

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Ю.М. Формирование антропогенных отложений ледниковой и внеледниковой зон. М: изд-во Наука, 1969. 181 с.
2. Обединтова Г.В. Формирование речных систем Русской равнины. М: Недра, 1975. 174 с.
3. Рухин Л.Б. Основы литологии. Л: Гостоптехиздат, 1953. 671 с.
4. Шванов В.Н. Песчаные породы и методы их изучения. Л: Недра, 1969. 248 с.

Южный федеральный университет
(344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 40;
e-mail: dek_geo@sfnedu.ru)
В.Н. Ширяева — аспирант
Рецензент — Н.К. Фортунова

УДК 552.18:553.8 (549.086)

О.А. КАРАСЬ, В.А. ПАХОМОВА, В.В. КОНОНОВ, А.А. КАРАБЦОВ, Н.И. ЕКИМОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БОРНЫХ МИНЕРАЛОВ ДАЛЬНЕГОРСКОГО БОРОСИЛИКАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Установлены физико-химические параметры образования борных минералов Дальнегорского боросиликатного месторождения. Температура образования датолита составляет 200—225 °С, в солевой системы преобладают хлориды калия, также присутствуют хлориды натрия и магния; температура образования данбурита 300—310 °С, в фазовом составе солевой системы присутствуют хлориды натрия, калия и кальция; температура образования аксинита 409—418 °С, солевая система состоит из хлоридов кальция, магния. Концентрация раствора, выявленная по температуре гомогенизации при известном составе для аксинита, 10,1%, эквивалентна CaCl₂. Методами инфракрасной спектроскопии в жидкой фазе включений в борных минералах установлена ортоборная кислота.

Ключевые слова: физико-химические параметры; борные минералы.

Наиболее близкий генетический аналог Дальнегорского месторождения бора месторождение Ак-Архар (Памир), на Дальнегорском преобладает датолит, а на Ак-Ар-

харе — данбурит. Геологическое положение и структурно-текстурные особенности руд Дальнегорского месторождения уникальны. Условия образования борных ми-

Гранулярный состав хапровских песков

Номер пробы	Порода	Разрез	Гранулометрические фракции, мм					Медианный диаметр частиц (Md)	Коэффициент сортировки (S _w)	
			>1	1—0,5	0,5—0,25	0,25—0,1	<0,1			
1/1	Песок мелкозернистый алевритистый	Станция Морская	—	—	3,16	5,7	74,4	0,137	1,194	
1/2	Песок мелкозернистый		—	2,2	1,6	90,7	3,66	0,138	1,127	
1/3	Песок разнозернистый		1,7	6,98	25	62,4	0,6	0,15	1,417	
1/4	Песок среднемелкозернистый		—	0,65	20,65	77,7	0,4	0,125	1,213	
3/2	Песок разнозернистый	Станция Мерджаново	24,2 ¹	19,1	24,6	23,4	1,03	0,39	2,107	
3/3	Песок среднемелкозернистый		—	1,4	12,2	83,78	0,33	0,12	1,181	
3/4	Песок среднемелкозернистый		—	0,78	21,6	74,6	2,13	0,128	1,241	
3/6	Песок разнозернистый		0,7	7,37	9,0	80,6	1,17	0,13	1,20	
3/7	Песок среднемелкозернистый		1,05	2,27	9,14	84,39	2,0	0,12	1,194	
3/8	Песок среднемелкозернистый		4,85	5,5	21,8	65,5	1,31	0,139	1,24	
3/9	Песок среднемелкозернистый		0,27	0,6	7,59	85,9	3,89	0,118	1,16	
4/1	Песок среднемелкозернистый		Станция Танаис	1,3	2,99	12,9	79,69	2,29	0,128	1,2
4/2	Песок мелкозернистый			0,57	0,77	3,9	86,24	1,43	0,143	1,124
5/1	Песок мелкозернистый	Станция Хап-ры	—	0,2	1,5	96,3	0,95	0,133	1,1	
5/2	Песок мелкозернистый		—	1,14	1,14	97,71	1,04	0,129	1,096	
5/3	Песок среднемелкозернистый		—	1,34	8,32	88,7	0,76	0,128	1,167	
5/4	Песок среднемелкозернистый		—	4,98	19,6	70,6	2,3	0,138	1,254	
6/1	Песок мелкозернистый	Станция 1300 км	—	1,97	3,7	79,4	12,2	0,13	1,187	
6/2	Песок мелкозернистый		—	2,95	4,0	86,9	4,39	0,125	1,159	
7/1	Песок мелкозернистый		—	0,9	2,9	95,0	0,8	0,125	1,13	
7/2	Песок мелкозернистый		—	2,35	1,04	92,05	2,54	0,13	1,144	
7/3	Песок среднемелкозернистый		—	4,5	6,4	85,1	2,34	0,13	1,17	
7/4	Песок разнозернистый		6,96	9,25	12,34	63,74	1,15	0,148	1,607	

