

**ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ
ФЛЮОРИТ-ЛЕЙКОФАН-МЕЛИНОФАН-ЭВДИДИМИТОВЫХ РУД
ЕРМАКОВСКОГО F-Be МЕСТОРОЖДЕНИЯ (Западное Забайкалье)**

Л.Б. Дамдинова, Б.Б. Дамдинов, Н.В. Брянский*

Геологический институт СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, ба, Россия

**Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия*

Геологическими, минералогическими и термобарогеохимическими методами проведено изучение флюорит-лейкофан-мелинофан-эвидимитовых руд XVIII зоны Ермаковского F-Be месторождения. Впервые во флюорите этой зоны методом лазерной абляции в составе растворов флюидных включений определены концентрации Be и примесных элементов (Li, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Nb, Mo, Ag, Sn, W, Pb). Установлено, что флюорит-лейкофан-мелинофан-эвидимитовые руды отлагались из высокофтористых, слабосоленых (6.0—12.5 мас. % NaCl-экв.) растворов повышенной щелочности с относительно низким содержанием Be (0.0002—1.04 г/кг раствора). Отложение флюорита и бериллиевых минералов в рудах происходило в широком диапазоне *PT*-условий. Ранняя флюорит-фенакитовая ассоциация формировалась в высокотемпературных (480—650 °С) и высокобарических условиях (более 3 кбар). На поздней низкотемпературной стадии фенакит замещался натриевыми бериллосиликатами (эвидимитом, мелинофан-лейкофаном) при температурах < 220 °С и давлении < 770 бар. Образование рудной бериллиевой минерализации было вызвано распадом доминирующего фторкарбонатного комплекса Be в результате кристаллизации флюорита при метасоматическом замещении известняков. Формирование эвидимита, мелинофан-лейкофана происходило при низких температурах в условиях возрастающей активности Na и Ca в растворах повышенной щелочности при снижении активности Be и F.

Бериллий, гидротермальное рудообразование, металлоносность растворов, флюидные включения, Na-бериллосиликаты, кислотность-щелочность, LA-ICP-MS.

PROCESSES OF FORMATION OF FLUORITE-LEUCOPHANE-MELINOPHANE-EUIDYMITO ORES OF THE ERMAKOVKA F-Be DEPOSIT (western Transbaikalia)

L.B. Damdinova, B.B. Damdinov, and N.V. Bryanskii

Fluorite-leucophane-melinophane-euidymite ores of zone XVIII of the Ermakovka F-Be deposit were studied by geological, mineralogical, and thermobarogeochemical methods. Contents of Be and impurity elements (Li, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Nb, Mo, Ag, Sn, W, and Pb) in fluid inclusions in fluorite of this zone have been first determined by LA-ICP-MS. It is shown that fluorite-leucophane-melinophane-euidymite ores were formed by alkaline high-F low-salt (6.0–12.5 wt. % NaCl equiv.) solutions with a relatively low content of Be (0.0002–1.04 g/kg of solution). Fluorite and beryllium minerals were deposited in ores in a wide range of *P-T* conditions. The early fluorite-phenakite paragenesis formed at high temperatures (480–650 °C) and high pressures (>3 kbar). At the late low-temperature stage, phenakite was replaced by Na-Be silicates (euidymite and melinophane-leucophane) at < 220 °C and < 770 bars. The Be-ore deposition was due to the destruction of a predominant beryllium fluoride-carbonate complex as a result of the crystallization of fluorite during the metasomatic replacement of limestones. Euidymite and melinophane-leucophane formed at low temperatures under high activity of Na and Ca and low activity of Be and F in highly alkaline solutions.

Beryllium, hydrothermal ore formation, metal content of solutions, fluid inclusions, Na-Be silicates, pH, LA-ICP-MS

ВВЕДЕНИЕ

До конца 50-х годов XX в. основными источниками бериллия были пегматитовые месторождения и поэтому большинство мировых запасов Be связывалось именно с ними, хотя исследователи отдавали себе отчет в том, что другие типы месторождений в будущем приобретут первостепенное значение. Известно, что среднее содержание BeO в месторождениях, связанных с пегматитами, составляет 0.043 %, грейзеновых 0.22 %, тогда как в бериллиеносных метасоматитах намного выше (0.51 %) [Солодов, 1978]. Первые две формации являлись основными типами по добыче Be только из-за крупных размеров выделений берилла. Позднее выяснилось, что более перспективными для промышленной разработки

являются гидротермальные месторождения с такими главными минералами, как фенакит (Be_2SiO_4), берtrandит ($\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$) и др. [Гинзбург и др., 1965; Генетические типы..., 1975]. Подобные объекты отличаются высокими содержаниями Be не только в рудах, но и в бериллиевых минералах (40–55 мас. % BeO в фенаките и берtrandите вместо 10–12 мас. % в берилле). К этому типу относятся наиболее известные месторождения Спер-Маунтин (США) и Ермаковское (Россия), которые в настоящее время являются крупнейшими промышленными месторождениями мирового значения. Основным рудным минералом этих месторождений является фенакит, в отдельных типах руд присутствуют берtrandит, хризоберилл, реже эвклаз, лейкофан и другие минералы Be (бавенит, миларит, мелинофан, берилл и маргарит). Ермаковское F-Be месторождение в Забайкалье занимает особое место среди крупнейших в мире месторождений Be, поскольку имеет самое высокое среднее содержание BeO (~1.34 мас. %) в рудах [Beryllium..., 2002].

Предшественниками изучены и установлены основные типы, некоторые особенности геологического строения и вещественного состава, ресурсы и закономерности размещения гидротермальных месторождений Be. Физико-химические условия и факторы, влияющие на эффективность концентрирования Be в гидротермальных процессах, ранее практически не изучались. Наиболее актуальной и востребованной является информация о составе и металлоносности рудообразующих растворов, ответственных за формирование гидротермальных бериллиевых месторождений. До тех пор, пока основным источником бериллиевых руд были магматические породы (бериллиеносные гранитные пегматиты), вопрос о содержании этого металла в гидротермах имел второстепенное значение. Интерес к этой проблеме возрос после освоения нового типа бериллиевых месторождений, руды которых имеют гидротермально-метасоматическое происхождение. Ф.Г. Рейф показал, что формирование гидротермального бериллиевого оруденения на Ермаковском месторождении было связано со становлением щелочно-гранитных массивов и выделением магматогенных рассолов и гидротермальных растворов на разных стадиях кристаллизации гранитоидных расплавов [Рейф, Ишков, 1999, 2003; Рейф и др., 2005].

Ранее изученные руды главных зон Ермаковского месторождения имеют флюорит-берtrandит-фенакитовый состав. Термобарогеохимическими исследованиями установлено, что разные по содержанию Be руды трех рудных зон (I, II и XII) формировались из бериллиеносных растворов с относительно высокой концентрацией Be (до 2–7 г/кг раствора), различающихся кислотностью-щелочностью и содержанием CO_2 [Дамдинова, Рейф, 2004, 2005, 2008]. Формирование богатых Be апокарбонатных руд происходило путем разрушения фторокомплексов Be за счет связывания F с Ca известняков при кристаллизации флюорита.

Бериллиевое оруденение на Ермаковском месторождении проявлено в разных формах, что обусловило присутствие разнообразных по минеральному составу рудных зон. Это может быть связано со спецификой рудообразующих растворов или особенностями их взаимодействия с вмещающими породами. Таким примером является малоизученная XVIII рудная зона, выделяющаяся специфическим составом оруденения — флюорит-лейкофан-мелинофан-эвидимитовыми рудами. Она вскрыта небольшим карьером, расположенным южнее главного карьера, и изучена менее детально по сравнению с остальными рудными зонами. При ограниченном практическом значении эта зона представляет большой научный интерес для уточнения геологических и физико-химических условий образования разных типов рудной бериллиевой минерализации.

Объектом данного исследования являются метасоматические апокарбонатные флюорит-лейкофан-мелинофан-эвидимитовые руды, развитые в пределах XVIII рудной зоны Ермаковского F-Be месторождения. Статья посвящена изучению состава этих руд и рудообразующих растворов, а также условий и механизмов формирования оруденения с целью выявления факторов, обусловивших появление разных типов бериллиевой минерализации на Ермаковском месторождении.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования флюидных включений (ФВ) минералообразующих сред применялась микрокамера Linkam THMSG-600, имеющая диапазон измерений температур от –196 до 600 °С (ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ). Измерение объема включений, газовой и твердой фаз проводилось методом волюмометрии [Ишков, Рейф, 1990].

Изучение состава газовой фазы и диагностика твердых фаз во включениях проводилось методом КР-спектроскопии при помощи микро-Рамановского спектрометра Horiba JobinYvon LabRAM HR800 (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Для идентификации кристаллических фаз во включениях использовалась база КР-спектров RRUFF (<http://rruff.info/>).

Вскрытие флюидных включений и анализ металлоносности рудообразующих растворов проводились методом LA-ICP-MS на масс-спектрометре NexION 300D с платформой лазерной абляции NWR-213 в ЦКП «Изотопно-геохимические исследования» (ИГХ СО РАН, г. Иркутск). Этот метод позволяет определять концентрации примесных элементов в индивидуальных ФВ. Вскрытие флюидных включе-

ний происходило при следующих условиях: мощность лазера 1350 Вт, поток охлаждающего и плазмобразующего газа 18 л/мин и 1 л/мин соответственно, поток несущего газа гелия «чистоты 4.5» 0.6 л/мин с последующим разбавлением аргоном 0.4 л/мин. Энергия лазера 0.024 мДж, частота 10 Гц, диаметр пучка 20 мкм. Измерялись интенсивности сигнала по 22 элементам со временем накопления по каждому 30 мс. При расчёте использовался стандартный образец NIST-610 [Jochum et al., 2011] и нормирование по натрию. Расчет содержаний элементов в рудообразующих растворах, по данным LA-ICP-MS, проводился по методике, описанной в работах А.А. Боровикова с соавторами [2015, 2016].

Общая солёность растворов флюидных включений по эквивалентному количеству NaCl (мас. % NaCl-экв.) рассчитывалась в программе FLINCOR [Brown, 1989] по уравнению Брауна—Лэмба для системы $H_2O-NaCl$.

Для решения минералогических и петрографических задач использовались методы оптической микроскопии на поляризационном микроскопе OLYMPUS BX-51 с цифровой фотокамерой MicroPublisher 3.3 RTV.

Химический состав минералов определен С.В. Канакиным и Е.А. Хромовой в ГИН СО РАН методом СЭМ ЭДС на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430 VP с системой микроанализа INCA-Energy 350.

Рентгенофазовый анализ минералов проведен в БИП СО РАН (г. Улан-Удэ) на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS), аналитик А.К. Субанакоев.

Силикатный анализ пород и руд выполнен В.А. Ивановой, Б.Б. Лыгденовой, Л.В. Митрофановой, О.В. Корсун на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-1N, спектрофотометре Юнико 1201, иономере Анион-4100 в ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ).

Концентрации элементов-примесей в породах и рудах определены Б.Ж. Жалсараевым, Ж.Ш. Ринчиновой на рентгеновском флуоресцентном кристалл-дифракционном спектрометре ARL PERFORM'X, содержания Be, B, Li, Cs — атомно-эмиссионным спектральным анализом (ICP-AES) на приборе OPTIMA-2000 DV Т.И. Казанцевой в ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ).

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ермаковское F-Be месторождение расположено в Западном Забайкалье, в юго-восточной части Республики Бурятия, в 140 км восточнее г. Улан-Удэ. Месторождение расположено в пределах Удино-Витимской зоны Баргузино-Витимского микроконтинента [Гусев, Хаин, 1995; Ярмолюк и др., 2000], являющегося составным элементом структуры каледонского складчатого обрамления Сибирской платформы. Удино-Витимская зона отвечает краевой части микроконтинента, граничащей со структурами Монголо-Охотского пояса. На протяжении фанерозоя она неоднократно вовлекалась в процессы тектономагматической переработки.

