УДК 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ФЕНАКИТА В ЩЕЛОЧНО-ГРАНИТОИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2021 г. Б. Б. Дамдинов^{1,*}, Н. И. Сук², А. Р. Котельников², Л. Б. Дамдинова¹, В. Б. Хубанов¹

Представлено академиком РАН В.В. Ярмолюком 05.02.2021 г. Поступило 05.02.2021 г. После доработки 18.02.2021 г. Принято к публикации 20.02.2021 г.

Растворимость фенакита (Be₂SiO₄) в алюмосиликатных расплавах различной щелочности экспериментально исследована при $T = 1000^{\circ}$ C и P = 1 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % H₂O. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления. Продолжительность экспериментов составила 5 дней. Исходным материалом служило наплавленное стекло гранитного состава разной агпаитности (1–1.5), а также природный фенакит. Состав образцов после экспериментов определялся методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, содержание бериллия – методом лазерной абляции. Было обнаружено, что растворимость фенакита зависит от состава алюмосиликатного расплава, увеличиваясь с увеличением агпаитности ((Na + K)/Al). Концентрации BeO в "сухих" расплавах варьируют в пределах 0.67–1.3 мас. %, в присутствии водного флюида – 1.58–2.28 мас. %. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу концентрирования бериллия в остаточных щелочных водосодержащих расплавах. При этом содержания бериллия в этих остаточных расплавах могут быть достаточно высокими, позволяющими сформировать крупные месторождения бериллия за счет его экстракции флюидами из сравнительно небольших по объему магматических тел.

Ключевые слова: силикатный расплав, фенакит, растворимость, эксперимент **DOI:** 10.31857/S2686739721060062

введение

Бериллий входит в число стратегических металлов (таких как Nb, Ta, Mo, W, Sn и др.), необходимых для промышленности высоких технологий (ядерная энергетика, металлургия, машиностроение). Геохимически бериллий связан с гранитами, в частности с разностями литий-фтористых гранитов, шелочных гранитов и пегматитов [1]. Главными источниками бериллия являются пегматитовые и гидротермальные месторождения, где около половины мировых запасов приходится на пегматитовые месторождения [2]. Среди гидротермальных месторождений главными по запасам являются месторождения, связанные с бертрандит-флюорит-фенакитовыми (Ермаковское, Россия), бертрандит-аргиллизитовыми (Спер-Маунтин, США), берилл-слюдяными (Малышевское, Россия) и редкометально-флюо-

Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

² Институт экспериментальной минералогии

146

ритовыми (Вознесенское, Россия) метасоматитами [2, 3, 4].

Кларк бериллия в земной коре, по А.П. Виноградову (1962), равен 3.8 ppm, в кислых изверженных породах – 5.5 ppm, средних – 1.8 ppm, основных – 0.4 ppm, осадочных – 3 ppm. Согласно исследованиям А.А. Беуса и Ю.П. Дикова [1], средние содержания бериллия в кислых породах составляют 5 ppm, в щелочных – 6 ppm. По современным данным, кларк бериллия в верхней коре оценивается всего в 3 ppm, в примитивной мантии – 60 ppb [5]. В гранитах средние содержания бериллия достигают 130–160 ppm, хотя в большинстве случаев варьируют в пределах 3–28 ppm [6]. В рудах промышленных месторождений среднее содержание Ве варьирует от 700 до 7200 ppm (0.2– 2 мас. % BeO).

Почти все месторождения бериллия генетически связаны с гранитоидным магматизмом, являясь продуктами деятельности летучих компонентов, отщепляющихся от гранитной магмы. На месторождения, связанные с кислыми породами, приходится 98% учтенных запасов бериллия. Следовательно, концентрирование этого элемента обусловлено в первую очередь процессами, происходящими в ходе эволюции материнских

¹ Геологический институт Сибирского отделения

Российской академии наук, Черноголовка, Россия

^{*}E-mail: damdinov@mail.ru

Таблица 1. Условия опытов по изучению растворимости фенакита в модельных гранитных расплавах при $T = 1000^{\circ}C; P = 1$ кбар

№ оп.	Навеска		
7286	70 мг гранит ¹⁾ ($K_{agp} = 1$) ²⁾ + 14 мг фенакит ³⁾	7	
7287	70 мг гранит (<i>K</i> _{agp} = 1.2) +14мг фенакит	7	
7288	70 мг гранит ($K_{agp} = 1.5$) + 14 мг фенакит	7	
7289	70 мг гранит ($K_{agp} = 1$) + 14 мг фенакит	—	
7290	70 мг гранит ($K_{agp} = 1.2$) + 14 мг фенакит	_	
7291	70 мг гранит ($K_{agp} = 1.5$) + 14 мг фенакит	—	

¹⁾ модельные стекла гранитного состава;

²⁾ $K_{agp} - \kappa_{0.9} \phi \phi \psi u \mu e H a r n a u H o c T u - (Na + K)/Al;$

³⁾ фенакит Ве₂SiO₄, фракция 0.5–1 мм.

