

УДК 550.89:549.08

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФЕНАКИТА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ОБРАЗОВАНИЯ Ве-МЕСТОРОЖДЕНИЙ

© 2025 г. Н. И. Сук¹, *, Б. Б. Дамдинов², А. Р. Котельников¹, **, Л. Б. Дамдинова³,
В. Б. Хубанов⁴, Н. С. Бортников⁵

¹Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка,
Московская обл., Россия

²Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов,
Москва, Россия

³Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия

⁴Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва, Россия

⁵Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

*e-mail: sukni@iem.ac.ru;

**e-mail: kotelnik1950@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.01.2025 г.

После доработки 02.02.2025 г.

Принята к публикации 07.02.2025 г.

Растворимость фенакита (Be_2SiO_4) в гранитных расплавах экспериментально изучена при температурах 1000 и 1100°C и давлениях 1 и 4 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O . Исходным материалом служили стекла гранитного состава с коэффициентом апаитности 1–2.5 и природный фенакит. Установлено, что растворимость фенакита возрастает с увеличением апаитности $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$ расплава, причем в водосодержащих расплавах растворимость BeO выше, чем в сухих. Растворимость фенакита также увеличивается с давлением. Полученные экспериментальные данные обобщены с предыдущими данными в виде уравнения, описывающего растворимость BeO в щелочно-гранитных расплавах, сосуществующих с кристаллическими фазами Be , в зависимости от коэффициента апаитности, температуры и давления. Результаты экспериментов и их обобщения свидетельствуют в пользу модели концентрирования Be в щелочных водосодержащих расплавах – продуктах дифференциации гранитных магм.

Ключевые слова: фенакит, бериллий, алюмосиликатный расплав, эксперимент

DOI: 10.31857/S0869590325030059 EDN: TTJBUR

ВВЕДЕНИЕ

Бериллий – это типичный редкий элемент, относящийся к числу элементов-примесей. Кларк Be варьирует от 3 ppm для верхней коры до 60–100 ppm для примитивной мантии (Grew, 2002). Несмотря на общую низкую распространенность, насчитывается около 30 видов собственных минералов Be . Содержание Be растет с увеличением кремнекислотности магматических пород. Его максимальные кларки установлены в гранитах, где среднее содержание в некоторых массивах достигает 130–160 ppm, хотя в большинстве случаев варьирует в пределах 3–28 ppm (London, Evensen, 2002). В щелочных породах среднее содержание Be соответствует таковому в гранитах.

В магматических процессах Be как некогерентный элемент концентрируется преимущественно в остаточных пегматитовых расплавах, а при наличии фтора активно перераспределяется в гидротермальные флюиды. Поэтому наиболее распространены два главных генетических типа месторождений Be : пегматитовые и гидротермальные (Куприянова, Шпанов, 2011). В рудах промышленных месторождений среднее содержание Be варьирует от 700 до 7200 ppm (0.2–2 мас. % BeO). Среди гидротермальных месторождений главными по запасам являются месторождения, связанные с берtrandит-флюорит-фенакитовыми (Ермаковское, Россия), берtrandит-аргиллизитовыми (Спер-Маунтин, США), берилл-слюдяными (Малышевское, Россия) и редкометалльно-флюоритовыми

(Вознесенское, Россия) метасоматитами (Генетические типы ..., 1975; Куприянова, Шпанов, 2011; Лыхин, Ярмолюк, 2015; Barton, Young, 2002). Большинство гидротермальных бериллиевых месторождений ассоциируют с относительно небольшими телами гранитов и сиенитов (Куприянова, Шпанов, 2011). Например, одно из крупнейших в мире Ермаковское F-Be месторождение в Западном Забайкалье генетически связано с небольшим по площади штоком щелочных гранитов, хотя Ф.Г. Рейф (2008) полагает, что этот массив является выступом более крупного нескрытого интрузива.

Поскольку все месторождения бериллия генетически связаны с гранитоидным магматизмом, то концентрирование этого элемента обусловлено, в первую очередь, процессами, происходящими в ходе зарождения и дифференциации материнских алюмосиликатных расплавов. Однако сведения о растворимости бериллия в расплавах очень скудны. Известны лишь единичные экспериментальные исследования поведения бериллия в магматических и гидротермальных процессах (Беус, Диков, 1967; Evensen et al., 1999; London et al., 1988; Wood, 1992). Наиболее полные экспериментальные результаты по растворимости Be в водосодержащих алюмосиликатных расплавах приведены в работе Дж. Эвенсена и др. (Evensen et al., 1999), где исследовалась растворимость берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) и фенакита (Be_2SiO_4) в расплавах в температурном интервале 650–850°C при 2 кбар. Авторы выявили, что она возрастает с повышением температуры, а также была установлена зависимость растворимости Be от индекса $\text{ASI} = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ расплава. Однако эксперименты (Evensen et al., 1999) проводились в расплавах с коэффициентом агпаитности $K_{\text{агр}} = (\text{Na} + \text{K})/\text{Al} < 1$. Влияние щелочности на растворимость фенакита (Be_2SiO_4) в алюмосиликатных расплавах было исследовано Б.Б. Дамдиновым и др. (2021) при 1000°C и 1 кбар. Эксперименты при более высоких давлениях и температурах не проводились.