Геологическое строение зоны в основном определяют комплексы метаморфизованных пород и массивы гранитоидов. Сильнометаморфизованные породы представлены гнейсами и кристаллическими сланцами, относившимися к малханской серии среднего протерозоя [Козубова, 1960]. Эта серия прорвана гнейсовидными гранитами и гнейсогранитами заганского комплекса предположительно того же возраста. Менее метаморфизованные образования представлены карбонатно-терригенными толщами, в составе которых участвуют мраморы, сланцы, песчаники и кварциты. Они относятся к тыпинской свите и датируются поздним рифеем—кембрием. Метаморфические комплексы прорваны многочисленными гранитоидами, относимыми к ряду разновозрастных комплексов — джидинскому, баргузинскому, витимканскому, зазинскому и другим [Куприянова и др., 2009]. Наиболее поздними в ряду гранитоидов этой части Забайкалья являются щелочные граниты и сиениты малокуналейского комплекса, возраст которых определен Rb-Sr методом в 220—233 млн лет [Рублев, Козубова, 1976; Шергина и др., 1979; Литвиновский и др., 1995]. Их возрастным и вещественным аналогом среди кислых пород района являются вулканиты цаган-хунтейской свиты. Самые молодые геологические образования района — это вулканогенно-осадочные толщи, выполняющие позднемезозойско-кайнозойские впадины.

Ермаковское месторождение локализовано в метаморфизованных карбонатно-терригенных отложениях рифей-палеозойского возраста, слагающих сравнительно большой (10—12 км²) провес кровли среди палеозойских гранитоидов, в прибортовой части мезозойской Кижингинской впадины, выполненной мезозойскими осадочно-вулканогенными отложениями [Гинзбург и др., 1965].

Мезозойские интрузии представлены предрудными дайками среднего и кислого состава и синрудным штоком лейкогранитов, возраст которого попадает в интервал 224—226 млн лет по данным Rb-Sr и U-Pb датирования [Лыхин и др., 2001; Лыхин, Ярмолюк, 2015]. Породы, вмещающие оруденение, представлены осадочной толщей, метаморфизованной в условиях альмандин-амфиболитовой фации [Генетические типы..., 1975]. Толща дислоцирована в синклинальную структуру, в ядре которой обнажаются песчаники и кристаллические сланцы, а в крыльях — доломиты. На месторождении главным карьером, достигающим глубины 90 м, вскрыты кристаллические сланцы и известняки средней части толщи.

Кристаллические доломиты нижней части разреза в главном карьере месторождения отмечаются только в его южной части.

На месторождении выделяется девять основных рудных зон: I, II, V, XII, XV, XVI, XVII, XVIII и XIX [Куприянова и др., 2009]. Руды зон существенно различаются по масштабу распространения, минеральному составу и среднему содержанию полезных компонентов. Главной промышленной является I рудная зона, в которой сосредоточено более 66 % запасов Be (табл. 1), остальные имеют второстепенное значение.

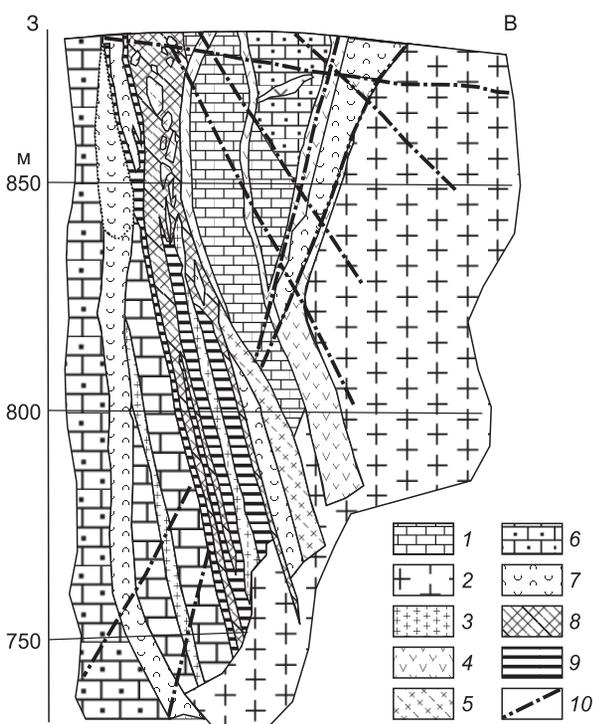
Самые богатые руды образуют линзо- и пластообразные залежи, представленные апозвестняковыми фенакит-берtrandитовыми метасоматитами с высоким содержанием флюорита. Руды сложены мелко- и среднезернистым агрегатом доминирующего флюорита с подчиненными микроклином, кальцитом, пиритом, кварцем, фенакитом и(или) берtrandитом. Существенная доля руд на периферии массивных представлена жильным выполнением зон крупнообломочных брекчий (II, XII зоны) и прожилками (I, II зоны) [Генетические типы..., 1975; Новикова и др., 1994]. По данным эксплуатационной разведки, берtrandит преобладал на верхних горизонтах месторождения, которые к настоящему времени отработаны, тогда как на нижних горизонтах главного карьера более распространены фенакитовые руды.

Таблица 1. Распределение запасов и содержание полезных компонентов по основным рудным зонам Ермаковского месторождения [Куприянова и др., 2009]

Рудная зона	Положение в синклинальной складке	Среднее содержание, мас. %		% запасов
		флюорита	BeO	
I	Южное крыло	24.4	1.34	66.6
II	»	8.9	0.77	4.9
V	Северное крыло	26.5	1.38	5.2
XII	»	26.1	1.16	10.8
XV	»	22.7	0.75	2.6
XVI	»	22.5	0.78	2.5
XVII	Пологая мулда складки	18.3	0.86	6.4
XVIII	Южное крыло	29.7	0.92	0.5
XIX	Северное крыло	20.8	0.92	0.5

XVIII РУДНАЯ ЗОНА

XVIII рудная зона расположена на южном фланге рудного поля в 150 м к югу от основных рудных зон (I и II) за пределами главного карьера на юго-западном фланге месторождения. Строение участка XVIII рудной зоны определяется его позицией в узле пересечения тектонических нарушений — зон разломов, брекчирования, смятия и милонитизации горных пород субширотного и субмеридионального залегания, которые разбивают участок на многочисленные мелкие блоки, перемещенные относительно друг друга [Куприянова и др., 2009]. Рудное тело приурочено к субмеридиональной трещинной зоне в непосредственном экзоконтакте штока субщелочных гранитов, вдоль которого проходят дайки сиенит-порфиоров, порфиринов и эгиринового мезократового сиенита (рис. 1). Вмещающими породами и субстратом рудных тел являются скарнированные известняки и скарны (апопорфириновые, апокарбонатные, аподоломитовые).



На поверхности по простиранию зона прослежена с перерывами на 80 м, а по падению скважинами до 140 м. Мощность зоны на поверхности 11—18 м, с глубиной снижается до 2—5 м (см. рис. 1). Наиболее проработанными рудообразующими процессами оказались северо-восточные тектонические нарушения в лежачем боку дайки роговообманковых сиенит-порфиоров, но развитие оруденения по простиранию и на глубину блокировалось субширотными разломами [Куприянова и др., 2009]. Интенсивное проявление тектонических процессов, сопровождаемое карбонатизацией и окварцеванием,

Рис. 1. Геологический разрез XVIII рудной зоны Ермаковского месторождения (составил И.Н. Сахаровский).

1 — мраморизованные известняки; 2 — лейкократовые субщелочные граниты; 3 — эгириновый сиенит; 4 — дайки диоритовых порфиринов; 5 — дайки сиенит-порфиринов; 6 — скарнированные известняки; 7 — везувиян-гранат-диопсидовые скарны; 8 — массивные лейкофан-эвидимит-флюоритовые руды; 9 — прожилково-вкрапленные руды; 10 — разрывные нарушения. Вертикальный и горизонтальный масштабы равны.

продолжалось в пострудный период. Все это обусловило малый масштаб оруденения на этом участке, жильно-линзовидную морфологию рудных тел, сложный вещественный состав и неоднородное строение руд. Рудное тело представляет собой минерализованную зону дробления, в составе которой эвдидимитовые агрегаты цементируют брекчированные дайковые породы и скарны. Брекчия сопровождается участками апокарбонатных лейкофан-эвдидимит-флюоритовых руд.

Флюорит-лейкофан-мелинофан-эвдидимитовые руды имеют ячеистую (рис. 2, в), субграфическую, мелко-, среднезернистую структуру (размер зерен до 1—5 мм), светло-серую или светло-фиолетовую окраску, реже с пятнами темно-фиолетовой окраски. Руды сложены преимущественно флюоритом, минералами Be, в меньшей степени кальцитом, альбитом, реже фторапатитом, флогопитом, биотитом, хлоритом и другими минералами.

По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что бериллиевые минералы этой зоны представлены бериллосиликатами: фенакитом ($\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$), эвдидимитом ($\text{NaBeSi}_3\text{O}_7(\text{OH})$), минералами группы мелинофан-лейкофан ($\text{Ca}_4\text{Na}_5\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}—\text{Ca}_3\text{Na}_3\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{F}_3$), в небольших количествах присутствуют также бавенит $\text{Ca}_4[\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_9\text{O}_{26}](\text{OH})_2$ и гельвин $\text{Mn}_4(\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{S}$.

До изучения минералогии Ермаковского месторождения эвдидимит как весьма редкий минерал был известен только в высокощелочных (нефелиновых) пегматитах Норвегии, Гренландии и Хибин. Мелинофан и лейкофан также характерны для щелочных пород [Семенов, Салтыкова, 1954; Семенов, 1957; Беус, 1967; Гинзбург и др., 1979].

Флюорит (до 30—40 об. %) является главным минералом руд. Окраска его варьирует от светло-фиолетовой до темно-фиолетовой. Минерал слагают округлые изометричные, реже кубические зерна размером от первых сотых долей миллиметров до 1—4 мм (см. рис. 2, б—г).

Таблица 2. Химический состав бериллиевых минералов XVIII рудной зоны

Минерал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	F	Сумма
Фенакит	56.41	—	—	0.27	—	—	—	56.68
»	51.90	—	—	0.24	—	—	—	52.14
»	52.37	—	—	2.60	—	—	—	54.97
»	53.61	—	—	—	—	—	—	53.61
»	57.10	—	—	—	—	—	—	57.10
»	52.18	—	—	0.27	—	—	—	52.45
»	52.24	—	—	—	—	—	—	52.24
»	53.57	—	—	—	—	—	—	53.57
»	52.88	—	—	—	—	—	—	52.88
»	54.43	—	—	—	—	—	—	54.43
»	52.61	—	—	—	—	—	—	52.61
Эвдидимит	77.87	—	—	0.31	12.10	0.41	—	90.69
»	77.06	—	—	—	11.84	0.48	—	89.38
»	77.15	—	—	2.32	11.82	0.29	—	91.58
»	76.74	—	—	—	11.61	—	—	88.35
»	77.92	—	—	0.24	11.36	0.53	—	90.05
»	72.44	—	—	2.41	10.70	0.46	—	86.01
»	72.99	—	—	0.42	10.15	0.48	—	84.04
»	72.50	—	—	0.52	9.99	0.40	—	83.41
Лейкофан	52.09	—	—	33.94	3.01	—	1.79	89.04
»	50.25	—	—	34.59	2.32	—	1.68	87.16
»	51.75	0.77	0.35	36.2	2.14	—	—	91.21
Мелинофан	47.99	0.76	0.61	36.9	2.08	—	1.91	88.34
»	46.12	—	0.68	36.37	1.98	—	2.52	85.15
»	49.18	—	0.45	36.85	1.97	—	—	88.45
»	49.55	—	0.36	37.6	1.68	—	2.05	89.19
»	46.15	0.62	—	36.67	1.62	—	2.21	85.06
»	48.52	0.57	—	38.94	1.54	—	2.36	89.57
»	45.23	—	—	36.65	1.54	—	—	83.42
»	46.27	—	0.62	36.25	1.50	—	—	84.64
»	48.54	—	1.82	36.56	0.82	—	—	87.74
»	47.02	0.59	0.62	35.39	0.92	—	1.64	84.54

Примечание. Сумма дана без учета содержания BeO, прочерк — ниже предела обнаружения.