гранитоидных расплавов. Однако сведения о содержаниях бериллия в исходных гранитоидных расплавах практически отсутствуют. Экспериментальные данные по растворимости бериллия в гранитных расплавах также крайне немногочисленны. Известны лишь единичные работы, посвященные исследованиям растворимости бериллия в гранитоидных расплавах и в гидротермальных растворах, опубликованные во второй половине XX века [1, 7, 8, 9].

Считается, что крупнейшее в России Ермаковское фтор-бериллиевое месторождение сформировано за счет интрузии субщелочных гранитов [10]. Следовательно, повышенная щелочность могла оказывать влияние на концентрацию бериллия в первичном расплаве. Однако экспериментальные данные по влиянию щелочности на растворимость бериллия ранее отсутствовали. Это послужило основанием для исследования растворимости фенакита (Be_2SiO_4) в гранитных расплавах с различными значениями коэффициентов агпаитности ($K_{agp} = (Na + K)/Al$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворимость фенакита в алюмосиликатных расплавах различного состава экспериментально изучалась при T = 1000°C и P = 1 кбар в сухих условиях и в присутствии 10 мас. % воды. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления. Исходным материалом служили предварительно наплавленные стекла гранитного состава, отвечающие составу гранита Ермаковского месторождения [11], но с различной агпаитностью (1, 1.2, 1.5), а также природный фенакит из радиально-лучистых кристаллов Ермаковского месторождения. Опыты проводились в заваренных платиновых ампулах диаметром 3 мм, куда помещалась навеска (70 мг гранитного стекла + 14 мг фенакита) и при необходимости заливалась вода (7 мкл). Продолжительность опытов составляла 5 сут, затем осуществлялась изобарическая закалка. Условия проведения опытов представлены в табл. 1.

Составы полученных образцов определялись на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Чехия), оснащенном энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave) рентгеновскими спектрометрами (Англия, Оксфорд). 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 Со 0.3 нА, время анализа в точке 70 с. Точность определения при использовании энергодисперсионного спектрометра составляет 0.2 мас. % элемента.

Содержания бериллия определяли методом лазерной абляции на масс-спектрометре высокого разрешения Element XR (Thermo Fisher Scientific), соединенным с приставкой для лазерного прибора UP-213 с длиной волны излучения 213 нм (New Wave Research) в ЦКП "Аналитический центр минералого-геохимических и изотопных исследований Геологического института СО РАН", г. 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 [12] с введением солержания оксила кремния в качестве внутреннего стандарта, оцененного методом ЕМА. Относительные погрешности измерения концентраций Ве составляли менее 10%, Na – менее 15%, Al – менее 7%, К – менее 10%, Са – менее 8%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖЛЕНИЕ

В результате экспериментов получено гомогенное стекло с кристаллами фенакита (рис. 1). Состав стекла определялся преимущественно вблизи кристаллов и представлен в табл. 2. Содержания ВеО по всему образцу практически не менялись, что может свидетельствовать о достижении равновесия в ходе опытов. Установлено, что растворимость фенакита зависит от состава алюмосиликатного расплава (рис. 2), возрастая с увеличением его агпаитности ((Na + K)/Al). При этом коэффициент агпаитности в водосодержащих системах немного уменьшается по сравнению с исходным значением, что можно объяснить частичным растворением щелочей во флюиде. Полученные данные показывают, что растворимость фенакита в стекле в присутствии водного флюида



Рис. 1. Кристаллы фенакита (темно-серые) в алюмосиликатном стекле: а — эксперимент в присутствии воды (обр. 7286); б — эксперимент в безводных условиях (обр. 7289). Белые точки показывают места анализов стекла методом LA-ICP-MS.