Экспериментальные работы ставят вопрос о возможности накопления высоких концентраций Be для формирования крупных месторождений в связи с небольшими интрузивами. Известно, что в гидротермальном процессе Be концентрируется преимущественно в составе фторидных и фтор-карбонатных комплексов (Wood, 1992). Факторы, контролирующие поведение этого элемента в магматическом процессе, до сих пор достоверно не установлены. Поскольку практически все гидротермальные месторождения Be ассоциируют с породами повышенной щелочности, то одним из факторов, влияющих на растворимость этого элемента в силикатных расплавах, наряду с температурой и давлением, являются щелочность и кислотность расплавов. Необходимость изучения влияния указанных факторов на поведение Be

в магматическом процессе послужила основанием для расширения условий экспериментальных исследований растворимости фенакита (Be_2SiO_4) в алюмосиликатных расплавах различной щелочности при разных температурах и давлениях, результаты которых представлены в настоящей статье.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для изучения зависимости растворимости фенакита в алюмосиликатных расплавах разной щелочности от P – T параметров была проведена серия экспериментов при температурах 1000 и 1100°C и давлениях 1 и 4 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H_2O (Сук и др., 2024; Suk et al., 2024). Эксперименты проводились на установке высокого давления с внутренним нагревом. Исходным материалом служил гранит месторождения Орловка, Забайкалье (скв. 42), следующего состава (мас. %): SiO_2 – 72.10; TiO_2 – 0.01; Al_2O_3 – 16.14; Fe_2O_3 – 0.68; MnO – 0.09; CaO – 0.30; MgO – 0.01; Na_2O – 5.17; K_2O – 4.28; P_2O_5 – 0.02; F – 0.32; H_2O – 0.18. Из порошка гранита приготавливали смеси различной агпаитности (1–2.5) посредством добавления в него соответствующих количеств K_2CO_3 и Na_2CO_3 . Смеси плавил в платиновых тиглях при 1250°C в печи КО-14 в течение 12 ч и закачивали в стекла различной щелочности. Для экспериментов по растворению использовали зерна природного фенакита размером 0.5–1 мм из Ермаковского F-Be месторождения. Опыты проводились в заваренных платиновых ампулах диаметром 3 мм, куда помещалась навеска (гранитное стекло + фенакит) и при необходимости добавлялась вода. Продолжительность экспериментов составляла 5 суток. Условия проведения опытов представлены в табл. 1.

Составы образцов, полученных в результате экспериментов, определялись методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Чехия), оснащенный энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave) рентгеновскими спектрометрами (Англия, Оксфорд) в ИЭМ РАН. Использовалась программа качественного и количественного анализа INCA Energy 450. Условия анализа при использовании только энергодисперсионного спектрометра были следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 0.3 нА, время анализа в точке 70 с. Точность определения при использовании энергодисперсионного спектрометра составляет 0.2 мас. % элемента.

Определение содержания Be и микроэлементный анализ выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с приставкой лазерной абляции (LA-ICP-MS) на масс-спектрометре высокого разрешения Element XR

Таблица 1. Условия опытов по изучению растворимости фенакита в модельных гранитных расплавах

Номер опыта	Навеска	T , °C	P , кбар	H ₂ O, мкл	$K_{\text{агр.}}$ ³⁾ исх.
7286	70 мг гранит ¹⁾ + 14 мг фенакит ²⁾	1000	1	7	1
7287	70 мг гранит + 14 мг фенакит	1000	1	7	1.2
7288	70 мг гранит + 14 мг фенакит	1000	1	7	1.5
7289	70 мг гранит + 14 мг фенакит	1000	1	—	1
7290	70 мг гранит + 14 мг фенакит	1000	1	—	1.2
7291	70 мг гранит + 14 мг фенакит	1000	1	—	1.5
Ве-1	60 мг гранит + 11.5 мг фенакит	1100	1	—	1
Ве-2	60 мг гранит + 11.5 мг фенакит	1100	1	—	2
Ве-3	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	1	—	2.5
Ве-4	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	1	6	1
Ве-5	60 мг гранит + 12.5 мг фенакит	1100	1	6	2
Ве-6	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	1	6	2.5
Ве-7	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	4	—	1
Ве-8	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	4	—	2
Ве-9	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	4	—	2.5
Ве-10	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	4	8	1
Ве-11	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	4	8	2
Ве-12	60 мг гранит + 12 мг фенакит	1100	4	8	2.5
Ве-13	60 мг гранит + 13 мг фенакит	1000	4	—	0.75
Ве-14	60 мг гранит + 15 мг фенакит	1000	4	—	1.25
Ве-15	60 мг гранит + 20 мг фенакит	1000	4	—	1.5
Ве-16	60 мг гранит + 13 мг фенакит	1000	4	8	0.75
Ве-17	60 мг гранит + 15 мг фенакит	1000	4	8	1.25
Ве-18	60 мг гранит + 20 мг фенакит	1000	4	8	1.5
Ве-19	60 мг гранит + 15 мг фенакит	1100	1	—	1.5
Ве-20	60 мг гранит + 15 мг фенакит	1100	4	—	1.5

Примечание. мкл – микролитры.

¹⁾ модельные стекла гранитного состава;

²⁾ фенакит Be_2SiO_4 , фракция 0.5–1 мм;

³⁾ $K_{\text{агр}}$ – исходный коэффициент апаитности – $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$.

(Thermo Fisher Scientific), соединенном с приставкой для лазерного прибора UP-213 с длиной волны излучения 213 нм (New Wave Research) в ЦКП “Гео-спектр” Геологического института им. Н.Л. Добрецова СО РАН (Улан-Удэ). В качестве внешнего стандарта использовался эталон стекла NIST-610, контрольным образцом служил эталон стекла NIST-612. Стратегия анализа представляла собой

измерение внешнего и контрольного стандарта через каждые пять измерений образца.