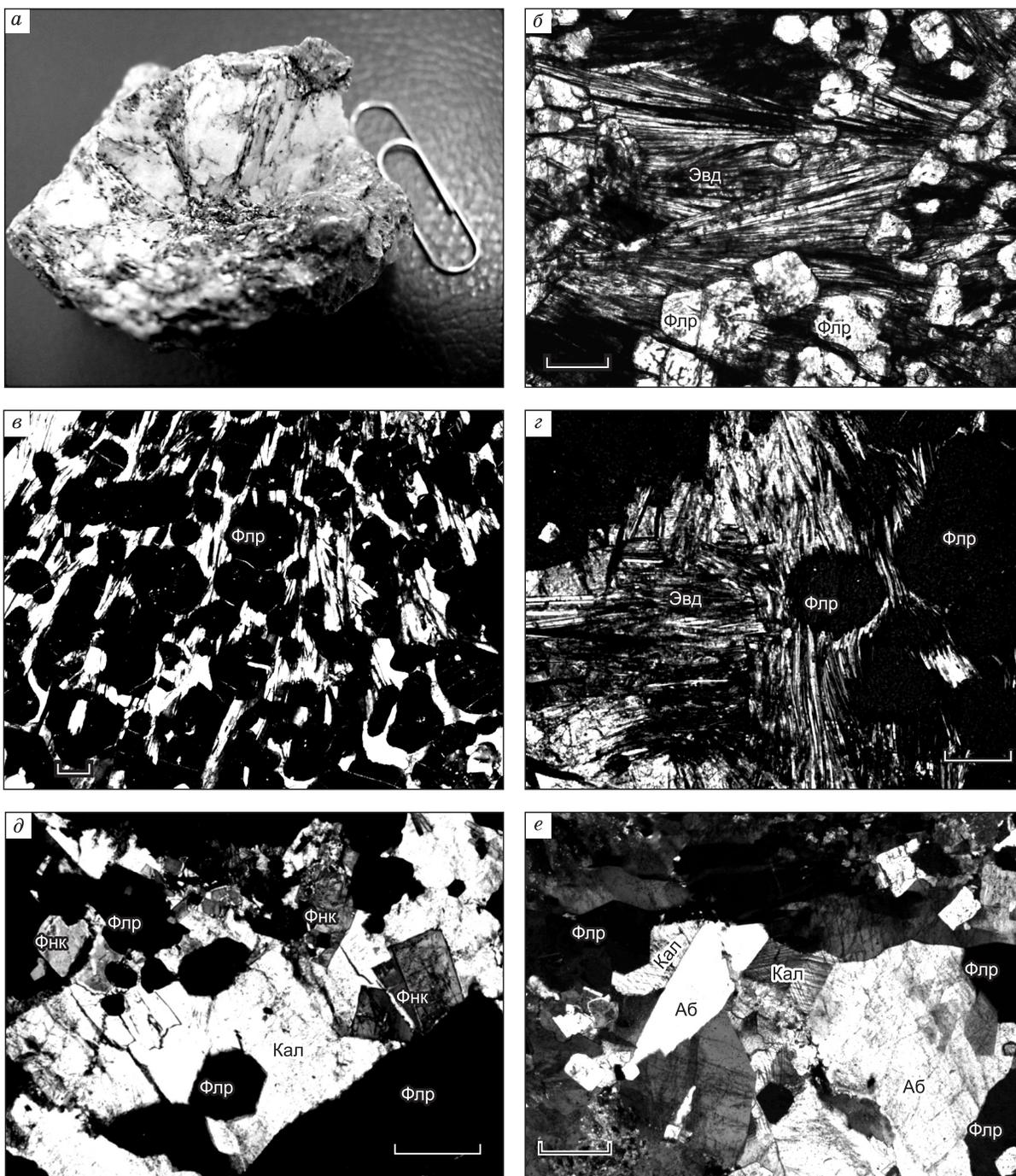


Рис. 2. Фотографии образца и шлифов бериллиевых руд XVIII рудной зоны.

a — пластинчатые выделения белого эввидимита; *б, г* — волокнистые агрегаты эввидимита среди округлых зерен флюорита; *в* — ячеистая структура руд; *д* — агрегаты кальцита с прямоугольными кристаллами фенакита, заполняющие промежутки между зернами флюорита; *е* — альбит в сростании с кальцитом среди зерен флюорита. Сокращения здесь и далее: Флр — флюорит, Кал — кальцит, Аб — альбит, Фнк — фенакит, Эвд — эввидимит. Длина масштабной линейки 0.2 мм.

Карбонаты (до 5—10 об. %), представленные кальцитом и марганцовистым кальцитом с содержанием MnO до 10—12 мас. %, образуют агрегаты неправильной формы (см. рис. 2, *д, е*), заполняющие промежутки между округлыми зернами флюорита и более идиоморфными зернами альбита (см. рис. 2, *е*).

Альбит (до 5 об. %) и кварц (менее 2—3 об. %) в основном слагают неправильные выделения и также приурочены к межзерновым промежуткам флюорита.

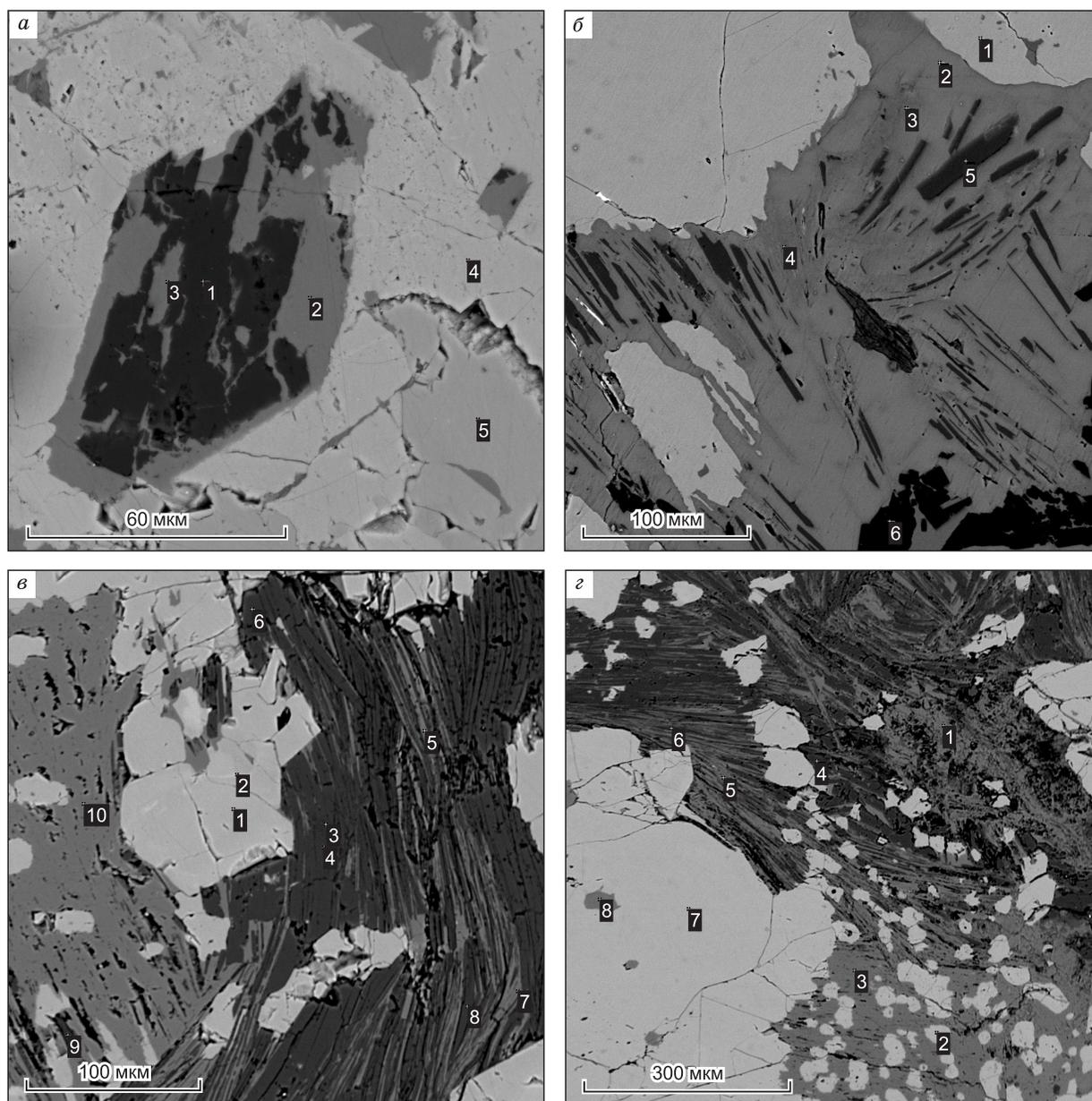


Рис. 3. Фрагменты руд по данным сканирующей электронной микроскопии (изображения в обратнорассеянных электронах).

а — реликтовое зерно феноакита: 1 — феноакит, 2—4 — мелинофан, 5 — флюорит; *б—г* — волокнистые скопления бериллиевых минералов: *б* — 1 — флюорит, 2, 3 — кальцит, 4 — мелинофан, 5 — эвдидимит, 6 — феноакит; *в* — 1, 2 — апатит, 3, 4, 6, 8 — эвдидимит, 5, 7, 10 — мелинофан, 9 — хлорит; *г* — 2, 7 — флюорит, 1, 3, 5 — мелинофан, 4, 6 — эвдидимит, 8 — кальцит.

Феноакит (до 5 об. %) отмечается в участках между зернами флюорита в виде реликтовых зерен (рис. 3, *а*) или выделений (рис. 3, *б—г*), которые интенсивно замещаются волокнистыми агрегатами эвдидимита и мелинофана и/или лейкофана.

Эвдидимит (до 5—10 об. %) нередко слагает крупные агрегаты пластинчато-листоватых сростков белого цвета размером от 0.5 до 3—4 см (см. рис. 2, *а*). По данным И.И. Куприяновой с соавторами, эвдидимит встречается в виде крупнопластинчатых скоплений, которые достигают 5—8 см [Куприянова и др., 2009; Куприянова, Шпанов, 2011]. В шлифах он выполняет интерстиции идиоморфных округлых зерен флюорита (см. рис. 2, *в, г*). Участками среди агрегатов эвдидимита отмечаются реликтовые зерна или выделения феноакита до 5 % (см. рис. 3, *а, б*), которые одновременно погасают в шлифах. Это свидетельствует о том, что феноакит кристаллизовался раньше эвдидимита. По химическому составу для большинства проанализированных эвдидимитов характерны примеси CaO — 0.24—2.41 мас. % и K₂O от 0.29 до 0.53 мас. % (табл. 2).