¹ Фракция представлена глиняными катушками, прочерк — отсутствует.

нералов в разные периоды изучения интерпретировались неодинаково и современным представлениям о генезисе борной минерализации на Дальнегорском месторождении отвечают несколько концепций.

Согласно концепции [3], формирование бороносных ассоциаций связано со становлением пород щелочно-кальевой серии сихалинского комплекса. Именно с внедрением даек эссексит-диабазов (36—34 млн. лет) связан процесс боросиликатного метасоматоза, проходившего значительно позже формирования скарново-полиметаллических месторождений. Таким образом, внедрение даек сихалинского вулканоплутонического комплекса произошло в конечные этапы становления Восточно-Сихотэ-Алиньского вулканического пояса.

Н.А. Носенко и В.В. Раткин [8] предполагают, что скарны по известнякам (главные рудные тела) сформировались в два этапа. На первом этапе, связанном с сеноман-туронским магматизмом Восточно-Сихотэ-Алиньского вулканического пояса, образовались тонкополосчатые гранат-волластонит-пироксеновые скарны с ранними данбурином и датолитом. В маастрихт-датское время, после образования полиметаллических руд, ранние бороносные скарны преобразовались под действием гидротермальных растворов второй фазы внедрения дальнегорского

вулканоплутонического комплекса. Изменения выразились в частичной перекристаллизации ранних скарнов, образовании пустот и их выполнении кристаллами кварца, датолита, кальцита, иногда апофиллита.

Группой авторов [14] на основе текстурно-структурного подобия строения скарнов и строматолитовых колоний в известняках разрабатывалась концепция о первоначально осадочной природе бора. Эта гипотеза предполагает ретроградную миграцию и осаждение бора в скарновых ассоциациях под воздействием термоградиентных полей вокруг остывающего интрузива.

По В.П. Парнякову [9], вулканическая деятельность в Дальнегорском рудном районе, связанная с эволюцией состава питающих вулканические извержения магм, сопровождалась накоплением в остаточных флюидах бора. На заключительных стадиях вулканического процесса рудности флюид отделился от материнских магматических масс и начал перемещаться в верхние горизонты земной коры. При пересечении рудоносными флюидами известняковых тел, вдоль границ с силикатными породами, первичные породы преобразовались в скарны. В их состав входят рудные и нерудные минералы, значительную роль в которых играют боросодержащие минералы — датолит и др.

