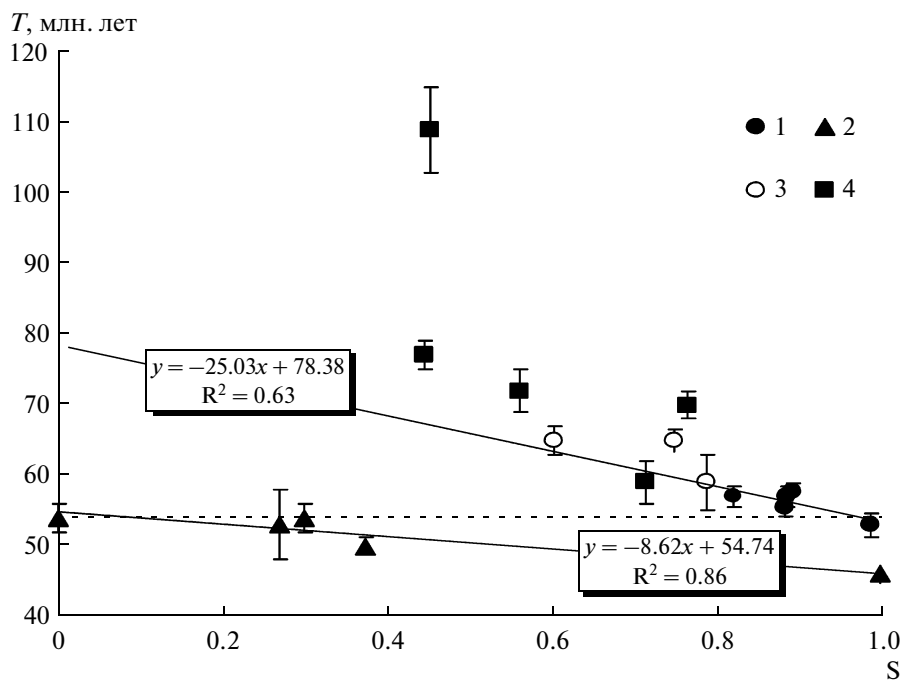
где  $\delta^0$ ,  $\delta$  — исходный и наблюдаемый изотопный состав породы,  $\delta^s$  — изотопный состав полностью измененной породы.

Несмотря на то, что до- и пострудные магматические тела занимают разные структурные позиции и показывают разный возраст, их исходный изотопный состав кислорода ( $\delta^0$ ) можно считать близким, характерным для основных изверженных пород. В расчетах эта величина принята нами равной 7‰. Однако, как уже было сказано выше, изменение изверженных пород дорудных и пострудных происходило под воздействием разных по химическому составу растворов. Поэтому величина  $\delta^s$  не может быть для них одной и той же. Для дорудных пород в качестве  $\delta^s$  может быть принят изотопный состав линзы светлого фельзита из образца 110/04, как представителя породы с полностью измененным обликом за счет взаимодействия с флюидом. Точные критерии для оценки  $\delta^s$  в группе изверженных пострудных пород у нас отсутствуют. Для расчетов принят изотопный состав наиболее измененной

породы, находящейся в зоне борной минерализации (образец 438/87).

Параметр S, рассчитанный для дорудных и пострудных изверженных пород, позволяет построить диаграмму S—К-Аг-возраст (фиг. 8). На эту диаграмму нанесены также фигуративные точки щелочных базальтов и габброидов рамы месторождения и зон развития гидробрекчий. Поскольку, как мы считаем, их изменение протекало под воздействием того же флюида, что и изменение дорудных пород, при расчете S в этих породах в качестве  $\delta^s$  был использован изотопный состав образца фельзита 110/04. При расчете S исходный изотопный состав габбро ( $\delta^0$ ) был принят равным 6‰, как более характерный для неизмененных интрузивных пород основного состава. На диаграмму S—К-Аг-возраст не были нанесены лишь точки яшм из зон брекчирования, так как нет оснований полагать, что эти породы имели исходный изотопный состав кислорода, близкий к таковому в изверженных породах.

Линия тренда на фиг. 8 построена для пород, измененных рудообразующим флюидом, для расчета ее параметров использованы только точки дорудных пород. При этом видно, что щелочные базальты из зон дробления рамы и зон развития гидробрекчий лежат на ее продолжении, а точки габбро располагаются параллельно и немного выше этой линии.



**Фиг. 8.** Диаграмма S–K–Ar-возраст.

1 – высоко- и ультракалиевые прерудные породы в скарново-датолитовой зоне; 2 – базальты и андезиты-базальты послерудных даек; 3 – базальты из зоны гидробрекций; 4 – габбро и метасоматиты пород рамы месторождения.