Таблица 3. Химический состав изученных образцов пород XVIII рудной зоны Ермаковского месторождения

Компонент	Ер-1	Ер-2	Ер-3	Ер-4	Ер-5	Ер-6	Ер-8	Ер-16	Ер-51	Ер-62	Ер-71
SiO ₂	25.00	23.70	24.00	23.60	17.30	21.50	13.90	27.90	14.60	40.00	44.70
TiO ₂	0.10	0.02	<0.02	<0.02	0.07	<0.02	0.09	0.03	0.05	0.10	0.04
Al ₂ O ₃	1.40	2.00	1.60	1.20	1.50	0.90	1.90	0.90	0.30	2.20	1.50
Fe ₂ O ₃	0.17	0.10	0.10	0.11	0.10	0.15	0.15	0.39	0.45	0.58	0.94
MnO	1.09	0.20	0.24	0.35	0.88	0.29	1.32	1.14	0.09	0.51	1.15
MgO	0.56	0.15	0.10	0.33	0.26	0.26	0.40	0.15	13.63	11.19	19.66
CaO	45.07	49.59	46.23	47.19	54.38	49.50	52.76	45.03	36.58	26.94	17.12
Na ₂ O	3.34	0.80	2.93	3.24	0.88	2.94	0.51	0.02	0.02	0.08	0.80
K ₂ O	0.20	0.18	0.09	0.15	0.97	0.15	0.03	0.02	0.01	0.63	2.21
P ₂ O ₅	1.39	0.55	0.76	0.66	0.92	0.60	4.61	0.78	<0.1	<0.1	0.1
П.п.п.	6.00	4.58	6.01	6.84	4.77	5.45	7.91	7.28	33.75	16.83	6.89
F	24.10	26.60	23.50	24.15	27.30	26.40	18.60	22.20	0.23	0.18	7.30
Be	1.06	1.34	1.42	1.06	0.65	1.07	0.75	1.06	0.003	0.0008	0.11
Сумма	84.32	81.87	82.06	83.67	82.03	81.74	83.58	83.64	99.48	99.87	95.88
CO ₂	2.00	0.22	1.67	2.33	3.87	1.23	7.17	5.30	29.04	15.18	2.20
S	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.10	<0.01	<0.2	<0.2	<0.2
Li	35.00	13.00	3.50	20.00	5.50	4.40	28.50	10.50	17.50	19.19	1258.2
B	19.40	160.0	140.0	49.70	12.80	12.60	77.90	87.30	He опр.	He опр.	He опр.
Zn	368	404	130	322	400	510	630	He опр.	»	»	»
Pb	710	298	416	827	277	362	5000	»	»	»	»
Rb	46	25	23	20	50	34	40	»	6.7	100.5	524.8
Sr	1588	1185	2312	2140	1612	1480	2470	»	He опр.	He опр.	He опр.
Y	38	13	15	18	22	14	15	»	»	»	»
Zr	51	32	86	76	40	56	95	»	»	»	»
Nb	13.8	13	17	4.8	4.9	6.1	5.4	»	»	»	»
Mo	—	23	—	—	7	—	5.7	»	»	»	»
Th	21	—	—	—	38	—	—	»	»	»	»
U	—	—	17	—	—	—	—	»	»	»	»
Ag	—	1.8	—	—	1.20	1.6	9.2	»	»	»	»
Cd	1.7	2.2	—	—	2.6	4.1	9	»	»	»	»
Sn	—	1.6	—	—	—	—	—	»	»	»	»
Sb	2.5	2.4	2.4	—	—	—	1.7	»	»	»	»
Ba	228	1100	43	63	15	39	49	»	»	»	»
La	12	—	—	12	9.4	—	10.6	»	»	»	»
Ce	14	7.6	8.3	20	12.8	8.1	7.9	»	»	»	»

Примечание. Содержания петрогенных оксидов, CO₂, S, F и Be даны в мас. %, остальные элементы в г/т.

Ер-1—Ер-6, Ер-8, Ер-16 — образцы флюорит-бериллиевых руд, Ер-51 — известняк, Ер-62 — скарированный известняк, Ер-71 — скарн. He опр. — не определялось, прочерк — ниже предела обнаружения.

Мелинофан и лейкофан (до 5-7 об. %) образуют сноповидные или лучистые агрегаты (размером до 1—3 мм), часто в тесном сростании с эвдидимитом, выполняющие промежутки между зернами флюорита (см. рис. 3, а—г). Среди скоплений мелинофана и лейкофана также отмечаются реликтовые агрегаты фенакита (см. рис. 3). Мелинофан и лейкофан практически всегда содержат примесь MnO (0.35 до 1.82 мас. %). Для них характерны высокие содержания CaO от 33.94 до 38.94 мас. % (см. табл. 2). Кроме того, в рудах присутствуют редкие мелкие (первые доли миллиметров) зерна бавенита и кристаллы гельвина в форме тетраэдров.

Слюды (до 2—3 об. %) представлены флогопитом и биотитом. Они образуют мелкие чешуйки либо таблички, приуроченные в основном к межзерновым пространствам флюорита.

В небольшом количестве (≤ 1 об. %) в рудах присутствует фтор-апатит с содержанием F до 2.87—4.58 мас. % в виде мелких кристаллов (см. рис. 3, в) голубой окраски, а также магнетит и галенит.

Руды XVIII зоны характеризуются высокими концентрациями Na (до 3.34 мас. % Na₂O) и в особенности Ca (до 52.76 мас. % CaO) (табл. 3). По данным И.И. Куприяновой, средние содержания Na₂O в рудах этой зоны составляют 0.95 мас. %, что приблизительно в 3—4 раза превышает его содержание в главных (I и II) рудных зонах [Куприянова и др., 2009]. По среднему содержанию Be (0.9 мас. % BeO) руды XVIII зоны несколько уступают главным рудным зонам (1.34 мас. % BeO), но являются самыми богатыми по содержанию флюорита (до 29.7 мас. %, см. табл. 1). Концентрации Be в проанализированных нами пробах варьируют от 0.65 до 1.34 мас. %, F от 18.6 до 27.3 мас. %, В от 12.6 до 160 г/т; Li от 3.5 до 35 г/т. В рудах также отмечаются повышенные содержания Zn, Pb, Sr, Y, Zr, Nb и Ba.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Флюидные включения. В рудах XVIII рудной зоны были идентифицированы и изучены первичные флюидные включения во флюорите. В других минералах подходящие для термометрических исследований ФВ не обнаружены. Включения, пересекающиеся шлейфами вторичных, или расшнурованные, а также ФВ, группирующиеся в уплощенные шлейфы (залеченные микротрещины), отнесены к группе вторичных включений и не изучались.

Первичные ФВ имеют трехфазовый состав (газ + водный раствор + твердая фаза) и являются включениями гомогенного захвата. Они отмечаются в виде одиночных ФВ (см. рис. 4, а, в—д) либо очень редко в составе групп ФВ, которые приурочены к более темно-фиолетовым участкам зерен (см. рис. 4, б). Размеры ФВ в среднем достигают 10—30 мкм, очень редко до 40—50 мкм и в одном случае до 80 мкм. Форма включений в основном изометричная либо близкая к прямоугольной (см. рис. 4). Размер твердой фазы сопоставим с размером газового пузыря, и в разных ФВ это соотношение постоянно сохраняется, что свидетельствует о том, что твердая фаза является дочерней.

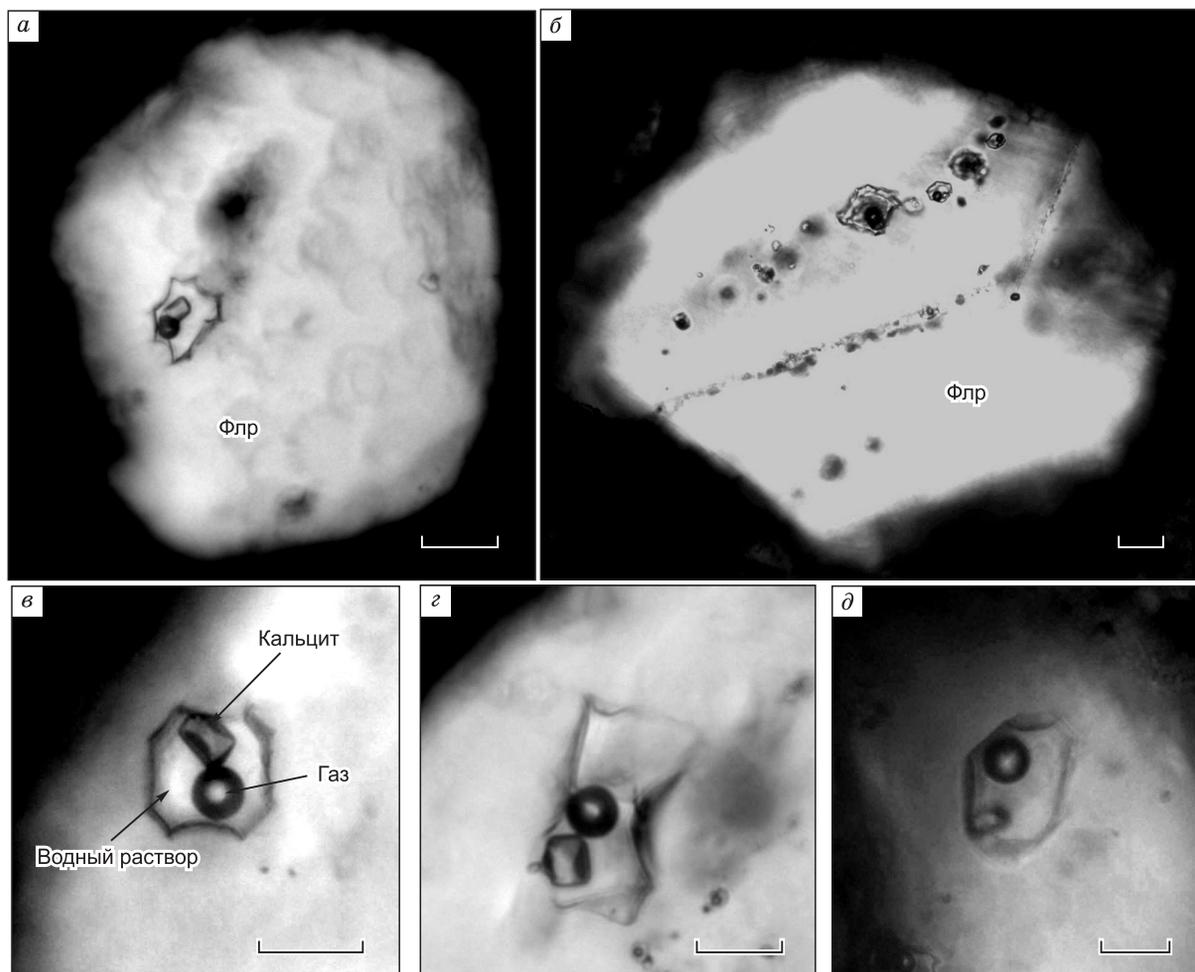


Рис. 4. Флюидные включения во флюорите из XVIII рудной зоны.

а, в—д — первичные включения, трехфазные (газ + водный раствор + кристалл кальцита); б — зерно флюорита с группой флюидных включений. Длина масштабной линейки 20 мкм.

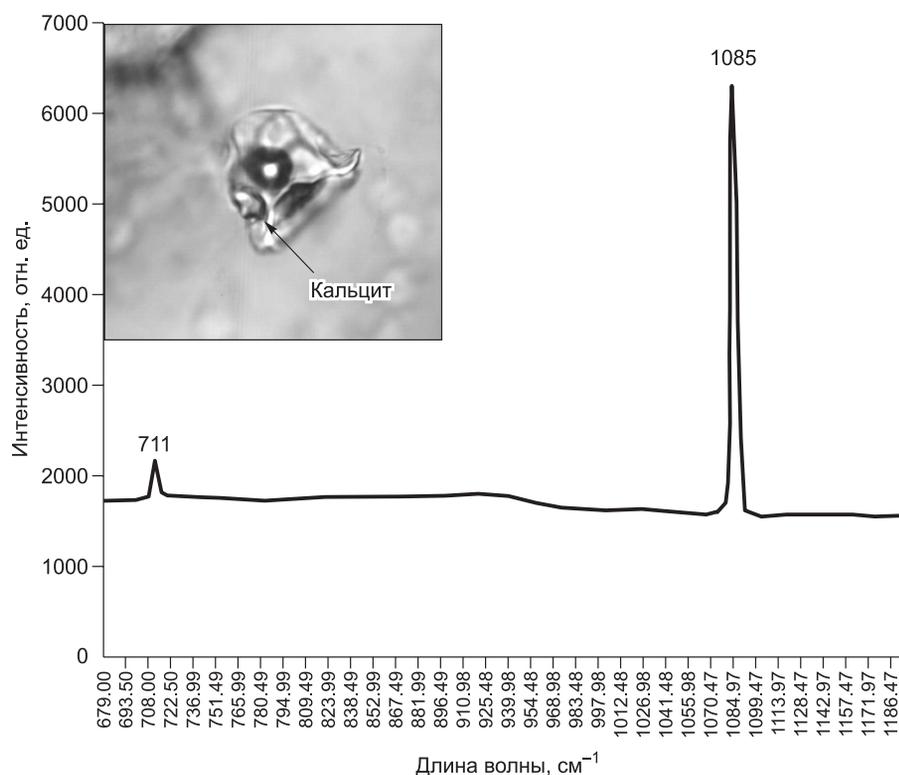


Рис. 5. КР-спектр дочерней фазы кальцита во флюидном включении из флюорита XVIII рудной зоны.