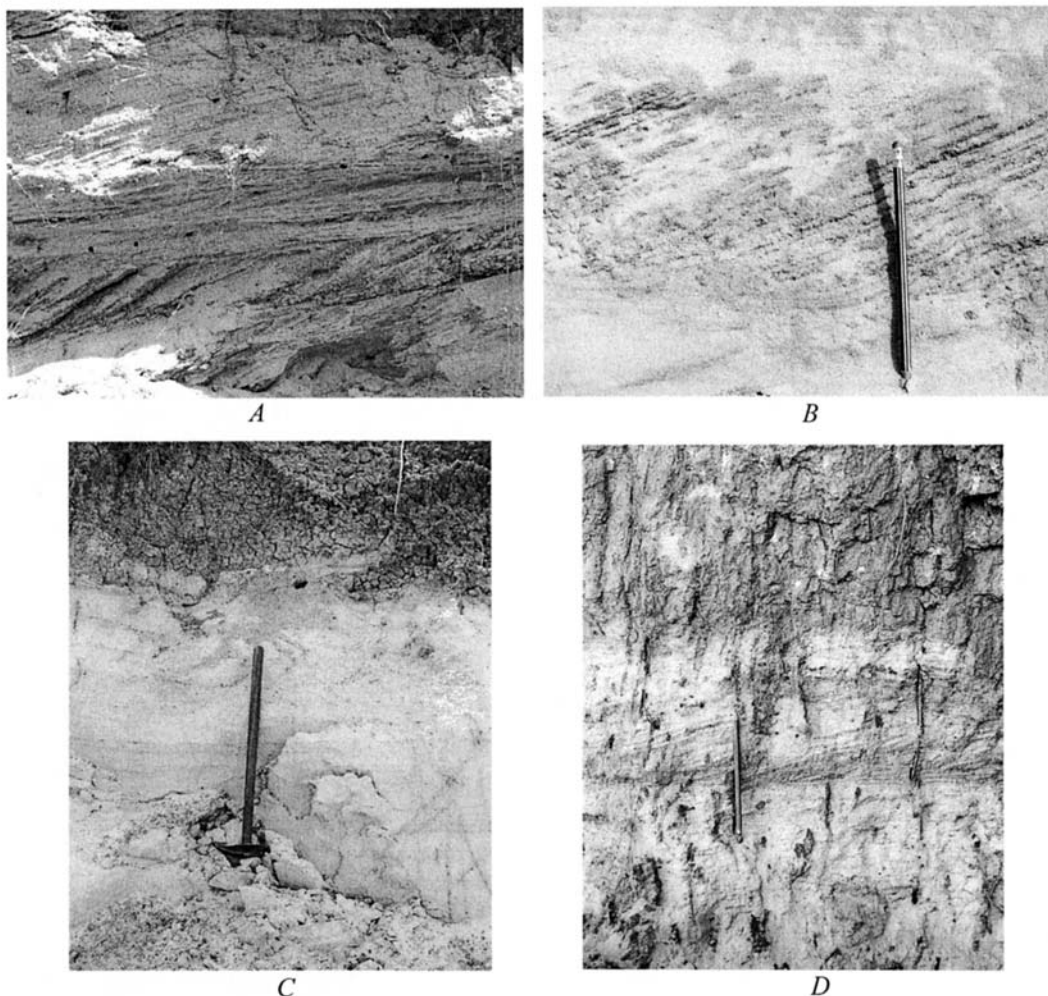


Рис. 2. Генетические типы слоистости хাপровских отложений: *A* — диагональная слоистость пристержневой зоны и русловой отмели (ст. Мержаново); *B* — угол падения слоев в кровле косых серий 20° (ст. Морская); *C* — горизонтальная слоистость прирусловой отмели и поймы (ст. Хапры); *D* — диагональная слоистость стержневой зоны (ст. Танаис)

Задача авторов — изучение борных минералов (датолита, данбурита и аксинита) Дальнегорского месторождения методами термобарогеохимии, что позволило конкретизировать условия образования минералов и формирования месторождения.

Основные черты геологического строения месторождения

Дальнегорское скарновое боросиликатное месторождение приурочено к олистоплаке известняков мощностью более 600 м, вытянутой в северо-восточном направлении на 3,5 км, залегающей среди осадочного меланжа олистростромовой толщи, перекрытой покровом кремнисто-терригенных пород горбушинской серии. Олистростромы, известняки и кремнисто-терригенные породы залегают субвертикально, слагая юго-восточное крыло центральной антиформы, выделенной Ю.П. Юшмановым [15]. Внутреннее строение линзовидного скарново-рудного массива сложное, что обусловлено наличием блоков незамещенных пород, тектонических нарушений, даек диабазовых порфиритов. Под скарновой залежью на глубине 1100—1400 м в скважинах выявлены биотит-роговообманковые гранитоиды дальнегорского комплекса. Скарны (геденбергитовые, гранатовые, волластонитовые) развиты по известнякам и алюмосиликатным породам и преимущественно сосредоточены в надинтрузивной зоне.

На Дальнегорском месторождении установлены следующие стадии минерализации: скарновая, боросиликатная и кварц-карбонатная. В течение главной стадии боросиликатной минерализации отложена основная масса датолита и небольшое количество данбурита [6].

Основная масса датолита, наиболее важного и распространенного боросиликата, приурочена к скарновой залежи. На глубине (от 700 до 1100 м) он присутствует в тонкополосчатых агрегатах, состоящих из бледно-зеленого датолита, пироксена, реже волластонита. Датолит отмечен в виде отдельных полос и гнезд в скарнах в виде зернистых агрегатов с размером зерен от нескольких долей миллиметров до 2—5 см.