Расчет проводился с помощью программы Glitter (Griffin et al., 2008) с введением SiO_2 в качестве внутреннего стандарта, определенно-го методом электронно-зондового микроанализа. Относительные погрешности измерения концентраций составляли: Be менее 10%, Na – менее 15%, Al – менее 7%, K – менее 10%, Ca – менее 8%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Продукты экспериментов. Продуктами всех экспериментов являлось гомогенное стекло с кристаллами фенакита (рис. 1). В экспериментах с расплавами с коэффициентом агаитности >1.5 вокруг кристаллов фенакита наблюдались каплевидные и червеобразные выделения и мелкие кристаллики

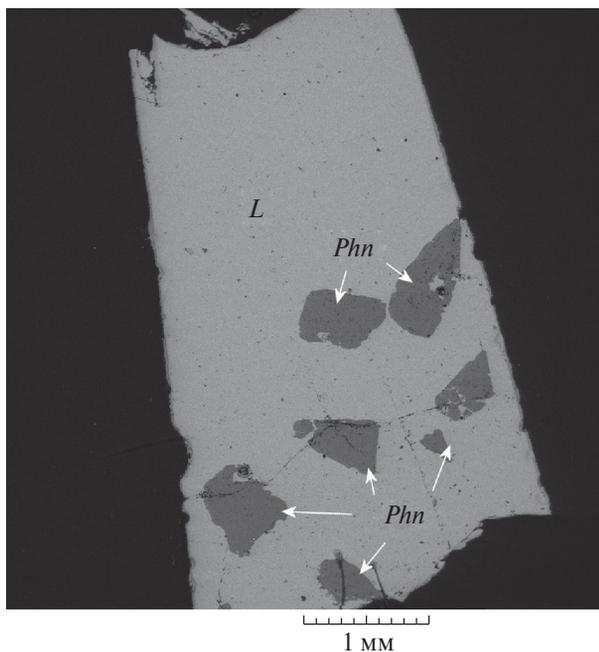


Рис. 1. Алумосиликатное стекло с кристаллами фенакита (темное) после опыта при 1100°C и 1 кбар (обр. Ве-4). *Phn* – фенакит, *L* – расплав.

предположительно BeO (рис. 2). Рисунок 2б демонстрирует полное разложение кристалла фенакита, указывающее на активный вынос SiO_2 из фенакита, согласно реакции: $\text{Be}_2\text{SiO}_4 \rightarrow 2\text{BeO} + \text{SiO}_2$ (расплав).

Состав стекла. Состав стекла (табл. 2 и 3) определялся преимущественно вблизи кристаллов. Однако содержание BeO по всему образцу мало изменялось, что свидетельствует о достижении равновесия в ходе опытов. Коэффициент агаитности расплавов в присутствии воды немного уменьшается по сравнению с исходным значением, что объяснимо частичным перераспределением K и Na во флюид. Содержание BeO в стеклах варьирует в зависимости от условий опытов и состава стекол от 0.34–0.67 мас. % в сухих условиях при 1000°C до 7.0–7.32 мас. % в водосодержащих расплавах при 1100°C .

Растворимость фенакита, выражающаяся в концентрации BeO в стеклах, сильно зависит от состава расплава, увеличиваясь с ростом его агаитности $K_{\text{agr}} = (\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$ (рис. 3). При этом растворимость фенакита в расплаве в присутствии водного флюида выше, чем в сухих условиях (рис. 3). Наблюдается также ее увеличение с ростом давления (рис. 3, 4). Так, при $K_{\text{agr}} = 1.5$ в сухой системе при 1000°C содержание BeO в стекле увеличивается от ~ 1.30 мас. % при 1 кбар до ~ 2.32 мас. % при 4 кбар, а при 1100°C – от ~ 1.25 мас. % при 1 кбар до ~ 2.52 мас. % при 4 кбар. При постоянном давлении рост температуры заметно не влияет на растворимость фенакита в сухих расплавах с $K_{\text{agr}} < 1.5$ для 1 кбар и < 2 для

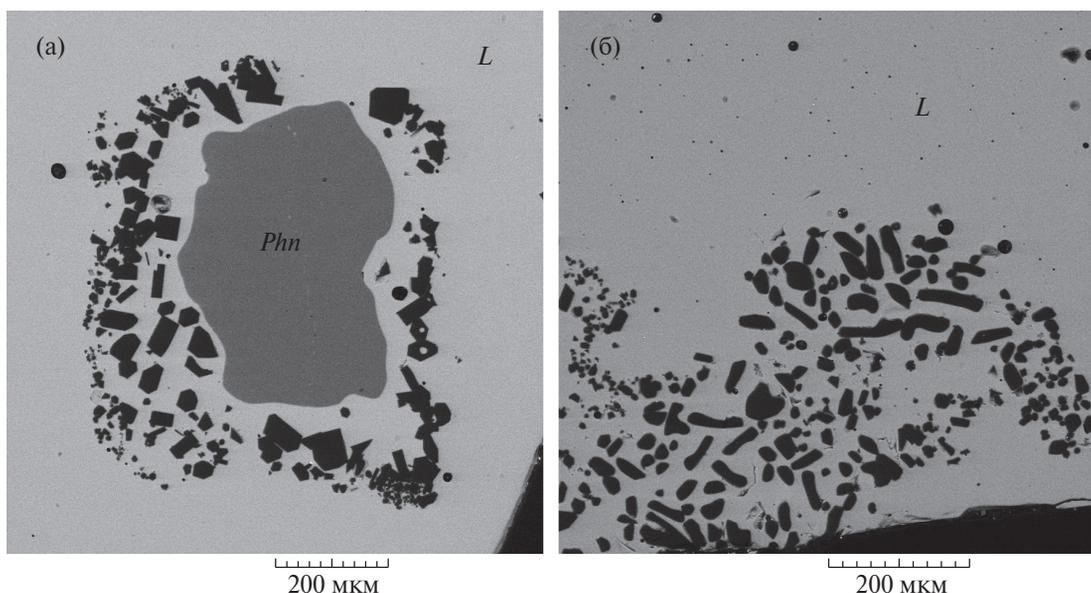


Рис. 2. Каплевидные и червеобразные выделения и мелкие кристаллики предположительно оксида бериллия, образованные вокруг кристаллов фенакита (*Phn*) в щелочных водосодержащих алумосиликатных расплавах. (а) – обр. Ве-18 (1000°C , 4 кбар), (б) – обр. Ве-11 (1100°C , 4 кбар).

