

**Физико-химические условия образования борных минералов
Дальнегорского боросиликатного месторождения –
термобарогеохимические исследования**

Карась О.А., Пахомова В.А., Карабцов А.А., Кононов В.В.
ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток, Россия, okaras@yandex.ru

**Physical and chemical conditions of boron minerals formation in the
Dalnegorsky borosilicate deposit: fluid inclusions study**

Karas' O. A., Pakhomova V. A., Karabtsov A.A., Kononov V.V.
FEGI FEB RAS, Vladivostok, Russia, okaras@yandex.ru

Summary. The Dalnegorsk boron deposit obviously has no genetic analogues among the known world boron deposits and that inspired many researchers to investigate its peculiarities. Despite the great amount of works devoted to this deposit, problems on its genesis and the source of boron remain unclear. Our aim is to solve them. The Dalnegorsk borosilicate deposit is developed industrially for boron and for specimens of danburite, datolite, and axinite by gemmologists and collectors. This deposit is a bed-like body of skarns extending for 3.5 km in accordance with folding. Limestone blocks are skarned, and terrigenous rocks are less skarned; the thickness of the skarned rock body reaches 540 m and it extends to a depth of 1.7 km. Physical and chemical conditions of formation of boron minerals in the Dalnegorsk borosilicate deposit have been determined. The temperature of datolite formation is 150°C – 185°C, KCl prevails in the saline system composition, but NaCl and MgCl₂ are also present. The temperature of danburite formation is 270°C – 280°C, NaCl, KCl and CaCl₂ are present in the phase composition of the saline system. The temperature of axinate formation is 360°C – 380°C, the saline system contains KCl, MgCl₂ and B. The solution concentration for determined temperature of axinate homogenization is 10.1% and is equivalent to CaCl₂.

Важная роль борных минералов как источника бора, содержание которого в земной коре не превышает $3 \times 10^{-4}\%$ по массе, но который необходим для развития многих областей человеческой деятельности (техники, атомной энергетики, медицины, сельского хозяйства), всегда вызывала большой интерес. Кроме того, борные минералы многих месторождений могут иметь самостоятельное значение как самоцветы ювелирного качества и предметы коллекционирования. Существующие представления о геохимической миграции бора в эндо- и экзогенных процессах, происхождении и условиях образования борных минералов на нынешнем уровне знаний и с учетом современных возможностей аналитической техники схематичны, неполны и фрагментарны. Работа отражает результаты изучения борных минералов (бороалюмосиликатов и боросиликатов) Дальнегорского боросиликатного месторождения различными методами и посвящена выявлению их типоморфных особенностей, геммологических характеристик, а также уточнению физико-химических условий их образования в различных минеральных ассоциациях.

Дальнегорское скарновое боросиликатное месторождение (Юшманов, 2004) приурочено к крупной, вытянутой в северо-восточном направлении на 3,5 км, олистоплаке известняков, залегающей среди осадочного меланжа олистростромовой толщи, перекрытой покровом кремнисто-терригенных пород горбушинской серии. Мощность олистоплаки превышает 600 м. Олистостром, известняки и кремнисто-терригенные породы залегают субвертикально, слагая юго-восточное крыло Центральной антиформы, выделенной Ю.П. Юшмановым. Линзовидный скарново-рудный массив имеет в целом сложное внутреннее строение, обусловленное наличием блоков незамещенных пород, тектонических нарушений, даек габбро-диабазовых и диабазовых порфиринов. Под скарновой залежью, на глубине 1100-1400 м скважинами выявлены биотит-роговообманковые гранитоиды дальнегорского комплекса. Геденбергитовые, гранатовые,