Изучение ФВ с помощью КР-спектроскопии позволило идентифицировать твердую фазу, которая во всех случаях определена как кальцит (рис. 5). В газовом пузыре ФВ содержится низкоплотный водный флюид без примесей CO_2 , по данным КР-спектроскопии.

По данным термометрических исследований установлен интервал температур частичной гомогенизации ($T_{\text{чг}}$) ФВ, который варьирует от 136 до 207 °С и в одном случае 320 °С. Большинство определений ложится в интервал 160—180 °С (рис. 6). Полной гомогенизации достичь не удалось, поскольку ФВ декрипитируют до растворения дочернего кристалла кальцита. Флюидное давление, рассчитанное на температуру частичной гомогенизации в программе FLINCOR [Brown, 1989], варьирует в диапазоне 50—770 бар.

Расчеты, основанные на оценке объема кристалла (волюмометрические данные), предполагают содержание CaCO_3 в растворах ФВ около 2 мас. %. Прочие солевые компоненты присутствовали в концентрации, эквивалентной 4.1 до 11.5 мас. % NaCl -экв., поскольку температуры плавления льда ($T_{\text{пл. льда}}$) в разных включениях варьируют от -2.5 до -7.8 °С. С учетом дочернего кристалла кальцита, суммируя содержание солевых компонентов и CaCO_3 , общая соленость рудообразующих растворов варьировала от 6.0 до 13.5 мас. % NaCl -экв.

Температуры эвтектики ($T_{\text{эвт}}$) находятся в интервале от -30.0 до -34.5 °С, и предполагается, что в законсервированных растворах ФВ наряду с фторидами и карбонатом могут присутствовать такие хлориды, как NaCl , MgCl_2 или FeCl_3 [Киргинцев и др., 1972; Борисенко, 1977].

Металлоносность растворов. Одной из основных проблем гидротермального рудообразования является определение концентраций металлов в законсервированных растворах ФВ. За последние

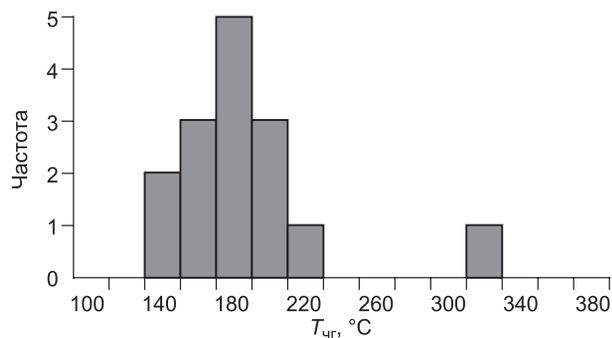


Рис. 6. Гистограмма распределения температур частичной гомогенизации (растворения газовой фазы) флюидных включений из флюорита.

десятилетия в этом отношении наблюдается прогресс благодаря появлению метода вскрытия ФВ при помощи лазерной абляции и анализа их содержимого на масс-спектрометре (метод LA-ICP-MS) [Heinrich et al., 1992; Gunther et al., 1997, 1998; Gunther, Heinrich, 1999; Audetat et al., 1998; Heijen, Muchez, 2000; Rusk et al., 2004; и др.]. Несмотря на развитие этого метода, в мировой литературе отсутствуют аналитические оценки концентраций Be во включениях рудообразующих растворов. Нет их и в последней обобщающей сводке по минералогии, петрологии и геохимии бериллия [Beryllium..., 2002]. В настоящее время известны публикации К.З. Стельмачонка и Ю.М. Ишкова [2001], а также Л.Б. Дамдиновой и Ф.Г. Рейфа [Дамдинова, 2005; Дамдинова, Рейф, 2004, 2005, 2008], касающиеся металлоносности рудообразующих растворов Ермаковского F-Be месторождения. В них методами термометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии индивидуальных ФВ [Ишков, Рейф, 1990], вскрываемых лазерным импульсом (LM-AES), определены солевой состав и металлоносность растворов, ответственных за формирование богатых фенакит-берtrandит-флюоритовых руд, а также кварц-флюоритовых и калишпат-флюоритовых пород с убогой Be минерализацией. По данным изучения ФВ, в минералах из этих пород установлено, что рудообразующие растворы содержат Be (до 2 г/кг раствора), F (до 4.5 мас. %), В (6–0.9 г/кг), повышенное количество Na и K (до 2.5 и 9.0 мас. %), примесь Ca, Cl, S и переменное количество Cu (2–0.02 г/кг раствора).

Исследованиями Ф.Г. Рейфа [2008] установлены также концентрации Be в рудообразующих растворах (0.14—1.05 г/кг) и магматических рассолах (0.18—0.47 г/кг) Оротского бериллиевого месторождения, относящегося к промышленному типу берtrandит-аргиллизитовых метасоматитов.

В перечисленных выше работах охвачены не все генетические типы бериллиевого оруденения, так же как и не все типы руд Ермаковского месторождения. Несмотря на приведенные выше данные, результаты изучения бериллиеносности гидротермальных растворов в настоящее время весьма немногочисленны, и поэтому трудно судить, насколько представленные в публикациях концентрации Be (C_{Be}) и других металлов характерны для растворов, ответственных за формирование разнотипных бериллиеносных месторождений. Работа такого плана требует большего объема статистики и проведения дальнейших исследований.

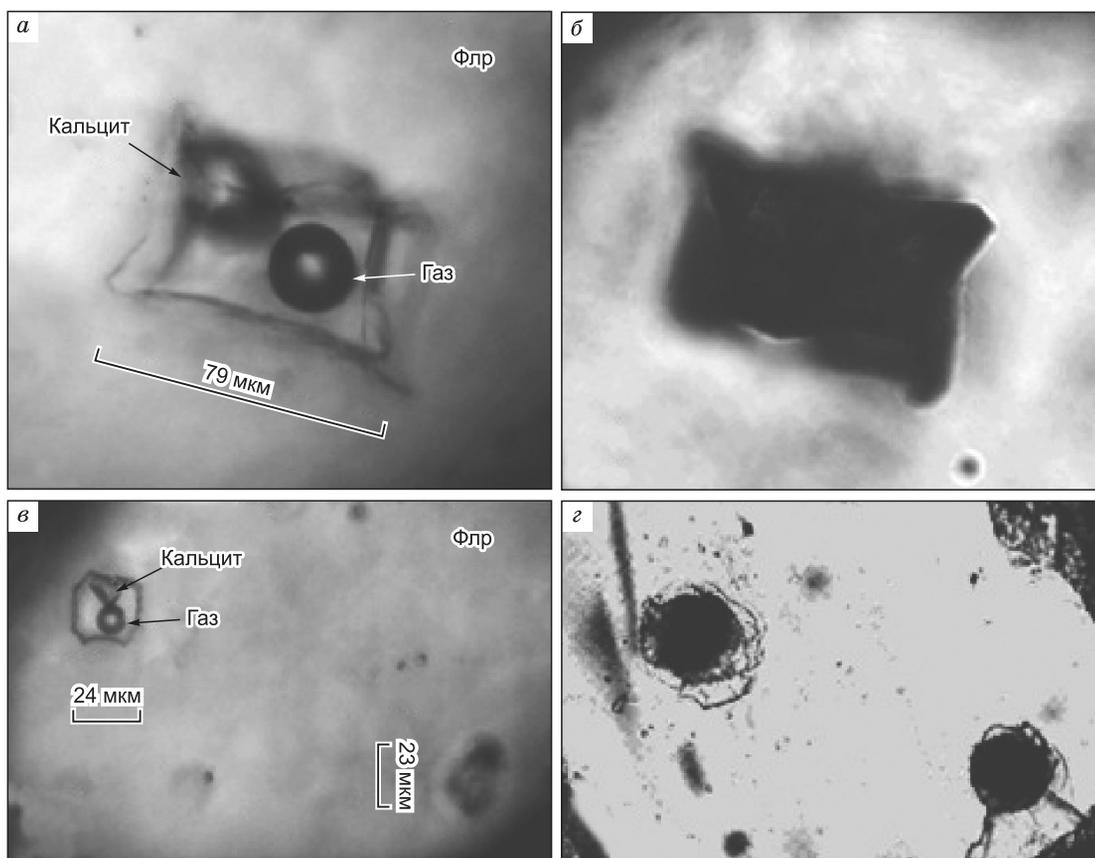


Рис. 7. Изученные методом LA-ICP-MS первичные трехфазовые флюидные включения во флюорите.

а, в — до вскрытия лазером; *б, г* — после вскрытия кратеры на поверхности.

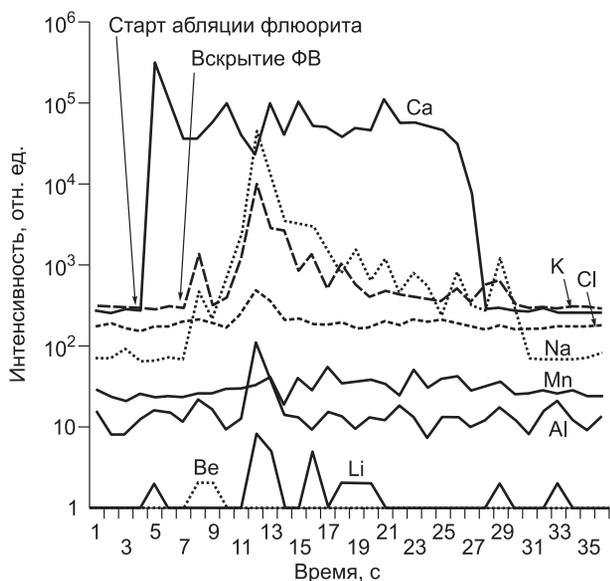


Рис. 8. Интенсивности элементов при анализе флюидного включения (Ер-5-2) методом LA-ICP-MS.

Для определения металлоносности растворов, сформировавших флюорит-лейкофан-мелинофан-эвдидимитовые руды зоны XVIII, отбирались относительно крупные (в среднем 20—35 мкм и более) первичные ФВ из флюорита (рис. 7), которые располагались на глубине от поверхности полированной пластины минерала не более 20—30 мкм на удалении от трещин, шлейфов вторичных ФВ и различных твердых фаз. Включения, расположенные глубже 20—30 мкм, подводились ближе к поверхности зерен флюорита путем шлифовки алмазными пастами.

Всего было проанализировано 18 ФВ, в которых определены концентрации Li, Be, Na, Mg, Al,

Si, Cl, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Nb, Mo, Ag, Sn, W, Pb. В четырех случаях вскрытия ФВ не произошло.

Начало абляции минерала-хозяина (флюорита) сопровождается возрастанием интенсивности Ca, а вскрытие ФВ фиксируется по одновременному резкому повышению интенсивностей Na, K и других компонентов растворов (рис. 8).