Таблица 2. Составы экспериментальных стекол, полученных при 1000°C

Оксиды	T = 1000°C и P = 1 кбар						T = 1000°C, P = 4 кбар					
	В присутствии H ₂ O			Сухие условия			Сухие условия			В присутствии H ₂ O		
	7286	7287	7288	7289	7290	7291	Be-13	Be-14	Be-15	Be-16	Be-17	Be-18
SiO ₂	68.70	67.74	67.62	71.91	70.64	69.81	73.96	72.68	70.02	72.64	70.85	70.44
Al ₂ O ₃	14.01	13.11	12.31	15.31	14.88	13.23	15.70	12.56	10.36	13.34	11.64	10.35
Na ₂ O	5.23	5.40	6.16	5.96	6.91	7.72	4.13	5.65	7.04	3.21	3.86	4.28
K ₂ O	4.81	5.35	6.18	5.23	5.74	6.84	5.42	6.25	7.28	4.42	5.51	6.25
CaO	0.45	1.44	0.40	0.57	0.36	0.62	0.27	0.81	2.03	0.47	1.11	1.06
FeO	0.30	0.19	0.17	0.35	0.42	0.48	0.18	0.28	0.13	0.10	0.12	0.01
BeO	1.50	1.77	2.17	0.67	1.05	1.30	0.34	1.76	3.15	0.82	1.90	2.60
Сумма	95.00	95.00	95.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	95.00	95.00	95.00
K _{агр}	0.98	1.12	1.36	1.01	1.18	1.52	0.81	1.28	1.88	0.75	1.06	1.33

Таблица 3. Составы экспериментальных стекол, полученных при 1100°C

Оксиды	T = 1100°C, P = 1 кбар							T = 1100°C, P = 4 кбар						
	Сухие условия				В присутствии H ₂ O			Сухие условия				В присутствии H ₂ O		
	Be-1	Be-2	Be-3	Be-19	Be-4	Be-5	Be-6	Be-7	Be-8	Be-9	Be-20	Be-10	Be-11	Be-12
SiO ₂	75.20	67.85	61.49	70.53	73.29	62.64	57.33	76.56	66.31	60.50	70.94	74.94	62.93	57.88
Al ₂ O ₃	13.12	10.25	10.77	10.96	11.21	10.74	11.11	12.57	10.68	10.60	11.25	9.93	10.82	11.18
Na ₂ O	4.36	8.30	11.62	8.35	3.62	6.92	9.67	4.00	7.76	11.27	7.42	3.09	5.95	9.27
K ₂ O	5.31	8.86	9.56	6.97	4.82	8.16	9.13	5.46	9.21	9.78	6.39	4.41	8.25	9.11
CaO	1.02	1.31	0.63	0.63	0.48	0.85	0.41	0.49	0.63	0.81	1.27	0.55	0.76	0.50
FeO	0.24	0.05	0.03	0.11	0.06	0.02	0.02	0.12	0.00	0.09	0.02	0.06	0.13	0.07
BeO	0.75	3.38	5.90	2.45	1.51	5.67	7.32	0.79	5.41	6.95	2.72	2.01	6.15	7.00
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	95.00	95.00	95.00	100.00	100.00	100.00	100.00	95.00	95.00	95.00
K _{агр}	0.99	2.27	2.74	1.94	1.00	1.88	2.32	0.99	2.13	2.75	1.70	0.99	1.73	2.25

4 кбар. В более щелочных расплавах при значениях K_{агр} = 1.5–2 наблюдается увеличение содержания BeO в расплаве (рис. 4) с ростом температуры, что особенно хорошо проявляется в водосодержащих опытах. С увеличением температуры (при 4 кбар и K_{агр} = 1.50) от 1000 до 1100°C концентрация BeO в расплаве возрастает от ~3 до ~5.5 мас. %.

Полученные данные о зависимости растворимости фенакита от коэффициента агаитности (K_{агр}) в изученном интервале составов хорошо описываются уравнениями полиномов 2-го порядка:

T = 1000°C, P = 1 кбар (водосодержащая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -1.14649 + 3.37594X - 0.68922X^2, n = 3, \quad (1)$$

где X = K_{агр}; n – количество точек;

T = 1000°C, P = 1 кбар (сухая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -5.09294 + 8.67647X - 2.94118X^2, n = 3; \quad (2)$$

T = 1000°C, P = 4 кбар (водосодержащая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -3.01457 + 6.26527X - 1.53669X^2, n = 3; \quad (3)$$

T = 1000°C, P = 4 кбар (сухая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -2.78998 + 4.39757X - 0.65851X^2, n = 3; \quad (4)$$

T = 1100°C, P = 1 кбар (водосодержащая система)

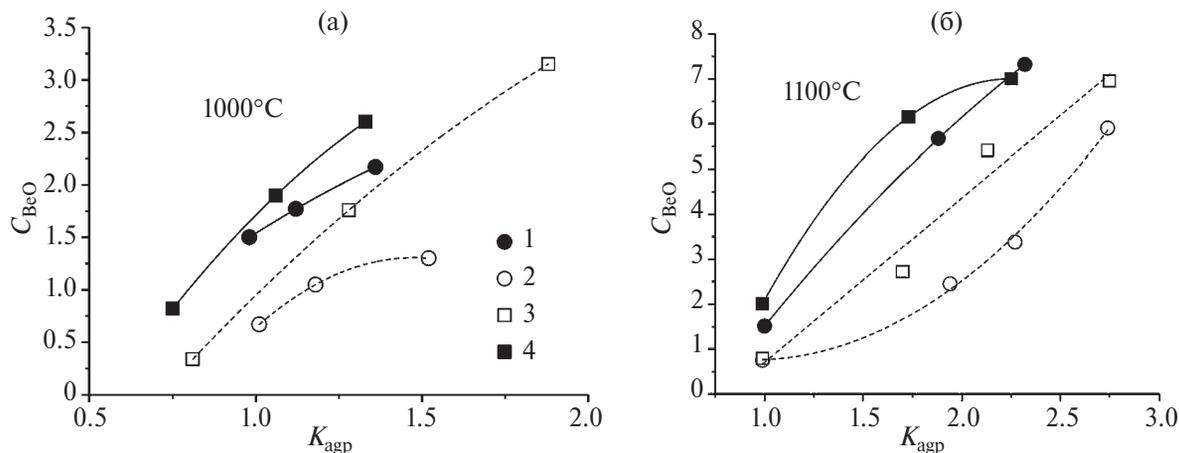


Рис. 3. Зависимость растворимости фенакита в алюмосиликатном расплаве (мас. %): (а) – при 1000°C; (б) – при 1100°C. 1 – в водосодержащей системе, 2 – в сухой системе при 1 кбар; 3 – в сухой системе, 4 – в водосодержащей системе при 4 кбар.