выше, чем в сухих условиях. На основании полученных данных рассчитаны линейные зависимости растворимости фенакита от коэффициента агпаитности (K_{aep}):

 $C_{\text{BeO}}(\text{мас. \%}) = -0.206 + 1.832^*(K_{\text{agp}});$ $s_x = 0.01; \quad E_x = 0.02;$ ("обводненные" условия)

$$C_{\text{BeO}}(\text{мас. \%}) = -0.443 + 1.174*(K_{\text{agp}});$$

 $T_x = 0.07; \quad E_x = 0.11; \quad (\text{``сухие'' условия}),$

где s_x — среднеквадратичное отклонение, E_x — по-грешность оценки C_{BeO} .

В ранее проведенных экспериментальных исследованиях растворимости было установлено, что растворимость бериллия в силикатном расплаве возрастает с повышением температуры (в интервале 650–850°С) и снижением глиноземистости – значений индекса ASI (Al₂O₃/(Na₂O + + K₂O + CaO)) [7]. В то же время наши экспериментальные данные хорошо согласуются с данными цитируемой работы [7], экстраполированными на 1000°С, для значений агпаитности гранитного расплава ~1. При экстраполяции данных [7] для $K_{agp} = 0.90 \pm 0.01$ (водонасыщенные условия) на основе линейного уравнения:

$$C_{\text{BeO}}(\text{mac. \%}) = -2.274 + 0.00367^*(T^{\circ}\text{C});$$

 $(s_x = 0.04; E_x = 0.03)$

для $T = 1000^{\circ}$ С получаем C_{BeO} (мас. %) = 1.396 ± 003 .

По нашим данным, зависимость $C_{\text{BeO}}(\text{мас. \%})$ от агпаитности в водонасыщенных условиях описывается линейным уравнением:

$$C_{\text{BeO}}(\text{mac. \%}) = -0.206 + 1.832^* K_{\text{agp}}.$$

Для температуры 1000°С и $K_{agp} = 0.90$ получаем значение $C_{BeO}(\text{мас. \%}) = 1.443 \pm 0.02$, что хорошо согласуется со значением, полученным по данным [7] (1.396 \pm 0.03 мас. %). Эти значения при $s_x = 0.04$ статистически значимо не различаются.

Заметим, что влияние щелочности гранитоидов на растворимость бериллия ранее не оценивалось, хотя известно, что многие гидротермальные месторождения бериллия ассоциируют со щелочными или субщелочными гранитоидами и их вулканическими аналогами [2, 4]. Наши экспериментальные исследования показали, что растворимость фенакита в гранитоидном расплаве имеет прямую положительную зависимость от щелочности – с увеличением коэффициента агпаитности (отношения щелочей к алюминию) его растворимость возрастает. Это наблюдается как в

Таблица 2. Составы экспериментальных стекол, полученных при $T = 1000^{\circ}$ С и P = 1 кбар (составы приведены к 100 мас. %)

	В присутствии H ₂ O			Сухие условия		
№ обр.	7286	7287	7288	7289	7290	7291
SiO ₂	72.32	71.31	71.17	71.91	70.63	69.80
Al_2O_3	14.75	13.80	12.96	15.31	14.88	13.23
Na ₂ O	5.50	5.68	6.48	5.96	6.91	7.72
K ₂ O	5.06	5.63	6.50	5.23	5.74	6.84
CaO	0.47	1.52	0.42	0.57	0.36	0.62
FeO	0.32	0.20	0.18	0.35	0.42	0.48
BeO	1.58	1.86	2.28	0.67	1.05	1.30
Сумма	100.00	100.00	99.99	100.00	99.99	99.99
K _{agp}	0.98	1.12	1.36	1.01	1.18	1.52

S

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 498 № 2 2021



Рис. 2. Зависимость содержания BeO (мас. %) от агпаитности алюмосиликатного расплава (Na + K)/Al. 1 эксперименты, проведенные в присутствии водного флюида, 2 -эксперименты, проведенные в сухих условиях.

сухих условиях, где содержания BeO возрастают от 0.67 до 1.3 мас. %, так и в присутствии водного флюида (BeO – от 1.58 до 2.28 мас. %). Как видно из представленных данных (табл. 2, рис. 2), в водосодержащем расплаве растворимость BeO существенно выше, чем в сухом.