волластонитовые и др. скарны развиты по известнякам и алюмосиликатным породам и преимущественно сосредоточены в надинтрузивной зоне этого многофазового гранитоидного массива. Предыдущими исследователями на Дальнегорском месторождении установлены следующие стадии минерализации: скарновая, боросиликатная и кварц-карбонатная. В течение главного этапа боросиликатной стадии минерализации отложены небольшое количество данбурита и основная масса датолита. Датолит, наиболее распространенный на месторождении боросиликат (Куршакова, 1976), развивается, как правило, только в пределах скарновой залежи. На глубоких интервалах разреза (от 700 м до 1100 м) он присутствует в тонкополосчатых агрегатах, состоящих из бледнозеленого датолита, пироксена, реже волластонита. Датолит находится в виде отдельных полос и гнезд в скарнах, образуя зернистые агрегаты с размером зерен от долей миллиметров до 2-5 см. Встречаются бесцветные, голубоватые, бледно-зеленные, голубовато-зеленые, желтовато-зеленные разновидности датолита. Минерал полупрозрачный или непрозрачный. Кристаллики датолита, выстилающие стенки пустот, прозрачны, обладают стекляннным блеском.

Нами были изучены борные минералы из открытых полостей. В датолите установлены первичные включения, которые представляют собой амебовидные двухфазовые вакуоли с соотношением газ : жидкость 35:65. Твердые фазы при нормальных условиях не обнаружены. Границы вакуолей с минералом-хозяином тонкие, прерывистые, часто неровные. Размер первичных включений варьирует от первых мкм до первых сотен мкм, преобладают включения размером 20-50 мкм. Для дальнегорских боросиликатов применялись методы волюмо-, криометрии и гомогенизации. Температуру плавления эвтектики раствора, выморозить не удалось. В фазовом составе солевой системы преобладают хлориды калия (температура подплавления $-10,6^{\circ}\text{C}$), также после замораживания в них обнаружены хлориды натрия и магния (температура подплавления -35°C). Температура гомогенизации первичных включений в датолите равна $150-185^{\circ}\text{C}$. В газовой фазе присутствует углекислота, что выражается в оптическом эффекте «чернильное кольцо» в обрамлении газового пузырька; ее содержание установлено также методом газовой хроматографии для минералов псевдоморфоз по данбуриту первой генерации (аксиниту и кварцу) (Хетчиков и др., 1991) в количестве 0,125 моль/кг. Химический состав минеральных включений распространенных в датолитах Дальнегорского месторождения соответствует ортоклазу. Данбурит Дальнегорского боросиликатного распространен лишь в северо-восточной части скарновой залежи (Куршакова, 1976) месторождения, на сопке Левобережной, где он находится в ассоциации с кварцем и андрадитом. Характерная особенность данбурита – постоянная его ассоциация с гранатом и отсутствие совместного нахождения с геденбергитом. Данбурит является ранним боросиликатом, возможно, частично одновременным с андрадитом. Ассоциация данбурита с аксинитом на этом месторождении практически не была встречена, тогда как датолит часто развивается метасоматически по данбуриту. На Дальнегорском месторождении встречаются бесцветные, бледно голубые, бледно желтые кристаллы данбурита. Кристаллы прозрачные, полупрозрачные, до непрозрачных. Выявленные включения в данбурите имеют различные формы: овальные, линзовидные с заостренными краями и более сложные очертания. Соотношение газа и жидкость 25:75 и 35:65. Границы между первичными флюидными включениями и минералом-хозяином четкие, ровные. Размер первичных включений варьирует от первых микрон до сотен микрон, преобладают включения размером 30-50 мкм. При нормальных условиях в некоторых включениях обнаружены твердые фазы-спутники сферолитовой формы, которые проанализированы КР-спектроскопией и отнесены по результатам исследований к тальк-пирофилиту, так же обнаружена неидентифицированная твердая фаза-спутник кубической формы. Твердая дочерняя фаза, исчезающая при температуре $+270^{\circ}\text{C}$. В фазовом составе солевой системы преобладают хлориды натрия и калия (температура подплавления $-23,5$), также зафиксировано присутствие хлоридов кальция по температуре эвтектики -55°C . В процессе криометрических опытов во включениях данбурита (в процессе разморозки) появляются