Основная масса данбурита распространена в северо-восточной части скарновой залежи, на сопке Левобережной, где он ассоциирует с кварцем и андрадитом. Особенность данбурита — постоянная ассоциация с гранатом и отсутствие в ней геденбергита. Данбурит относится к ранним минералам, образовавшимся одновременно с андрадитом.

Аксинит слагает совместно с другими боросиликатами две залежи (Аксинитовую и Водораз-дельную). Он распространен на контактах боросодержащих скарнов с вмещающими песчаниками и сланцами и в их пропластках в скарнах. На отдельных участках месторождения аксинит образует мономинеральные зоны мощностью до 10 м и более, а также прожилки. В мономинеральных агрегатах мелко- и среднезернистого аксинита встречаются полости, стенки которых выстланы более крупными клиновидными кристаллами аксинита до 10—15 см в длину.

Включения в борных минералах

Визуально-оптическое исследование включений в борных минералах Дальнегорского боросиликатного месторождения позволило выделить среди них две группы: минеральные и флюидные [11, 12].

Минеральные включения в аксините: эпидот, сфен, биотитоподобная слюда, тюрингит, гранат. Гранат представлен (рис. 1, а) гексаэдрическими зональными кристаллами зеленоватого цвета размером 40—300 мкм. Эпидот образует таблитчатые кристаллы размером 70—150 мкм (рис. 1, б).

Агрегаты тюрингита, сфена и биотитоподобной слюды размером 5—60 мкм в аксините обнаружены с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1430 с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy (ГИН СО РАН).

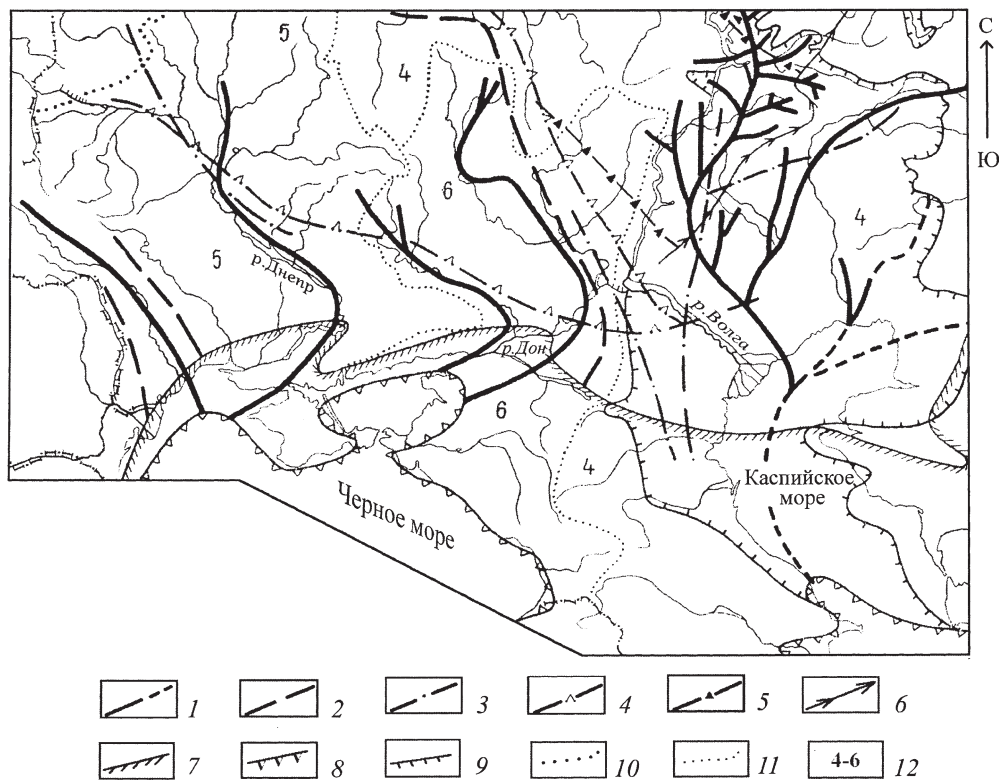


Рис. 3. Схема погребенных долин юга Русской платформы, по [2]: погребенные долины: 1 — среднеплиоценовые, 2 — раннеплиоценовые, 3 — среднемиоценовые, 4 — предюрские, 5 — ранневизейские; береговые линии морей: 6 — ранневизейского, 7 — раннеплиоценового, 8 — среднеплиоценового, 9 — ачкагельского; современные водоразделы: 10 — главный, 11 — между бассейнами морей; 12 — водосборные площади морей: Каспийского (4), Черного (5), Азовского (6)

Распространенные минеральные включения ромбоэдрической формы, обнаруженные нами в датолите, соответствуют по химическому составу ортоклазу (рис. 2, а).