Из полученных результатов видно, что в большинстве проанализированных ФВ (табл. 4) C_{Be} оказалась выше предела обнаружения (показано полужирным шрифтом). В двух включениях C_{Be} ниже предела обнаружения.

Диапазон концентраций Be от 0.0002 до 1.04 г/кг характеризует его содержания в рудообразующих растворах, тогда как аномально высокие значения 2.9 и 14.02 г/кг, по всей видимости, связаны с попаданием в зону формирования кратера минеральных микрочастиц при вскрытии ФВ лазером. Такой

Таблица 4. Концентрации металлов (г/кг раствора) в палеогидротермах по результатам микроанализа первичных флюидных включений методом LA-ICP-MS

Элемент	Ер-1-1	Ер-1-2	Ер-1-3	Ер-7-1	Ер-5-1	Ер-5-2	Ер-5-3а	Ер-5-4	Ер-5-5	Ер-2-1	Ер-2-2	Ер-5а-1	Ер-5а-2а	Ер-5а-3
	Общая соленость, рассчитанная с учетом кристаллика кальцита, мас. % NaCl-экв.													
	12.98	8.59	12.86	12.86	11.73	11.73	11.72	11.73	11.7	11.73	11.72	12.11	12.49	12.24
Li	0.0004	0.01	1.01*	0.05	0.004	0.019	0.003	0.003	0.01	0.004	0.01	0.009	0.003	0.01
Be	2.90*	0.50	14.02*	0.02	1.04	0.02	0.0002	0.08	0.02	0.0004	—	0.003	—	0.22
Na	32.47	18.08	26.53	39.00	35.50	38.06	33.72	25.28	34.65	32.80	36.39	35.80	45.15	45.31
Mg	4.73*	2.93	6.31*	0.49	0.12	0.13	0.004	0.28	0.11	0.01	0.10	0.01	0.04	1.31
Al	—	0.31	0.21	—	0.02	0.18	0.0003	1.19	0.01	—	0.04	0.01	0.002	0.53
Si	—	12.90	29.24	—	19.89	—	0.23	0.80	5.34	0.30	—	1.55	0.37	—
Cl	17.07	35.79	80.67	36.94	71.37	45.49	44.06	62.15	53.02	42.25	49.88	50.25	17.25	10.83
K	13.86	12.98	16.73	10.94	10.30	7.96	12.39	20.59	11.27	13.33	9.62	11.81	3.95	1.52
Mn	0.21	0.33	0.17	0.02	1.83	0.03	0.0005	0.01	0.005	0.001	0.01	0.001	0.0003	0.10
Fe	6.92*	2.75	1.16	0.43	—	—	0.01	0.11	0.05	0.03	—	—	0.02	0.40
Cu	16.95*	7.00	5.63	0.34	0.01	—	0.002	0.16	0.11	0.001	0.01	0.004	0.0003	0.04
Zn	—	2.59	0.10	0.95	—	0.02	—	—	—	0.003	0.27	0.002	—	0.02
Nb	0.02	—	0.01	0.01	0.001	—	—	—	0.01	—	—	0.001	0.0002	0.03
Mo	—	—	0.01	0.001	—	—	—	0.001	0.01	—	—	—	—	—
Ag	3.55*	0.05	0.60	0.42	0.002	—	0.001	0.15	—	—	—	—	0.0003	—
Sn	—	—	0.04	0.004	0.001	0.01	—	0.001	—	0.0002	0.004	—	—	0.01
W	—	0.02	0.02	0.05	0.05	0.12	0.01	0.03	0.47	0.04	0.19	0.01	0.01	0.03
Pb	0.02	1.25	12.5*	0.02	0.002	0.01	0.00003	0.02	0.004	0.001	0.01	—	0.001	0.15

Примечание. Прочерк — ниже предела обнаружения.

* Аномальные значения.

Таблица 5. Содержание металлов (г/кг раствора) в палеогидротермах трех рудных зон (I, II, XII) по результатам микроанализа флюидных включений

Номер образца	ФВ	Масса	Концентрация, г/кг раствора					
		ФВ, г	Be	Mn	Fe	Cu	Al	Mg
Руды I зоны								
1296	76.37	9.1E-09	3.82	< 10.6	< 5.0	< 0.61	< 60.9	6.2
1296-6	76.23	1.5E-08	3.31	< 6.3	< 3.1	2.81	129.1*	1.7
1296	75.27	6.6E-09	2.41	< 6.5	< 3.5	1.56	< 47.1	< 2.0
1296-6	75.40	3.5E-08	1.57	< 1.2	< 0.7	< 0.10	< 9.0	< 0.4
129-1	72.33	1.0E-08	1.27	< 1.0	< 0.6	< 0.22	< 10.7	3.4
1296	75.29	3.4E-08	1.21	< 1.3	< 0.7	< 0.10	10.0	< 0.4
1296	75.23	3.7E-08	0.59	< 4.3	50.9	< 0.34	21.7	6.4
1296-3	75.36	4.8E-08	0.44	< 0.9	< 0.5	0.23	< 6.5	< 0.3
5-22	76.31	6.7E-08	0.38	< 1.4	< 0.7	< 0.08	< 8.3	0.6
1296-3	74.21	7.3E-09	0.18	3.2	96.2	0.20	10.1	7.8
129-2	76.27	1.7E-08	< 0.34	< 5.7	< 2.8	< 0.33	85.4*	1.5
129-1	72.31	4.4E-09	< 0.23	< 2.2	< 1.4	< 0.49	< 24.4	5.3
129-2	76.25	2.7E-08	< 0.21	< 3.5	18.7	0.56	< 20.4	2.5
1296-2	76.33	3.3E-08	< 0.17	< 2.9	4.2	0.50	43.2*	1.5
129-1	72.35	9.0E-09	< 0.11	< 1.1	< 0.7	< 0.24	< 11.9	3.2
1296-4	75.31	3.4E-08	< 0.09	< 1.2	7.0	< 0.10	< 9.1	1.6
129a-2	74.23	9.9E-09	< 0.02	0.8	4.2	0.05	< 1.8	8.5
129-1	74.25	1.6E-08	< 0.01	< 0.1	< 0.05	< 0.01	< 1.2	0.6
Руды II зоны								
192-3	21.1	1.6E-09	< 0.06	< 0.27	< 0.27	< 0.04	< 7.37	10.14*
192-3	23.3	2.4E-08	0.12	< 0.02	< 0.02	0.09	< 0.49	1.23
192-3	25.5	2.15E-08	1.07	< 0.02	< 0.02	0.05	< 0.55	2.15
192-2	27.7	8.9E-09	0.46	< 0.05	< 0.05	0.09	< 1.33	4.77
192-2	29.9	4.8E-09	6.12	< 0.09	< 0.09	0.16	98.63*	19.42*
129-2	31.11	4.25E-08	1.43	< 0.01	< 0.01	0.00	13.43*	1.50
2-1	35.5	4.37E-08	< 0.002	< 0.01	< 0.01	0.00	< 0.27	0.69
2-1	37.17	2.37E-08	< 0.004	< 0.02	< 0.02	0.00	< 0.50	3.36
2-1	39.19	8.8E-09	< 0.01	< 0.05	< 0.05	< 0.01	< 1.34	< 0.32
2-1	41.21	1.4E-09	< 0.07	< 0.31	< 0.31	< 0.05	< 8.43	32.80*
5-6	43.23	1.3E-08	0.05	< 0.03	< 0.03	< 0.01	< 0.91	2.20
5-6	45.25	8.7E-09	8.12	< 0.05	< 0.05	0.08	67.05*	4.37
Руды XII зоны								
182-2b	206.21	3.9E-08	0.21	81.1*	3.4	0.06	< 2	3.0
182-2b	206.24	1.5E-08	0.15	< 0.5	3.1	0.13	< 5	6.8
182-2b	206.26	3.6E-09	< 0.14	6.6	< 1.4	0.52	< 22	9.2
182-2b	206.28	9.6E-08	< 0.01	< 0.1	< 0.1	< 0.01	< 1	0.4
182-2b	206.30	3.9E-08	< 0.01	< 0.2	< 0.1	0.04	< 2	1.9
182-2b	206.32	2.3E-08	0.11	741.3*	< 0.2	0.13	< 3	2.5
182-2b	206.34	1.1E-08	< 0.05	-0.7	< 0.5	< 0.06	< 7	3.3
182-2b	206.36	1.2E-08	< 0.04	31.2	< 0.4	0.12	< 7	2.0

Примечание. Анализ выполнен в ГИН СО РАН методом ЛВ-АЭС [Ишков, Рейф, 1990; Reyf, 1997]; спектроскопию ФВ провел Ю.М. Ишков, определение массы ФВ по результатам термо- и волюмометрии — Л.Б. Дамдинова. Знак «<>» — предел обнаружения, рассчитанный для включения.

* Аномальные значения, обусловленные попаданием в зону искрового разряда ксеногенных частиц.

вывод подтверждается наличием в этих же включениях аномально повышенных концентраций некоторых других металлов (г/кг): Pb (до 12.5), Cu (до 16.95), Mg (до 6.31), Li (до 1.01), Fe (до 6.92) и Ag (до 3.55) (см. табл. 4). Среднее содержание Be, без учета аномальных значений, составляет ~0.19 г/кг раствора. Кроме Be практически во всех растворах ФВ постоянно присутствуют Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Mn, Cu, Zn, Li, W и Pb, а в единичных ФВ — Mo (0.001 — 0.01 г/кг) (см. табл. 4).

Металлоносность растворов, сформировавших руды I, II и XII зон Ермаковского месторождения, определялась методом АЭС-ЛВ. В этом методе концентрация Be рассчитывается, исходя из массы содержимого ФВ, определяемой по данным волюмометрии [Ишков, Рейф, 1990; Reyf, 1997]. Отсутствие аналитической линии элемента в спектре АЭС-ЛВ означает, что его масса в ФВ ниже абсолютного предела обнаружения (M_{\min}) данным методом (для Be $M_{\min} = 10^{-13}$ г).

Как видно из табл. 5 методом АЭС-ЛВ были определены концентрации Be, Mn, Fe, Cu, Al и Mg. Примерно в половине проанализированных ФВ из каждой рудной зоны C_{Be} оказалась выше предела обнаружения. Наиболее богатыми Be являются руды I рудной зоны (0.18—3.82 г/кг раствора), близкие к ним руды II зоны (0.46—8.12 г/кг раствора). Самые низкие содержания Be отмечаются в ФВ из апкарбонатных руд XII зоны (0.11—0.21 г/кг раствора), и эти значения сопоставимы с результатами, полученными для растворов XVIII рудной зоны (среднее содержание ~0.19 г/кг раствора). Кроме того, рудообразующие гидротермальные растворы, формирующие берtrandит-диккитовые руды Оротского месторождения, содержат от <0.04 до 1.08 г/кг бериллия [Рейф, 2008], что также соответствует полученным нами значениям C_{Be} в рудах XVIII рудной зоны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основная часть богатых Be руд Ермаковского месторождения, в том числе и руд XVIII зоны, залегает в известняках и, по всей видимости, сформировалась за счет их инфильтрационно-метасоматического замещения высокофтористыми бериллиеносными растворами. По проведенным ранее исследованиям известно, что околопрожилковые диффузионно-метасоматические оторочки I и II рудных зон, обогащенные минералами Be, также образуются только в известняках [Дамдинова, Рейф, 2004]. Аналогично, ассоциации замещения XII рудной зоны содержат минералы Be также на контакте с карбонатными породами [Дамдинова, Рейф, 2008]. Считается, что при замещении известняков фторокомплексы Be разрушаются из-за связывания F с Ca, вызывая кристаллизацию флюорита и минералов Be.