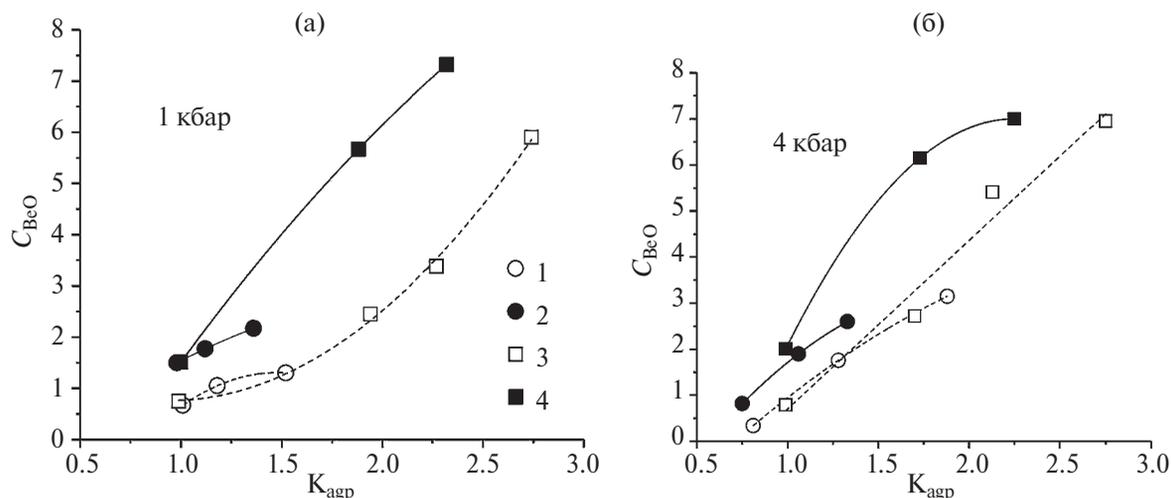


Рис. 4. Зависимость растворимости фенакита в алюмосиликатном расплаве (мас. %): (а) – при 1 кбар; (б) – при 4 кбар. 1 – в сухой системе, 2 – в водосодержащей системе при 1000°C; 3 – в сухой системе, 4 – в водосодержащей системе при 1100°C.

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -4.60915 + 6.8595X - 0.74036X^2, n = 3; \quad (5)$$

$T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар (сухая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = 2.17044 - 2.98373X + 1.57845X^2, n = 4, S_x = 0.12, \quad (6)$$

где S_x – среднеквадратическое отклонение;

$T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 4$ кбар (водосодержащая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -8.91139 + 14.14312X - 3.14284X^2, n = 3; \quad (7)$$

$T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 4$ кбар (сухая система)

$$C_{\text{BeO}} (\text{мас. \%}) = -2.9545 + 3.6596X - 0.000947X^2, n = 4, S_x = 0.47. \quad (8)$$

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость бериллия в силикатных расплавах

Новые данные при температурах 1000 и 1100°C и давлениях 1 и 4 кбар показали, что растворимость фенакита в расплавах гранитного состава увеличивается с ростом их щелочности (коэффициента агапитности), температуры и давления. Также установлено, что содержание BeO в стекле в присутствии водного флюида выше, чем в сухих условиях. Так, в водосодержащих расплавах при 1100°C содержание BeO составляет ~7 мас. % при $K_{\text{agg}} \sim 2.3$, а в сухих условиях ~5.4 мас. % при $K_{\text{agg}} \sim 2.1$ (табл. 3). Эти значения намного выше среднего содержания бериллия (~1.5 мас. % BeO)

в самом богатом Ермаковском фтор-бериллиевом гидротермальном месторождении.

Согласно исследованиям (Wood, 1992; Barton, Young, 2002), Ве в гидротермальных условиях мигрирует преимущественно в составе фторсодержащих комплексных соединений. Однако экспериментальные исследования в системе вода–гранитный расплав (London et al., 1988) показали, что Ве имеет большее сродство к расплаву, чем к флюидной фазе: коэффициент распределения Ве составляет $K_D = 0.81$. Однако в данном случае в экспериментах использовалась чистая вода, а не водно-солевой флюид, который, как правило, характерен для природных систем месторождений бериллия. Прямые определения концентрации Ве во включениях магматических флюидов немногочисленны. Например, они получены методом AES-LM в ГИН СО РАН (Ишков, Рейф, 1990; Рейф, Ишков, 1999; Reuf, 1997, 2004). В магматических флюидах Ермаковской гранитной интрузии измеренные концентрации Ве (C_{Be}) составляют 0.04–1.8 г/кг раствора, в среднем – 0.28 г/кг (0.028 мас. %). Близкие значения C_{Be} (0.06 до 2.5 г/кг или 0.006–0.025 мас. %) установлены во флюидах, связанных с бериллсодержащими миароловыми пегматитами Памира (Прокофьев и др., 2003), тогда как C_{Be} во включениях магматического рассола Марикиканской вольфрамоносной интрузии, по неопубликованным данным Ф.Г. Рейфа, оказалась ниже 0.005 г/кг (~0.0005 мас. %).