Кристаллы борных минералов почти всегда содержат флюидные включения. Однако исследуемые кристаллы оказались в различной степени трещиноватые, иногда столь значительно, что первичные включения, не затронутые преобразованиями (разгерметизация, перенаполнение), присутствуют редко. При исследовании более 100 полированных пластин, установлено лишь около 40 надежных первичных флюидных включений.

Первичные включения в датолите (рис. 2, б) представляют собой амёбовидные двухфазовые вакуоли с соотношением газ/жидкость 25:75. Твердые фазы во включениях не обнаружены. Границы вакуолей с минералом-хозяином тонкие, часто неровные. Размер первичных включений варьирует от нескольких до нескольких сотен микрон, размеры основной масса включений 20—50 мкм. Форма вторичных включений в датолите обычно изометричная и удлиненная. Границы между вторичными включениями и минералом-хозяином тонкие. Размер включений от нескольких десятков до нескольких сотен микрон. Форма первичных включений в данбурите овальная, линзовидная с заостренными краями (рис. 3, а). Соотношение газа и жидкости 25:75. Границы между первичными флюидными включениями и минералом-хозяином четкие, ровные. Размер первичных включений варьирует от нескольких до нескольких сотен микрон, преобладают включения размером 30—50 мкм. При нормальных условиях в некоторых включениях обнаружены твердые фазы-спутники сферолитовой формы (по данным спектроскопии комбинационного рассеяния принадлежат к тальк-пирофиллиту) (рис 3, б). Также обнаружены неидентифицированные твердые фазы-спутники кубической формы. Вторичные включения в данбурите удлиненно-овальные, трубчатые, неправильной формы. В большинстве случаев объем газового пузырька (пузырьков) 25% и менее от объема вакуоли. Границы вакуолей с минералом-хозяином тонкие. Размер вторичных флюидных включений варьирует от нескольких до нескольких сотен микрон.

Аксинит принадлежит к группе минералов, насыщенных включениями. Основная масса включений в нем (рис. 4) неправильной, удлиненной, иногда уплощенной форм, но некоторые из них повторяют форму кристаллов аксинита. Первичные включения в аксинитах представляют собой двухфазовые вакуоли с соотношением газ/жидкость 30:70. Границы вакуолей с минералом-хозяином четкие. Твердые фазы не обнаружены. Размер первичных включений варьирует от нескольких до нескольких сотен микрон, преобладают включения размером 20—50 мкм. Вторичные включения в аксините также неправильной формы. Они, как правило, «расшнурованы» и приурочены к трещинам. В большинстве случаев объем газового пузырька (пузырьков) 20—25% от объема вакуоли. Границы вакуолей с минералом-хозяином тонкие, прерывистые, часто неровные. Размер вторичных флюидных включений варьирует от нескольких до нескольких сотен микрон.

Термометрические исследования флюидных включений

Используются различные методы определения бора: эмиссионный спектральный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, микрозондовый анализ, аналитические приставки к сканирую-

щим электронным микроскопам нового поколения. Но эти методы обладают высоким пределом обнаружения бора. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) позволяет определять ортоборную кислоту [10] во включениях в твердой фазе, метод инфракрасной спектроскопии дает возможность зафиксировать присутствие ортоборной кислоты во включениях в жидкой фазе. Методом криометрии [1] задача определения концентрации бора в растворах однозначно решается только в бинарной системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и в некоторых тройных водно-солевых системах, для которых имеются экспериментальные данные. Многокомпонентность состава природных включений, а также фрагментарность исследований условий формирования боросиликатной минерализации требует дополнительной проверки криометрических данных с применением КР- и ИК-спектроскопии.