Согласно исследованиям [4, 9] перенос бериллия в составе флюида осуществляется преимущественно во фторидной форме. Очевидно, что добавка F в исходное стекло (гранитный расплав), скорее всего, позволила бы получить еще большую растворимость бериллия. Тем не менее полученные результаты согласуются с данными о более высокой продуктивности на бериллий более водонасыщенных гранитоидов [10]. Практически прямая зависимость растворимости бериллия от щелочности расплава позволяет считать, что щелочные граниты наиболее продуктивны на бериллиевое оруденение. Это можно наблюдать на примере гидротермальных месторождений бериллия, в частности, крупнейшее в России Ермаковское F-Ве месторождение генетически связано с интрузией щелочных гранитов [2, 10, 11, 13, 14].

Ранее, на примере экспериментальных данных по растворимости берилла и фенакита, было показано, что содержание Ве в силикатном гранитоидном расплаве достигает более 4000 ppm, причем эта величина сильно зависит от температурных условий, в меньшей степени, от содержания глинозема [7]. Наши исследования показали значительно более высокие содержания, достигающие 2.28 мас. % ВеО в силикатном стекле. Эти данные показывают, что первичный расплав может содержать достаточно высокие концентрации бериллия, на уровне первых мас. %, что выше содержания Ве в самом богатом гидротермальном месторождении – Ермаковском фтор-бериллиевом. В то же время содержания бериллия в природных гранитоидах могут достигать 160 ррт только в наиболее обогащенных разностях, кларк же этого элемента в гранитах составляет от 3 до 28 ppm [6]. Такое различие между возможной растворимостью (первые мас. %) и реальным уровнем содержаний бериллия в гранитоидах (не более 160 ррт) можно объяснить тем, что в ходе кристаллизации расплава бериллий, как типичный некогерентный элемент, должен уходить во флюидную фазу. Однако ранее проведенные экспериментальные исследования распределения Ве в системе вода-гранитный расплав показали значение $K_D = 0.81$ [8]. Следовательно, бериллий имеет большее сродство с расплавом, чем с флюидной фазой. В то же время известно, что концентрирование бериллия в природных месторождениях всегда происходит с участием флюида как в пегматитовых объектах, образующихся из остаточных расплавов, обогащенных флюидной фазой, так и на гидротермальных месторождениях, флюидно-метасоматический генезис которых очевиден.

Экспериментальные исследования [9] показали, что бериллий в гидротермальных условиях мигрирует преимущественно в составе фтор-содержащих комплексных соединений. Следовательно, наличие фтора во флюиде является главным условием экстракции бериллия во флюидную фазу и значение коэффициента распределения флюид-расплав в этом случае будет значительно увеличиваться. Экспериментальные исследования в системе NaF-H₂O показали, что фторидные растворы являются растворами второго (Р-Q) типа, одной из особенностей которых является наличие двух областей фазовой несмесимости [15]. При высоких Р-Т параметрах, характерных для условий начала кристаллизации гранитоидного расплава, фторидный водно-солевой флюид распадается на две несмесимые фазы - концентрированный натрий-фторидный рассол и слабоконцентрированный NaF-содержащий водный флюид. Существование таких несмесимых флюидных фаз доказано исследованиями расплавных и флюидных включений в рудогенерирующих гранитоидах Оротского и Ермаковского бериллиевых месторождений [10]. Согласно цитируемой работе, общая концентрация солевых компонентов, представленных преимущественно фтор-содержащими сульфатно-хлоридными фазами, в рассолах достигает 70-75 мас. %. Фаза концентрированного рассола максимально экстрагирует некогерентные элементы, в том числе бериллий, из гранитоидного расплава, часть элементов может выноситься из расплава в составе слабоконцентрированного флюида. В результате природные гранитоиды содержат бериллий в своем составе в концентрациях намного меньших, чем его возможная максимальная растворимость в первичном расплаве. Отсюда можно сделать вывод, что содержания бериллия в щелочно-гранитоидных расплавах могут быть достаточно высокими, позволяющими сформировать крупные месторождения бериллия за счет его экстракции из сравнительно небольших по объему магматических тел.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу концентрирования бериллия в остаточных щелочных водосодержащих расплавах. Эти расплавы образуются при активной роли гетерогенных фторсодержащих флюидов во флюидно-магматических системах при эволюции гранитных расплавов. Признаки участия гетерогенного флюида в процессе рудообразования ранее были установлены при исследовании расплавных и флюидных включений на Оротском и Ермаковском бериллиевых месторождениях [10].