Экспериментальные и расчетные данные по (Wood, 1992) показали, что в составе гидротермальных флюидов Ве переносится преимущественно в виде фторидных и фтор-карбонатных комплексов, а его растворимость во фторсодержащих флюидах на несколько порядков выше, чем в системах с другими солевыми компонентами. Эксперименты Дж. Эвенсена и др. (Evensen et al., 1999) также демонстрируют, что содержание Ве в расплаве возрастает во фторсодержащих системах. Очевидно, что добавка F в гранитный расплав при параметрах наших экспериментов, скорее всего, позволила бы получить еще большую концентрацию ВеО в расплавах.

Обобщение наших экспериментальных данных и данных (Evensen et al., 1999) позволило вывести зависимость растворимости ВеО в водосодержащих гранитных расплавах от температуры, давления и щелочности (коэффициента агаптитности) в “насыщенных” (по Ве в присутствии кристаллов фенакита) условиях:

$$\lg(\text{ВеО, мас. \%}) = a_1 + b_1 \times K_{\text{агп}} + c_1 \times (K_{\text{агп}})^2 + (a_2 + b_2 \times K_{\text{агп}} + c_2 \times (K_{\text{агп}})^2) \times P, \quad (9)$$

где:

$$a_1 = -21.336 + 58.729 \times (1000/T) - 41.519 \times (1000/T)^2; \\ b_1 = 27.791 - 72.294 \times (1000/T) + 54.475 \times (1000/T)^2;$$

$$c_1 = -10.170 + 27.266 \times (1000/T) - 18.537 \times (1000/T)^2; \\ a_2 = 5.198 - 11.5097 \times (1000/T) + 5.89331 \times (1000/T)^2; \\ b_2 = -3.276 + 7.441 \times (1000/T) - 3.734 \times (1000/T)^2; \\ c_2 = 0.008568 - 0.09862 \times (1000/T)^2;$$

T – температура, К; P – давление, кбар; $K_{\text{агп}} = (\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$ – коэффициент агаптитности.

Уравнение получено на основании 49 точек (опытов), в том числе 23 из работы (Evensen et al., 1999), в температурном интервале 700–1100°C, интервале давлений 1–4 кбар и $K_{\text{агп}} = 0.7$ –2.3. Среднеквадратичное отклонение равно 0.1, коэффициент вариации 12%, погрешность (E_x) = 0.03. Область определения: по интервалу температур 600–1100°C, интервалу давлений 1–4 кбар, по коэффициенту агаптитности (при 600–850°C) от 0.6 до 1.3; при 900–1100°C от 0.7 до 2.2.

Рисунок 5 демонстрирует хорошую сходимость экспериментальных результатов и расчетных данных по уравнению (9). Таким образом, это уравнение можно использовать для оценки концентрации ВеО в водосодержащих насыщенных по Ве гранитных расплавах в указанном интервале температур, давлений и составов расплава.

Полученные результаты согласуются с данными о более высокой продуктивности на Ве более водонасыщенных гранитоидов (Рейф, 2008).

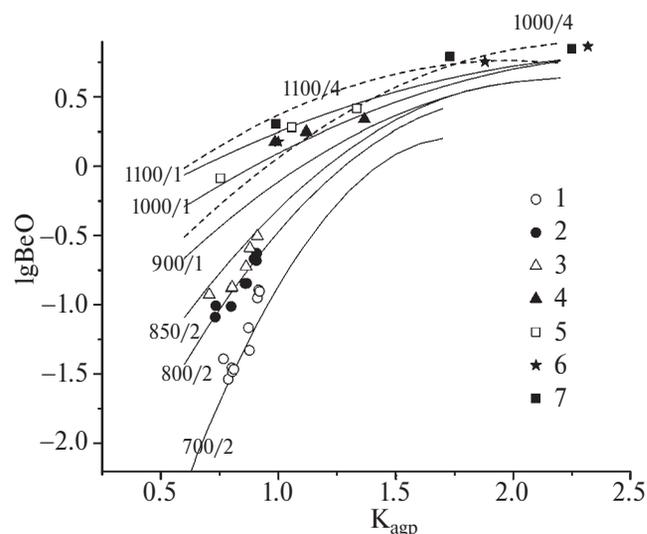


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных результатов и расчетных данных по растворимости фенакита в алюмосиликатных расплавах. Данные (Evensen et al., 1999):

1 – при 700°C и 2 кбар, 2 – при 800°C и 2 кбар, 3 – при 850°C и 2 кбар; наши данные: 4 – при 1000°C и 1 кбар, 5 – при 1000°C и 4 кбар, 6 – при 1100°C и 1 кбар, 7 – при 1100°C и 4 кбар. Сплошные линии – кривые для давления 1 и 2 кбар, рассчитанные по уравнению (9); пунктирные кривые – для давления 4 кбар. Числитель – температура в °C, знаменатель – давление в кбар.

Выявленная зависимость растворимости Ве от щелочности расплава позволяет считать, что щелочные граниты наиболее продуктивны на бериллиевое оруденение. Причем уровни концентрации Ве в щелочных алюмосиликатных расплавах могут достигать значений, превышающих содержание Ве в богатых рудах гидротермальных месторождений.

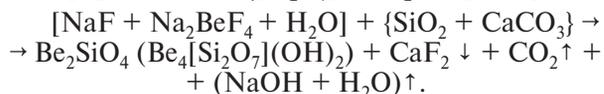
Нами показана прямая зависимость растворимости Ве от температуры, но меньшая зависимость от давления. Тем не менее при более высоких давлениях растворимость Ве немного повышается. Следовательно, при остывании и кристаллизации расплава растворенный Ве будет высвобождаться, перераспределяясь во флюидную фазу.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности значительного концентрирования Ве в остаточных щелочных водосодержащих расплавах. Учитывая, что наличие фтора может повышать растворимость Ве, то абсолютные значения концентраций этого элемента в расплавах будут намного превышать содержание бериллия в богатых рудах. Следовательно, сравнительно небольшие по объему магматические тела щелочно-гранитоидного состава могут продуцировать крупные месторождения Ве, формирование которых уже будет контролироваться структурно-литологическими и другими факторами. Обогащенные бериллием водосодержащие щелочно-гранитоидные расплавы, возможно, образуются при явлениях гетерогенизации во флюидно-магматических системах, связанных с декомпрессией при эволюции гранитных расплавов (Котельников и др., 2019; Шаповалов и др., 2019).