кристаллики галита, свидетельствующие о метостабильности, которые исчезают только при положительных температурах (около 100°C) Температура гомогенизации первичных включений в данбурите равна 275°–360°C. Аксинит развит в скарнах (Куршакова, 1976) на контакте известняков и песчаников; совместно с другими боросиликатами он слагает две залежи (Аксинитовую и Водораздельную). Аксинит распространен в участках контактов боросодержащих скарнов с вмещающими песчаниками и сланцами и с их пропластками в скарнах. В отдельных участках месторождения он образует мономинеральные зоны и прожилки. Мощность аксинитовых зон достигает 10 м и более. В почти мономинеральных зонах мелко- и среднезернистого аксинита встречаются пустоты, стенки которых выстланы более крупными клиновидными кристаллами аксинита, достигающими 0,5 см и более в длину. Установлены парагенезисы аксинита Дальнегорского боросиликатного месторождения в различных типах аксинитовой минерализации. Для аксинита наиболее типична ассоциация с эпидотом, полевым шпатом и кварцем – в околоскарновых породах, с гранатом и геденбергитом - в скарнах, реже встречается ассоциация аксинита с датолитом или кальцитом. Аксинит, как и датолит, принадлежит к группе минералов, весьма насыщенных включениями. Основная масса газово-жидких включений, характерных для аксинита, имеет неправильную форму, некоторые из них повторяют форму кристаллов аксинита. Первичные включения в аксинитах представляют собой двухфазовые вакуоли с соотношением газ:жидкость 35:65. Границы вакуолей с минералом-хозяином четко выражены. Твердые фазы при нормальных условиях не обнаружены. Размер первичных включений варьирует от первых микрон до первых сотен микрон, преобладают включения размером 20-40 мкм.

Несмотря на большое количество проведенных на месторождении исследований, аксиниты месторождения методами термобарогеохимии прежде практически не изучались. Температура гомогенизации первичных включений в аксините равна 369–378°C. Температура плавления эвтектики раствора составляет -55°C, что соответствует системе, основная соль которой представлена CaCl_2 . В фазовом составе солевой системы преобладают хлориды магния -52,2°C, также зафиксировано присутствие хлоридов натрия; возможно наличие в солевой системе бора по температуре плавления твердой фазы -22,7°C. По диаграмме Котельниковой (Котельникова, 2001) рассчитана концентрация раствора для установленной температуры гомогенизации, которая составляет 10,1% эквивалента CaCl_2 . Результаты изучения аксинитов, с помощью электронного микроанализатора JXA-8100, показали, что дальнегорские аксиниты принадлежат к марганцовистой разновидности (манганаксинит и тинценит). Среди минеральных включений в аксините установлены эпидот и сфен, биотитоподная слюда, хлорит-тюрингит, гранат.

Задача определения концентраций бора всегда была и остается актуальной и труднорешаемой. В теории методов определения бора достаточно много. Это эмиссионный спектральный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, микрозондовый анализ, применение аналитических приставок к сканирующим электронным микроскопам нового поколения. На практике применение этих методов определения бора вызывает трудности. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния позволяет определять ортоборную кислоту (Перетяжко и др., 2000) во включениях в твердой фазе. Методом криометрии задача определения концентрации бора в растворах однозначно решается пока только в бинарной системе $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и в некоторых тройных водно-солевых системах, для которых имеются экспериментальные данные. Вероятность того, что присутствие бора во включениях может смешать основные точки фазовых переходов, очень высока и поэтому остается много вопросов. Поэтому полученные термометрические данные являются предварительными и требуют дополнительной проверки с применением КР-спектроскопии для определения концентрации бора во включениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №08-05-12029

Литература:

- Котельникова З.А. Синтетические и природные флюидные включения как основа моделирования режима летучих при петрогенезе / Дисс. на соискание уч. степ. докт г-м.наук. Москва, 2001. 273 с
- Куршакова Л.Д. Физико-химические условия образования скарново-боросиликатных месторождений. М.: Наука, 1976. 276 с.
- 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.
- Хетчиков Л.Н., Раткин В.В., Гнидаш Н.В., Киселев В.И. Флюидный режим формирования поздних продуктивных ассоциаций Дальнегорского боросиликатного месторождения. Дальневост. Геол. Ин-тут. Владивосток: ДВО АН СССР, 1991. Препринт. 27 с.
- Юшманов Ю.П., Петрищевский А.М. Тектоника, глубинное строение и металлогения прибрежной зоны Южного Сихоте-Алиня. Владивосток: Дальнаука, 2004. 112 с.