Изучение включений в минералах, выяснение последовательности их образования и анализ законсервированных в них растворов создают уникальную возможность для реставрации состава минералообразующей среды и выявления особенностей ее эволюции.

Температура гомогенизации первичных включений в датолите 150—185°C (таблица). По данным [4, 7], месторождение формировалось в интервале глубин 1,5—2 км (давление составляло 10—50 МПа). Для определения температур минералообразования необходимо введение поправок на давление. Основываясь на выявленных экспериментально температурах и концентрациях, использовались диаграммы зависимости «поправок на давление» [12], согласно которым величина поправки 45—55°C. Среднее значение (50°C) учитывается при расчете температуры минералообразования в обсуждаемом интервале и концентрации раствора, которая составляет 3,8% эквивалента NaCl. Таким образом, температура образования датолита составляет 200—225°C.

Температуру плавления эвтектики в датолите определить не удалось. В составе солевой системы преобладают хлориды калия (температура подплавления твердой фазы -10,6°C), после замораживания в них обнаружены также хлориды натрия и магния (температура подплавления -35°C). По результатам ИК-спектроскопии в области 2000—650 см^{-1} во включениях установлена ортоборная кислота. В газовой фазе присутствует углекислота, что выражается в оптическом эффекте «чернильного кольца» в обрамлении газового пузырька. Содержание углекислоты установлено также методом газовой хроматографии для минералов псевдоморфоз по данбуриту первой генерации (аксиниту и кварцу) [2, 13] в количестве 0,125 моль/кг.

Температура гомогенизации первичных включений в данбурите 275°C, с учетом поправки на давление [12] температура образования данбурита составляет около 300°C. В фазовом составе солевой системы преобладают хлориды натрия и калия (температура подплавления -23,5), также зафиксированы хлориды кальция. По результатам ИК-спектроскопии в области 2000—650 см^{-1} во включениях установлена ортоборная кислота в жидкой фазе.

Температура гомогенизации первичных включений в аксините 369—378°C. Температура плавления эвтектики составляет -55°C, что соответствует системе, основная соль которой представлена CaCl_2 . В фазовом составе солевой системы преобладают хлориды магния (-52,2°C), также установлены хлориды натрия и кальция (-55°C). Наличие бора в солевой системе в виде ортоборной кислоты в

жидкой фазе подтверждается ИК-спектроскопией в области $2000\text{—}650\text{ см}^{-1}$. С помощью диаграммы З.А. Котельниковой [5] (рис. 5) для растворов $\text{CaCl}_2\text{—NaCl}$ можно рассчитать концентрацию раствора включений в аксините, которая составляет 10,1% эквивалента CaCl_2 для установленной температуры гомогенизации. Поправка на давление к температуре гомогенизации для установленной концентрации раствора [12] составит около 40°C , т. е. температурный интервал образования аксинита — $409\text{—}418^\circ\text{C}$.

Заключение

Установлены физико-химические параметры образования борных минералов Дальнегорского боросиликатного месторождения. Самым низкотемпературным борным минералом месторождения является датолит, температура

образования $200\text{—}225^\circ\text{C}$. В составе солевой системы преобладают хлориды калия, также присутствуют хлориды натрия и магния. Температура образования данбурита $300\text{—}310^\circ\text{C}$, в фазовом составе солевой системы присутствуют хлориды натрия, калия и кальция. Аксинит — наиболее высокотемпературный минерал, его температура образования $409\text{—}418^\circ\text{C}$, солевая система состоит из хлоридов кальция, магния, также возможно присутствие бора в солевой системе. Концентрация раствора для установленной температуры гомогенизации (по диаграмме З.А. Котельниковой [5]) 10,1% эквивалента CaCl_2 .