Экстраполяция полученных зависимостей на диаграмме (фиг. 8) на величину  $S = 0$  должна показывать возраст неизменных пород. Из уравнения корреляции, приведенного на фиг. 8, следует, что возраст дорудных даек, протолита так называемых латитов, мог составлять 78 млн. лет, т.е. быть близким к возрасту пород рамы борного месторождения (табл. 3) и ранних тел из комплекса базальтовых даек (Баскина и др., 2007). Экстраполяция полученного тренда при  $S = 1$ , должна относиться к возрасту полностью измененной породы, т.е. указывать возраст события, которое привело к ее изменению. Как видно на диаграмме, возраст изменения дорудных пород соответствует возрасту внедрения базальтов и долеритов (пунктир на фиг. 8). Данное совпадение вряд ли является случайным и, по-видимому, указывает на близость во времени двух процессов – развития промышленной борной минерализации с изменением дорудных пород и внедрения пострудных базальтов и долеритов. Поэтому линия тренда, проведенная для пострудных пород, позволяет установить, что их изменение – более позднее, чем возраст внедрения и формирования промышленных руд Дальнегорского месторождения. Из-за неопределенности в оценке величины  $\delta^S$ , за которую приняты породы с наименьшей величиной  $\delta^{18}\text{O}$  из этой группы, установить точный возраст процесса, который привел к их изменению, невоз-

можно. Его нижней возрастной границей может служить только датировка наиболее измененной породы (46 млн. лет). По-видимому, этот процесс обусловил наблюдаемые в пострудных базальтах и долеритах изотопно-кислородные сдвиги, однако он уже не был связан с формированием промышленных борных руд.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменения, сопровождающиеся нарушением изотопно-кислородной системы, характерны для всех изученных пород месторождения – дорудных высококалиевых пород, щелочно-основных пород рамы месторождения и пострудных базальтов и долеритов. Эти изменения могли возникнуть только в результате взаимодействия с водным флюидом при повышенных температурах. Рудообразующие растворы имели высокие содержания K, Ba, Rb и активно взаимодействовали с породами дорудных даек при температурах, близких к интервалу температуры формирования рудных минеральных ассоциаций. Эти факты поддерживают гипотезу о взаимодействии пород, аналогичных пострудным базальтам и долеритам с рудообразующим флюидом в центре борного месторождения, что кардинально изменило их состав и облик. Корреляция поведения  $\delta^{18}\text{O}$  с K–Ar-датировками дорудных пород позволяет считать их возраст существенно более древним,



близким к возрасту пород рамы борного месторождения.