По составу минеральных парагенезисов околопрожилковых диффузионно-метасоматических оторочек ранее установлено, что самая крупная I рудная зона сформировалась околонейтральными растворами, а вторая по значимости рудная зона II — растворами повышенной щелочности [Дамдинова, Рейф, 2004, 2005]. На это указывает то, что в рудах и околорудных оторочках I зоны микроклин стабилен, диоктаэдрические слюды группы мусковита отсутствуют, тогда как для II рудной зоны характерны парагенезисы микроклина с безалюминиевыми Li-содержащими слюдами группы тайниолита, щелочными пироксеном (эгирином) и амфиболом (арфведсонит). Поскольку специфические бериллиевые минералы XVIII рудной зоны (эвидимит, мелинофан, лейкофан) ранее были описаны только в щелочных породах [Семенов, Салтыкова, 1954; Семенов, 1957; Беус, 1967; Гинзбург и др., 1979], то их формирование связано с гидротермальными растворами повышенной щелочности.

По запасам бериллия XVIII рудная зона Ермаковского месторождения является одной из самых бедных (0.5 отн. % запасов в XVIII зоне против 66.6 отн. % в I зоне), что, скорее всего, связано с ее небольшими размерами в целом и меньшим содержанием бериллиевых минералов в рудах по сравнению с другими зонами. Кроме того, содержание Be в эвидимите (~10—12 мас. % BeO) и в мелинофане/лейкофане (~10—11 мас. % BeO) в несколько раз ниже, чем в фенаките (~43—45 мас. % BeO) и берtrandите (~35—41 мас. % BeO), что также сказывается на промышленной значимости руд. В то же время по среднему содержанию Be руды XVIII зоны сопоставимы с другими рудными зонами месторождения (см. табл. 1), но по сравнению с богатыми рудами имеют более низкие значения (0.92 мас. % BeO против 1.34 мас. % в наиболее богатой I рудной зоне).

По среднему содержанию флюорита (29.7 мас. % CaF_2) рудное тело XVIII зоны является самым богатым (см. табл. 1) относительно других рудных зон месторождения (8.9—26.5 мас. % CaF_2), что свидетельствует об обогащенности гидротермальных растворов Ca и F. Перенос Ca рудообразующими растворами подтверждается присутствием кальцита/марганцовистого кальцита в рудах (до 10 об. %). Возможность совместного переноса Ca и F рудообразующими растворами установлена и на других ранее изученных рудных зонах Ермаковского месторождения, а также на бериллиевом месторождении Снежное в Восточном Саяне [Дамдинова, Рейф, 2004, 2005, 2008; Дамдинова и др., 2015].

Поскольку в рудах XVIII зоны формировался минеральный парагенезис флюорит + альбит + фенакит + эвидимит + мелинофан/лейкофан + кварц ± биотит/флогопит + апатит + бавенит + гельвин, растворы, формировавшие руды, были обогащены не только Be, но и F, Na, Ca, Mg, Si, Al, Mn, Fe, P.

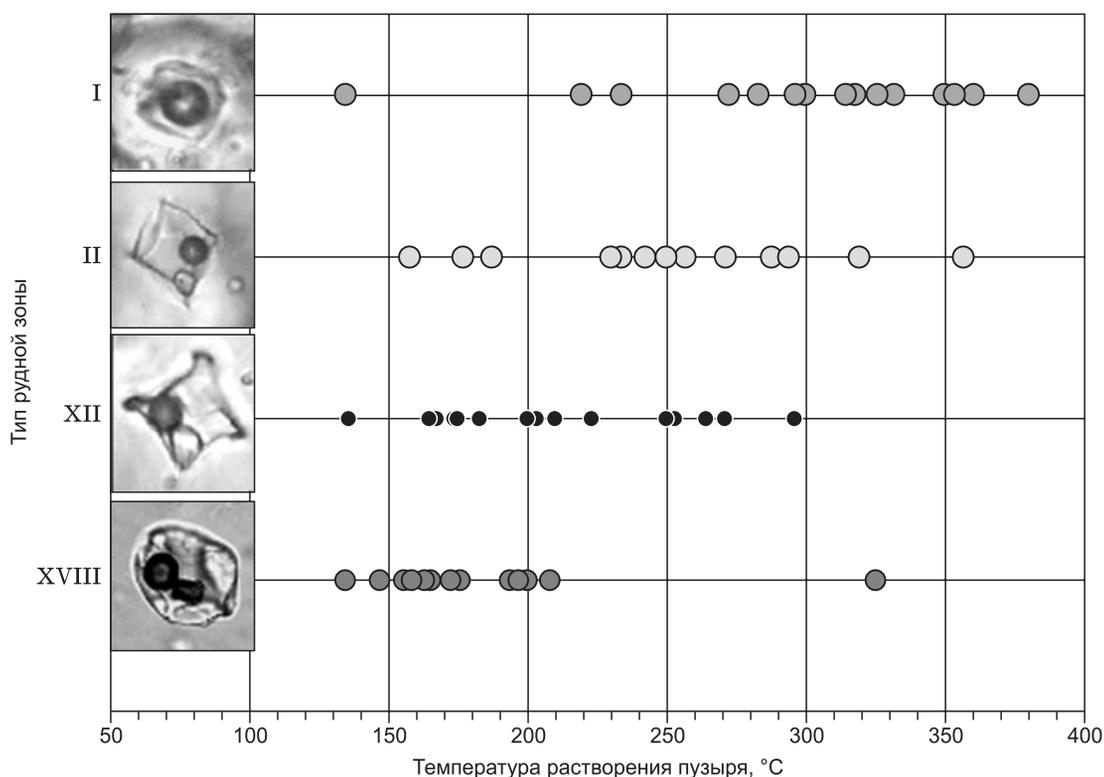


Рис. 9. Интервалы температуры частичной гомогенизации флюидных включений из флюорита в четырех рудных зонах Ермаковского месторождения.

Анализ металлоносности растворов в ФВ методом LA-ICP-MS подтвердил наличие повышенных концентраций перечисленных элементов. В частности, кроме Ве в концентрациях выше предела обнаружения установлены такие элементы, как Na, Mg, Li, Si, Al, Fe, Sn, K, Mn, Cu, W, Pb. Вместе с тем растворы, сформировавшие рассматриваемую флюорит-лейкофан-мелинофан-эвдидимитовую залежь XVIII зоны, являются относительно бедными по содержанию Ве в сравнении с растворами богатых руд I и II рудных зон. Измеренные концентрации Ве в растворах ФВ варьируют от 0.0002 до 1.04 г/кг, при среднем значении 0.19 г/кг раствора.

Большой разброс полученных значений $C_{\text{Ве}}$ обусловлен, по-видимому, захватом ФВ на разных стадиях эволюции рудообразующих растворов. Можно предположить, что минимальные концентрации Ве (~0.0002—0.0004 г/кг) характерны для ФВ, образованных из растворов, уже отложивших Ве в виде минералов («отработанные» растворы), тогда как максимальные концентрации (~0.5—1.04 г/кг) характеризуют «насыщенные» растворы (до отложения бериллиевых минералов). Подобный разброс содержания Ве в рудообразующих растворах отмечается во всех ранее изученных рудных зонах месторождения [Дамдинова, Рейф, 2004, 2005, 2008].

Согласно проведенным термобарогеохимическим исследованиям, все первичные ФВ в флюорите содержат дочерний кристалл кальцита, не растворяющийся в момент исчезновения газовой фазы, т. е. при температуре частичной гомогенизации ($T_{\text{чг}}$). Истинная температура образования ФВ ($T_{\text{ист}}$) в таком случае должна быть выше измеренной $T_{\text{чг}}$. Полученные при термометрических исследованиях $T_{\text{чг}}$ имеют значения от 320 до 136°C, причем большинство определений попадает в более узкую область 136—207°C. Этот диапазон температур имеет более низкие значения по сравнению с ранее изученными рудными зонами (рис. 9). В результате повышения давления при нагреве ФВ декрипитируют до растворения кристалла кальцита. Декрипитация ФВ без растворения твердой фазы отмечается и в других рудных зонах Ермаковского месторождения [Дамдинова, Рейф, 2004, 2005, 2008]. Интервалы солёности растворов и температур эвтектики в ФВ из флюорита XVIII рудной зоны близки и частично перекрываются с интервалами из других ранее изученных рудных зон [Дамдинова, Рейф, 2004, 2005, 2008].

Высокое содержание флюорита в рудах позволяет считать, что главным анионом в рудообразующих растворах является F^- и водно-солевая система, продуцирующая Ве оруденение, относится преимущественно к фторидной. Известно, что Na-фторидные растворы соответствуют водно-солевым системам второго ($P-Q$) типа, характеризующимся наличием критических явлений в насыщенных растворах

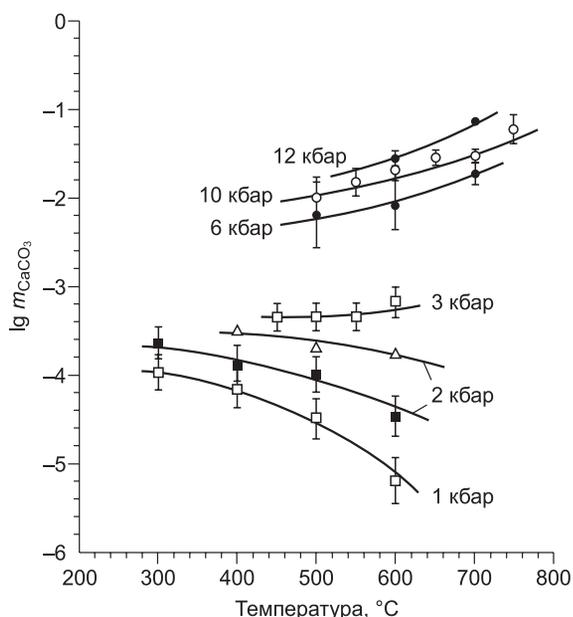


Рис. 10. Зависимость логарифма растворимости кальцита (m_{CaCO_3}) от температуры и давления по экспериментальным данным [Caciagli, Manning, 2003].

в критических точках P и Q , отрицательным температурным коэффициентом растворимости солевого компонента, а также проявлениями жидкостной несмеси-мости [Равич, 1974; Валяшко, 1990; Котельникова, Котельников, 2002, 2004, 2008, 2011; Перетяжко, 2009; Перетяжко и др., 2010]. Растворимость солей в системах второго типа возрастает с увеличением давления при параметрах, близких к верхней критической точке Q [Котельникова, Котельников, 2002; Перетяжко, 2009; Урусова, Валяшко, 2013].

Растворы первого типа отличаются увеличением растворимости солевого компонента с повышением температуры и наличием критических явлений в ненасыщенных растворах [Валяшко, 1990]. К первому типу растворов относятся, например, водные системы

$NaCl-H_2O$, $KCl-H_2O$, $NaOH-H_2O$, $KF-H_2O$ и др.

Наряду с фторидами в исследуемых нами гидротермальных растворах присутствуют хлориды, а также карбонат кальция, о чем свидетельствуют криометрические данные, повышенные концентрации Cl (см. табл. 4) и наличие дочернего кристалла кальцита в ФВ. Известно, что кальцит является трудно-растворимой солью второго ($P-Q$) типа. В низкобарических условиях при повышении температуры водно-солевого раствора его растворимость уменьшается. Только при давлении более 3 кбар (рис. 10) наблюдается повышение растворимости кальцита в воде с увеличением температуры [Fein, Walther, 1987; Caciagli, Manning, 2003].