О сложном составе растворов и их эволюции можно судить по обнаруженным минеральным включениям эпидота, граната, тюрингита, биотитоподобной слюды, сфена (в аксините), ортоклаза (в датолите) в кристаллах боросиликатов из открытых полостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисенко А.С. Анализ солевого раствора газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений / Под ред. Н.П. Лазаревой. М.: Недра, 1982. С. 37—41.
2. Гнидаш Н.В., Раткин В.В., Хетчиков Л.Н. Эволюция флюидного режима формирования Дальнегорского боросиликатного месторождения по данным термобарогеохимии // Термобарогеохимия геологических процессов (Тезисы докладов к VIII совещанию по термобарогеохимии). М.: Геонинформмарк, 1992. С. 96—97.
3. Говоров И.Н. Геохимия рудных районов Приморья. М.: Наука, 1977. 250 с.
4. Кокорин А.М., Кокорина Д.К. Об условиях образования рудных месторождений Дальнегорского рудного района по данным изучения газовой-жидких включений в минералах // Новые данные по минералогии Дальнего Востока. Владивосток, 1987. С. 102—117.
5. Котельникова З.А. Синтетические и природные флюидные включения как основа моделирования режима летучих при петрогенезе: Дис. ... докт геол.-мин. наук. М., 2001. 273 с.
6. Куршакова Л.Д. Физико-химические условия образования скарново-боросиликатных месторождений. М.: Наука, 1976. 276 с.
7. Лисицын А.Е., Руднев В.В. Некоторые физико-химические условия формирования боросиликатов в скарнах // Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978. С. 139—142.
8. Носенко Н.А., Раткин В.В., Логвенчев П.И., Полохов В.П., Пустов Ю.К. Дальнегорское боросиликатное месторождение — продукт полихронного проявления процессов скарнирования // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 1. С. 178—182.
9. «Парк юрского периода» Дальнегорского района (по страницам геологической летописи: события и процессы, вещественные результаты, «адреса»): Учебный справочник по геологии / Составитель В.П. Парняков. Дальнегорск, 2004. 17 с.
10. Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю., Загорский В.Е., Смирнов С.З. Борные кислоты в процессах пегматитового и гидротермального минералообразования: петрологические следствия открытия сассолина (H_3BO_3) во флюидных включениях // Петрология. Т. 8. № 3. 2000. С. 241—266.
11. Прокофьев В.Ю., Кигаи И.Н. Практическая термобарогеохимия. Современные методы изучения флюидных включений в минералах. М.: ИГЕМ РАН, 1999. 64 с., ил.
12. Реддер Э. Флюидные включения в минералах. Т. 1. (пер. с англ.) М.: Мир, 1987. 560 с., ил.
13. Хетчиков Л.Н., Раткин В.В., Гнидаш Н.В., Киселев В.И. Флюидный режим формирования поздних продуктивных ассоциаций Дальнегорского боросиликатного месторождения. Владивосток: ДВО АН СССР, 1991. Препринт. 27 с.
14. Школьник Э.Л., Гвоздев В.И., Малинко С.В., Пунина Т.А., Слукин А.Д., Игнатьев А.В. О природе боросиликатного оруднения Дальнегорского месторождения, Приморский край // Тихоокеанская геология. Т. 22. № 3. 2003. С. 122—134.
15. Юшманов Ю.П., Петрищевский А.М. Тектоника, глубинное строение и металлогения прибрежной зоны Южного Сихотэ-Алиня. Владивосток: Дальнаука, 2004. 112 с.

Дальневосточный геологический институт
318750, г. Владивосток,
Пр. 100-летия Владивостока, 159,
e-mail: okaras@yandex.ru)
Рецензент — В.В. Руднев

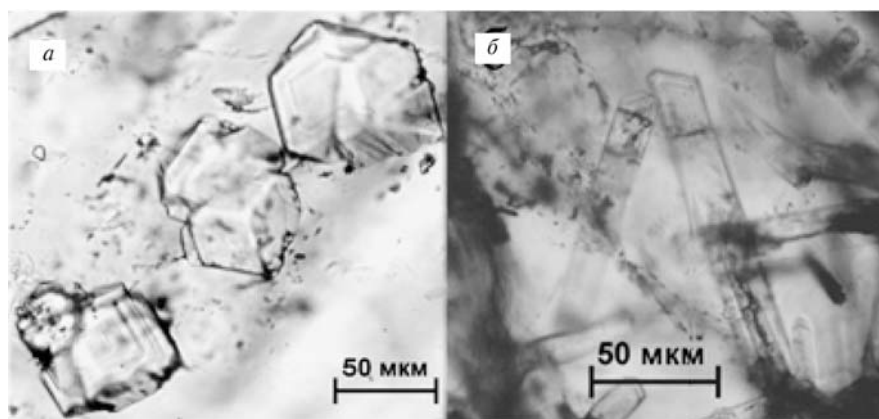


Рис. 1. Включения граната (а) и эпидота (б) в аксините