Изотопный состав кислорода водного компонента флюида свидетельствует о его экзогенном происхождении. Сопоставление геохимических и изотопных характеристик рудообразующего флюида приводит к выводу, что им могли являться обогащенные бором захороненные подземные воды, аналогичные современным водам альпийской зоны складчатости, которые содержат до 700–1000 мг/л бора и отличаются высокими содержаниями K, Li, Rb, Cs и высоким отношением K/Na. Подобные геохимические аномалии свойственны растворам флюидных включений в кварце из зон промышленной борной минерализации. Возможным источником бора могли также являться локальные зоны континентальных эвапоритов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке программы № 4 ОНЗ РАН “Природные изотопные системы: методы исследования, закономерности поведения, применение к изучению источников, условий и времени протекания геологических процессов”; проект “Факторы и режимы, определяющие поведение изотопных систем легких элементов в процессах рудообразования и магматизма”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баскина В.А.* Дальнегорское боросиликатное месторождение // Крупные и суперкрупные месторождения рудных полезных ископаемых. М.: ИГЕМ РАН, 2006. Т. 3. Кн. 2. С. 737–765.
- Баскина В.А.* Об источниках бора Дальнегорского боросиликатного месторождения // Докл. РАН. 2008. Т. 423. № 2. С. 1–2.
- Баскина В.А., Лебедев В.А., Томсон И.Н.* Внутриплитные базальты в мезозойских складчатых толщах Приморья // Докл. РАН. 2005. Т. 404. № 6. С. 788–792.
- Баскина В.А., Томсон И.Н., Якушев А.И.* Условия накопления раннемезозойских базальтов Дальнего Востока России — аккреция тихоокеанских гайотов или эпиконтинентальный рифтогенез? // Докл. РАН. 2007. Т. 414. № 3. С. 460–463.
- Баскина В.А., Прокофьев В.Ю., Лебедев В.А. и др.* Состав рудоносных растворов и источники бора Дальнегорского скарново-боросиликатного месторождения (Приморье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2009. Т. 51. № 3. С. 203–221.
- Волохин Ю.Г., Иванов В.В.* Геохимия и металлоносность углеродистых силицитов триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полез. ископаемые. 2007. № 4. С. 406–425.
- Говоров И.Н.* Малые интрузии щелочных пород и боросиликатные скарны Дальнегорского района Приморья // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 1. С. 186–189.
- Крайнов С.Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах. М.: Недра, 1973.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеиц В.М.* Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004.
- Малинко С.В.* Происхождение уникальных скоплений боросиликатных руд Дальнегорского месторождения в Приморье // Минералогический журн. 1992. Т. 14. № 5. С. 3–12.
- Малинко С.В., Лисицын А.Е., Шергина Ю.П.* Изотопно-геохимические параметры формирования скарново-борного оруденения в активных континентальных окраинах // Зап. ВМО 1994. Ч. 123. № 4. С. 10–21.
- Носенко Н.А., Раткин В.В., Лонгвенчев П.И. и др.* Дальнегорское боросиликатное месторождение — продукт полихронного проявления процессов скарнирования // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 1. С. 178–182.
- Раткин В.В., Ватсон Б.Н.* Дальнегорское скарново-боросиликатное месторождение: геология и источники по данным изотопии // Тихоокеанская геология. 1993. № 6. С. 91–102.
- Раткин В.В., Хетчиков Л.Н., Гнидаш Н.В., Дмитриев В.Е.* О роли коллоидов и пелеогидротермальных полостей в формировании ритмично-полосчатых руд Дальнегорского боросиликатного месторождения // Докл. РАН. 1992. Т. 325. № 6. С. 1214–1217.
- Ферронский В.И., Поляков В.А.* Изотопия гидросферы Земли. М.: Научный мир, 2009.
- Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998.
- Школьник Э.Л., Гвоздев В.И., Малинко С.В. и др.* О природе боросиликатного оруденения Дальнегорского месторождения, Приморский край // Тихоокеанская геология. 2003. Т. 22. № 3. С. 122–134.
- Baumgarther L.P., Valley J.W.* Stable isotope transport and contact metamorphic fluid flow // Rev. Mineral. 2001. V. 43. P. 415–468.
- Beaty D.W., Taylor H.P.* Some petrologic and oxygen isotope relationships in the Amulet Mine, Noranda, Quebec, and their bearing on the origin of Archaean massive sulfide deposits // Econ. Geol. 1982. V. 77. P. 95–108.
- Clayton R.N., Mayeda T.K.* The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for the isotopic analysis // Geohim. et Cosmohim. Acta. 1963. V. 27. P. 43–52.
- Green G.R., Ohmoto H., Date J., Takahashi T.* Whole-rock oxygen isotope distribution in the Fukazawa-Kosaka Area, Hokuroko District, Japan and its potential application to mineral exploration // Econ. Geol. 1983. V. 5. P. 395–411.
- Criss R. E., Champion D.E., McIntyre D.H.* Oxygen isotope aeromagnetic and gravity anomalies associated with hydrothermally altered zones in the Yankee Fork Mining District, Custer Country, Idaho // Econ. Geol. 1985. V. 80. P. 1277–1296.
- Natio K., Fukahori Y., Peiming H. et al.* Oxygen and carbon isotope zonations of wall rocks around the Kamioka Pb-Zn skarn deposits, central Japan: application to prospecting // J. Geochem. Explor. 1995. V. 54. P. 199–211.
- Obolenskiy A.A., Rodionov S.M., Ariunbileg S. et al.* Mineral deposit models for Northeast Asia // Metallogenesis and

- Tectonics of Northeast Asia. U.S. Geological Survey Open-File Report. 2007. P. 1183.
- Ozsoy E., Rank D., Salihoglu I.* Pycnocline and deep mixing in the Black Sea: stable isotope and transient tracer measurements estuarine // *Coastal and Shelf Science*. 2002. V. 54. P. 621–629.
- Taylor H.P.* Oxygen and hydrogen isotope relations in hydrothermal mineral deposits // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. N.Y.: Wiley, 1997. P. 229–302.
- Vazquez R., Wennemann T.W., Kelsner S.E., Russell N.* Carbon and oxygen isotope halos in the host limestone, El Mochito Zn, Pb (Ag) skarn massive sulfide/oxide deposit, Honduras // *Econ. Geol.* 1968. V. 93. P. 15–31.
- Warren J. K.* Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits // *Earth-Science Reviews*. 2010. V. 98. P. 217–268.
- Zhao Z.F., Zheng Y.F.* Calculation of oxygen isotope fractionation in magmatic rocks // *Chemical Geology*. 2003. V. 193. P. 59–80.
- Zheng Y.-F.* Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1993. V. 120. P. 247–263.
- Zheng Y.-F.* Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 1079–1091.