Приложение экспериментальных данных к генезису Ермаковского месторождения

Полученные экспериментальные данные, которые выявили зависимость растворимости Ве от щелочности расплава, позволяют считать щелочные граниты наиболее продуктивными на бериллиевое оруденение. В качестве примера можно рассмотреть крупнейшее в России Ермаковское F-Ве месторождение, которое генетически связано с интрузией щелочных гранитов (Дамдинова и др., 2018; Дамдинова, Рейф, 2004; Лыхин, Ярмолюк, 2015; Рейф, 2008; Куприянова, Шпанов, 2011 и др.). Наши данные показывают, что щелочной расплав может содержать достаточно высокую концентрацию Ве, что выше его концентрации в рудах рассматриваемого месторождения, где среднее содержание ВеО ~ 1.5 мас. %. Известно, что содержание бериллия в природных гранитоидах может достигать 160 ppm только в наиболее обогащенных рудностях, кларк же этого элемента в гранитах составляет от 3 до 28 ppm (London, Evensen, 2002), при этом экспериментально полученное содержание достигает значений более 7 мас. % ВеО.

Поскольку в природных месторождениях концентрирование бериллия всегда происходит с участием флюида как в пегматитах, образующихся из остаточных расплавов, обогащенных флюидной фазой, так и на гидротермальных месторождениях, флюидно-метасоматический генезис которых очевиден, часть бериллия, как типичного некогерентного элемента, может уходить во флюидную фазу. Как было показано ранее (Wood, 1992), бериллий в гидротермальных условиях мигрирует преимущественно в составе фторсодержащих комплексов, поэтому наличие фтора во флюиде является главным условием экстракции бериллия во флюидную фазу. В этом случае значение коэффициента разделения флюид–расплав также будет значительно увеличиваться. Как показали экспериментальные исследования в системе NaF–H₂O, фторидные растворы являются растворами второго (P-Q) типа, для которых характерно наличие двух областей фазовой несмесимости (Котельникова, Котельников, 2008). При P–T параметрах начала кристаллизации гранитоидного расплава, фторидный водно-солевой флюид распадается на концентрированный щелочной натрий-фторидный флюид и низкоконтентрированный NaF-содержащий водный флюид. Изучение расплавных и флюидных включений в рудогенерирующих гранитоидах Оротского и Ермаковского бериллиевых месторождений доказали существование таких несмесимых флюидных фаз (Рейф, Ишков, 2003; Рейф, 2008). При этом общая концентрация солевых компонентов в высококонцентрированных флюидах, представленных фторсодержащими сульфатно-хлоридными фазами, может достигать 70–75 мас. %. Эта фаза максимально экстрагирует некогерентные элементы, в том числе Ве, из гранитоидного расплава. Впоследствии бериллийсодержащие растворы натровой спецификации с высоким содержанием фтора проникают во вмещающие карбонатно-силикатные породы и дают характерные парагенезисы минералов Ве, фенакита и бертрандита (Be₄[Si₂O₇](OH)₂), с флюоритом:



Одним из главных факторов формирования богатых бериллиевых руд является благоприятный литологический состав пород, вмещающих рудоносный интрузив, а также щелочно-кислотные условия миграции металлоносных флюидов (Дамдинова, Рейф, 2004, 2008).

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что растворимость фенакита в алюмосиликатных расплавах различного состава увеличивается с ростом щелочности (коэффициента агпаитности) расплава, температуры и давления, при этом содержание ВеО

в стекле в присутствии водного флюида выше, чем в сухих условиях.

2. Показано, что бериллий характеризуется высокой растворимостью в гранитных расплавах, где содержание BeO может быть значительным, достаточным для образования богатых месторождений.

3. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу концентрирования Be в остаточных щелочных водосодержащих расплавах, которые образуются при явлениях гетерогенизации во флюидно-магматических системах, связанных с декомпрессией при эволюции гранитных расплавов.

4. Экспериментальные данные обобщены в виде уравнения, описывающего растворимость BeO в водосодержащих щелочно-гранитных расплавах в “насыщенных” по Be условиям (в равновесии с кристаллическими фазами Be) в зависимости от коэффициента агаитности, температуры и давления.

Благодарности. Авторы благодарят академика РАН Арановича Л.Я., доктора геол.-мин. наук профессора Сафонова О.Г. и доктора геол.-мин. наук Чевычелова В.Ю. за конструктивные замечания и обсуждение статьи.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России проекта №13.1902.24.44, соглашения №075-15-2024-641, проекта Фундаментальных научных исследований ГИН СО РАН гос. рег. № АААА-А21-121011390003-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Беус А.А., Диков Ю.П. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования (на основе гидротермального эксперимента). М.: Недра, 1967. 160 с.

Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия // Под. ред. А.И. Гинзбурга. М.: Недра, 1975. 248 с.

Дамдинова Л.Б., Рейф Ф.Г. Особенности формирования разнотипной прожилковой бериллиевой минерализации на Ермаковском F-Be месторождении (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 8. С. 979–991.

Дамдинова Л.Б., Рейф Ф.Г. Происхождение кварц-флюоритовой залежи с низким содержанием бериллия на Ермаковском месторождении богатых F-Be руд // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 11. С. 1084–1097.