выводы

1. Экспериментально установлено, что концентрации бериллия в гранитоидном расплаве возрастают с ростом щелочности. Содержания ВеО в силикатном стекле в интервале значений коэффициента агпаитности 1.01–1.52, в сухих условиях повышаются от 0.67 до 1.3 мас. %. В присутствии водного флюида, в интервале агпаитности 0.98–1.36, содержания ВеО варьируют в пределах 1.58–2.28 мас. %.

2. Показано, что бериллий характеризуется высокой растворимостью в гранитных расплавах, где содержания BeO могут превышать 2 мас. %, что соответствует его концентрациям в богатых месторождениях.

3. Высокая растворимость бериллия в гранитоидном расплаве позволяет сделать вывод о том, что крупные месторождения бериллия могут формироваться за счет сравнительно небольших по объему магматических тел.

4. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу модели концентрирования бериллия в остаточных щелочных водосодержащих расплавах, образующихся во флюидно-магматических системах в ходе эволюции гранитных расплавов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект ГИН СО РАН № АААА-А21-121011390003-9 и ИЭМ РАН №АААА-А18-118020590151-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Беус А.А., Диков Ю.П.* Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования (на основе гидротермального эксперимента). М.: Недра, 1967. 160 с.
- 2. Куприянова И.И., Шпанов Е.П. Бериллиевые месторождения России. М.: ГЕОС, 2011. 353 с.
- Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия // Под ред. А.И. Гинзбурга, М.: Недра, 1975, 248 с.
- 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.
- 5. *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.
- 6. 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.
- 7. Evensen J.M., London D., Wendlandt R.F. Solubility and stability of beryl in granitic melts // American mineralogist. 1999. V. 84. P. 733–745.
- 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.
- 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.
- 10. *Рейф Ф.Г.* Щелочные граниты и бериллиевое (фенакит-бертрандитовое) оруденение на примере Оротского и Ермаковского месторождений // Геохимия. 2008. № 3. С. 243–263.
- Лыхин Д.А., Ярмолюк В.В. Западно-Забайкальская бериллиевая провинция: месторождения, рудоносный магматизм, источники вещества. М.: ИГЕМ РАН, ГЕОС, 2015. 256 с.
- Griffin W.L., Powell W.J., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. In: 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.
- 13. Дамдинова Л.Б., Дамдинов Б.Б., Брянский Н.В. Процессы формирования флюорит-лейкофан-мелинофан-эвдидимитовых руд Ермаковского F-Ве месторождения (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2018. № 8. С. 1271–1291.
- 14. Дамдинова Л.Б., Рейф Ф.Г. Особенности формирования разнотипной прожилковой бериллиевой минерализации на Ермаковском F—Ве месторождении (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика, 2004. Т. 45. № 8. С. 979–991.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р. Na-F-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500-800°С и Р=2000 бар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия, 2008. № 1. С. 54-68.

EXPERIMENTAL STUDIES OF PHENAKITE SOLUBILITY IN ALKALINE GRANITOID MELTS

B. B. Damdinov^{a,#}, N. I. Suk^b, A. R. Kotelnikov^b, L. B. Damdinova^a, and V. B. Khubanov^a

^a Geological Institute, Siberian Brach of Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation

^b Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, Russian Federation

#E-mail: damdinov@mail.ru

Presented by Academician of the Russian Academy of Sciences V.V. Yarmolyuk 05.02.2021

The solubility of phenakite in aluminosilicate melts of various alkalinity was experimentally studied at $T = 1000^{\circ}$ C and P = 1 kbar in dry conditions and in the presence of 10 wt. % H₂O. The experiments were carried out on a high gas pressure vessel. The duration of the experiments was 5 days. The initial material was prefused glass of granite composition with different agaiticity (1–1.5), as well as natural phenakite. The composition of the samples after the experiments was determined by the method of electron probe x-ray spectral analysis, the beryllium content was determined by laser ablation. It was found that the solubility of phenakite depends on the composition of the aluminosilicate melt, increasing with increasing agaiticity ((Na + K)/Al). The Be concentrations in dry melts vary within 0.67–1.3 wt %, in the presence of an aqueous fluid 1.58–2.28 wt %. The experimental data obtained testify in favor of the concentration of beryllium in the residual alkaline water-bearing melts. In this case, the content of beryllium in primary melts can be high enough to allow the formation of large deposits of beryllium due to its extraction from relatively small magmatic bodies.

Keywords: silicate melt, phenakite, solubility, experiment