Дамдинова Л.Б., Дамдинов Б.Б., Брянский Н.В. Процессы формирования флюорит-лейкофан-мелинофан-эвдидимитовых руд Ермаковского F-Be

месторождения (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2018. № 8. С. 1271–1291.

Дамдинов Б.Б., Сук Н.И., Котельников А.Р. и др. Экспериментальные исследования растворимости фенакита в щелочно-гранитных расплавах // Докл. АН. 2021. Т. 498. № 2. С. 146–151.

Ишков Ю.М., Рейф Ф.Г. Лазерно-спектральный анализ включений рудоносных флюидов в минералах. Новосибирск: Наука, 1990. 93 с.

Котельникова З.А., Котельников А.Р. Na-F-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500–800°C и $P = 2000$ бар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия. 2008. № 1. С. 54–68.

Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А. и др. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических системах (экспериментальное исследование) // Петрология. 2019. Т. 27. № 2. С. 206–224.

Куприянова И.И., Шпанов Е.П. Бериллиевые месторождения России. М.: ГЕОС, 2011. 353 с.

Лыхин Д.А., Ярмолюк В.В. Западно-Забайкальская бериллиевая провинция: месторождения, рудоносный магматизм, источники вещества. М.: ГЕОС, 2015. 256 с.

Прокофьев В.Ю., Перетяжко И.С., Смирнов С.З. и др. Бор и борные кислоты в эндогенных рудообразующих флюидах. М.: Изд-во «Пасья», 2003. 192 с.

Рейф Ф.Г. Щелочные граниты и бериллиевое (фенакит-бертрандитовое) оруденение на примере Оротского и Ермаковского месторождений // Геохимия. 2008. № 3. С. 243–263.

Рейф Ф.Г., Ишков Ю.М. Be-носные сульфатно-фторидные рассолы – продукт дистилляции остаточных пегматитов щелочно-гранитной интрузии (Ермаковское F-Be месторождение, Забайкалье) // Геохимия. 1999. № 10. С. 1096–1111.

Рейф Ф.Г., Ишков Ю.М. Несмесимые фазы гетерогенного магматического флюида, их рудная специализация и раздельная миграция при формировании Ермаковского F-Be месторождения // Докл. АН. 2003. Т. 390. № 3. С. 1–3.

Сук Н.И., Дамдинов Б.Б., Котельников А.Р. и др. Растворимость фенакита в алюмосиликатных расплавах // Тр. Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2024). М.: ГЕОХИ РАН, 2024. С. 92–96.

Шпанов Ю.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И. и др. Жидкостная несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным) // Петрология. 2019. Т. 27. № 5. С. 577–597.

Barton M.D., Young S. Non-pegmatitic deposits of Beryllium: Mineralogy, geology, phase equilibria and

origin // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. V. 50. № 1. P. 591–692.

Evensen J.M., London D., Wendlandt R.F. Solubility and stability of beryl in granitic melts // *American Mineralogist*. 1999. V. 84. P. 733–745.

Grew E.S. Mineralogy, petrology and geochemistry of Beryllium: An introduction and list of Beryllium minerals // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. V. 50. № 1. P. 1–76.

Griffin W.L., Powell W.J., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences // Ed. P.J. Sylvester. *Mineralogical Association of Canada Short Course Series*. 2008. V. 40. P. 204–207.

London D., Evensen J.M. Beryllium in Silicic magmas and origin of beryl-bearing pegmatites // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. V. 50. № 1. P. 445–486.

London D., Hervig R.L., Morgan G.B. Melt-vapor solubilities and elements; partitioning in peraluminous

granite-pegmatite systems: Experimental results with Macusani glass at 200 MPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1988. V. 99. P. 360–373.

Reyf F.G. Direct evolution of W-rich brines from crystallizing melt within the Mariktikan granite pluton, west Transbaikalia // *Mineralium Deposita*. 1997. V. 32. P. 475–490.

Reyf F.G. Immiscible phases of magmatic fluid and their relation to Be and Mo mineralization at the Yermakovka F-Be deposit, Transbaikalia, Russia // *Chemical Geology*. 2004. V. 210. P. 49–71.

Suk N.I., Damdinov B.B., Kotelnikov A.R. et al. Solubility of phenakite in aluminosilicate melts // *Experiment in GeoSciences*. 2024. V. 30. № 1. P. 163–165.

Wood S.A. Theoretical prediction of speciation and solubility of beryllium in hydrothermal solutions to 300°C at saturated vapor pressure: Application to bertrandite/phenakite deposits // *Ore Geology Reviews*. 1992. V. 7. P. 249–278.

Experimental Study of Phenakite Solubility in Aluminosilicate Melts: Implication for the Genesis of Be-deposits

N. I. Suk¹, B. B. Damdinov², A. R. Kotelnikov¹, L. B. Damdinova³,
V. B. Khubanov⁴, and N. S. Bortnikov⁵

¹*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Moscow district, Russia*

²*Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals Moscow, Russia*

³*Geological Institute, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia*

⁴*O.Yu. Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

⁵*Institute of the Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

The solubility of phenakite (Be₂SiO₄) in granite melts was experimentally studied at temperatures of 1000 and 1100°C and pressures of 1 and 4 kbar in dry conditions and in the presence of 10 wt. % H₂O. The starting materials were granite glasses with agpaitic coefficient of 1–2.5 and natural phenakite. It was found that the solubility of phenakite increases with increasing agpaitic coefficient (Na + K)/Al of the melt, and the solubility of BeO is higher in hydrous melts than in dry ones. The solubility of phenakite also increases with pressure. The obtained experimental data were generalized with the previous data in the form of an equation describing the solubility of BeO in alkaline-granite melts coexisting with crystalline phases of Be, depending on the agpaitic coefficient, temperature and pressure. The results of the experiments and their generalizations support the model of Be concentration in alkaline water-containing melts – products of differentiation of granite magmas.

Keywords: phenakite, beryllium, aluminosilicate melt, experiment