Как видно, на рис. 10, условия ≥ 3 кбар соответствуют растворимости кальцита $lg m_{CaCO_3} = -3.2 \dots -3.4$, что близко к концентрации $0.00n$ моль/кг воды, тогда как по расчетным волюмометрическим данным содержание $CaCO_3$ в растворах ФВ достигает 2 мас. %, это приблизительно равно моляльности 0.2 моль/кг. По экспериментальным данным [Caciagli, Manning, 2003], значения растворимости кальцита в чистой воде практически на 2 порядка ниже, чем полученные в растворах ФВ по нашим оценкам. Лишь при максимальном давлении 16 кбар растворимость кальцита в воде приближается к концентрациям в 0.1 моль/кг. Значительное расхождение концентраций $CaCO_3$ в растворах ФВ, по данным [Caciagli, Manning, 2003], можно объяснить тем, что эксперименты по растворимости кальцита проводились в чистой воде, тогда как рудообразующие флюиды, формировавшие оруденение, представляют собой сложные водно-солевые системы повышенной щелочности, в которых основным растворимым компонентом является $NaCl$. В этой связи отметим, что, по экспериментальным данным [Newton, Manning, 2002; Coto et al., 2012], в присутствии $NaCl$ растворимость кальцита значительно возрастает с увеличением температуры и давления.

Из экспериментальных данных [Caciagli, Manning, 2003] следует, что давление в момент захвата ФВ, содержащих дочерние кристаллики кальцита, было более 3 кбар, что свидетельствует о высокобарических и, соответственно, высокотемпературных условиях кристаллизации флюорита. Согласно диаграмме, представленной на рис. 10, увеличение растворимости $CaCO_3$ происходит при температурах выше $\sim 450-500$ °C. Следовательно, отложение флюорита связано с воздействием постмагматических флюидов на относительно высокотемпературной и высокобарической флюидно-магматической стадии развития рудообразующей системы.

Как показали исследования Ф.Г. Рейфа [2008], формирование бериллиевого оруденения Ермаковского месторождения обусловлено возникновением магматогенно-флюидной системы в связи с внедрением массива эгириновых гранитов и выделением флюидов с Be рудной специализацией. По данным изучения расплавных включений температура начала отделения магматического флюида оценивается в ~ 650 °C. В магматическом флюорите установлены многофазные включения, декрипитирующие при температурах $>480-500$ °C без растворения мелких дочерних кристаллов. Таким образом, можно предположить, что кристаллизация флюорита в рудах началась в температурном интервале $480-650$ °C. В подобных высокотемпературных условиях стабильны такие минералы Be , как фенакит, чкаловит, берилл и др. [Markl, 2001].

Согласно расчетным и экспериментальным данным, отложение натриевых бериллосиликатов ряда эвдидимит—эпидидимит возможно при температуре менее 220 °С и относительно высокой активности Na и SiO₂ [Markl, 2001]. Низкотемпературные условия создавались при остывании первичных магматогенных флюидов, а дополнительное внедрение дайки эгириновых сиенитов в трещинную зону обусловило повышение активности Na в рудообразующих растворах.

Таким образом, снижение температуры и давления было одним из главных факторов, приводивших к замещению фенакита натриевыми бериллосиликатами в рудах XVIII рудной зоны. По всей видимости, появление низкотемпературных Na-бериллосиликатов происходило на поздних стадиях рудоотложения, когда температура была < 220 °С. Хотя полученный термометрическими исследованиями интервал $T_{гр}$ (136—207 °С) не отражает истинные температуры, эти значения близки к расчетным температурам формирования ассоциации Na-бериллосиликатов [Markl, 2001]. Для полученных температур частичной гомогенизации рассчитан приблизительный диапазон давлений ~50—770 бар на основе системы NaCl—H₂O [Brown, 1989].

Таким образом, условия формирования ранней ассоциации флюорит—фенакит имеют высокие значения температур (~480—650 °С) и давлений (более 3 кбар). Фенакит из ранней ассоциации на более поздней стадии заместился парагенезисом низкотемпературных Na-бериллосиликатов (эвдидимитом и минералами ряда мелинофан—лейкофан), при понижении температуры до < 220 °С и давления до ≤ 770 бар. Замещение фенакита подтверждается результатами минералого-петрографических исследований (см. рис. 2, а, б). Этот процесс происходит в растворах повышенной щелочности с высокой активностью Na и Ca при понижении температуры и уменьшении активности Be и F, обусловленной выпадением флюорита и фенакита, согласно следующим реакциям [Куприянова и др., 2009]:



Для оценки влияния температурного фактора, pH растворов, содержания F и CO₂ на эффективность осаждения Be из раствора, а также чтобы раскрыть суть и некоторые детали процесса осаждения Be рассмотрим с помощью диаграммы Вуда условия образования апокарбонатных руд этой зоны (рис. 11). В данном случае речь идет о диффузионном массообмене между поровым раствором известняков, изначально равновесным с неизменной породой, и высокофтористым Be-носным флюидом. Кислотность-щелочность эндогенных флюидов ранее изученных рудных зон различна, а поровые растворы известняков, согласно расчетам, характеризуются околонейтральными значениями pH [Рыженко и др., 2000].

Поскольку для температур выше 300 °С отсутствуют экспериментально-расчетные данные по растворимости Be, на рис. 11 представлены данные для 300 и 200 °С [Wood, 1992]. Так как CO₂ не обнаружена в газовой фазе включений по данным КР-спектроскопии, присутствие CO₂ в первичном растворе можно предполагать только по наличию дочернего кристалла кальцита. Учитывая, что объемная доля этих кристаллов не превышает 5—6 об. %, можно сделать вывод об относительно невысоких концентрациях CO₂ в первичном растворе. Поэтому для изучения поведения Be рассматривается только верхний

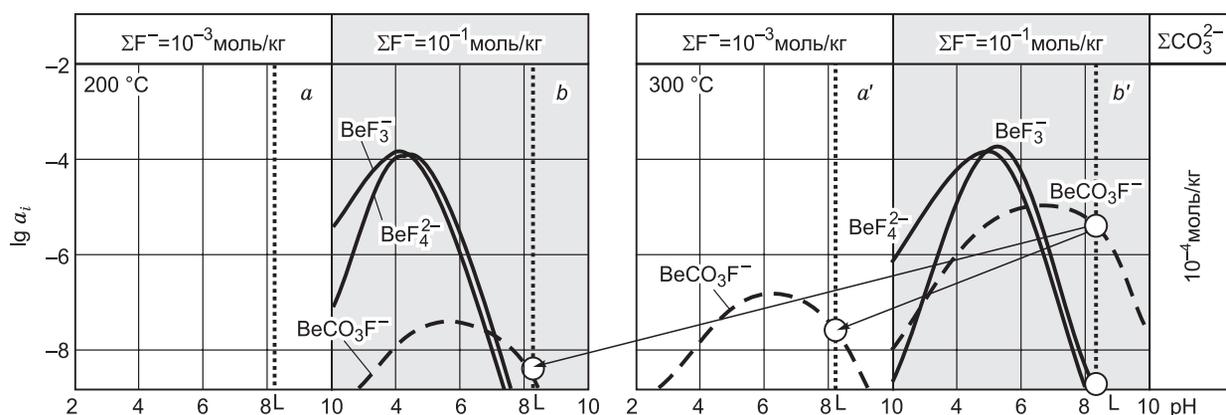


Рис. 11. Комплексные соединения Be в растворе, равновесном с фенакитом и кварцем при 200 и 300 °С, в зависимости от активности F⁻ и CO₃²⁻, по данным [Wood, 1992].

Пунктир — нейтральное значение pH воды при 200—300 °С. Стрелками показано изменение растворимости фторкарбонатного комплекса Be при понижении температуры (длинная стрелка) и снижении концентрации F в растворе (короткая стрелка). $lg a_i$ — логарифм активности комплекса, моль/кг раствора. Описание см. в тексте.

фрагмент диаграммы Вуда, соответствующий растворимости ведущих фторидных и фторкарбонатных комплексов Ве при низкой (10^{-4} моль) активности иона CO_3^{2-} , зависящей от содержания CO_2 в растворах. Следует заметить, что поведение Ве в гидротермальных растворах при разных активностях CO_3^{2-} практически не меняется. Разница отмечается лишь в абсолютных значениях растворимости тех или иных комплексных соединений Ве, тогда как общие закономерности поведения этих соединений остаются неизменными [Wood, 1992].

Две вертикальные колонки на диаграмме соответствуют растворам с высокой (затененная) и низкой активностью F^- (светлая колонка). Для удобства рассмотрения можно принять, что затемненные колонки (секторы b и b' диаграммы) отражают растворимость комплексов в растворе L вне зоны их взаимодействия с карбонатными породами (известняки), тогда как левые колонки (секторы a и a') характеризуют малофтористые растворы независимо от того, обладали ли они низкой активностью F^- изначально или $a\text{F}^-$ понизилась в результате связывания F в труднорастворимый флюорит при реакции высокофтористых растворов с известняками.

Как видно на рисунке, малофтористые растворы (светлые колонки) способны транспортировать Ве только в виде фторкарбонатных комплексов, однако их растворимость крайне низка. В высокофтористых растворах (затемненные колонки) растворимость Ве в основном обеспечивается фторокомплексами BeF_3^- и BeF_4^{2-} (сплошные линии), фторкарбонатный комплекс BeCO_3F^- (штриховые линии) имеет второстепенное значение.

Очевидно также, что с увеличением кислотности ($\text{pH} < 4$) и щелочности ($\text{pH} > 8$) растворимость обсуждаемых комплексов резко уменьшается. Чтобы продемонстрировать влияние этого фактора, на диаграмме пунктирными линиями нанесены значения pH, примерно соответствующие растворам повышенной щелочности (L). Согласно диаграмме, при фиксированных параметрах $T = 300$ °C, $a\text{F}^- = 10^{-1}$ моль/кг, $a\text{CO}_3^{2-} = 10^{-4}$ в растворах повышенной щелочности ведущим комплексом является BeCO_3F^- , растворимость которого изначально находится не на самом высоком уровне (сектор b'). Растворимость фторидных комплексов BeF_3^- и BeF_4^{2-} минимальна. По всей видимости, это связано с диффузией Ве в поровые растворы, которая приводит к появлению в них фторкарбонатного комплекса BeCO_3F^- .

В изотермических условиях (при 300 °C) при интенсивном взаимодействии с известняками, сопровождаемым образованием флюорита (сектор a'), приводящим к падению активности фтора ($a\text{F}^- = 10^{-3}$ моль/кг), наблюдается снижение растворимости фторкарбонатного комплекса практически на порядок (короткая стрелка), что обусловило кристаллизацию бериллиевых минералов в рудах.

Растворимость фторкарбонатного комплекса BeCO_3F^- зависит и от температурного фактора. Рассмотрение этой же системы при падении температуры до 200 °C (секторы a и b) в растворах повышенной щелочности приводит к еще более резкому падению растворимости фторкарбонатного комплекса BeCO_3F^- (длинная стрелка).

Рассмотренная диаграмма позволяет сделать вывод, что при взаимодействии высокофтористых Ве-носных растворов повышенной щелочности с известняками эффективность осаждения Ве высока даже в изотермических условиях. Следовательно, одним из главных факторов рудообразования является литологический — наличие карбонатных пород в качестве геохимического барьера, которые активно реагировали с фторсодержащими бериллиеносными растворами.

Минералообразование происходило на фоне постепенного снижения температуры и давления. При снижении температуры отложение минералов Ве становится более интенсивным. Однако в связи с изначально относительно низкой растворимостью фторкарбонатного и практически нулевой — фторидных комплексов в условиях повышенной щелочности концентрация Ве в растворе была относительно невысока, что и обусловило пониженные содержания Ве в рудах и небольшой объем оруденения XVIII зоны Ермаковского месторождения по сравнению с главной (I) рудной зоной, сформированной около-нейтральными растворами [Дамдинова, Рейф, 2004]. Повышенной щелочностью растворов и высоким содержанием Ca и Na в них можно объяснить формирование необычных редких минеральных форм Ве — Ca- и Na-содержащих бериллосиликатов — эвидимита, мелинофан-лейкофана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рудная минерализация XVIII рудной зоны Ермаковского месторождения формировалась в высокофтористых слабосоленых (6.0—12.5 мас. % NaCl-экв.) растворах повышенной щелочности, содержащих около 2 мас. % CaCO_3 , при концентрации Ве в диапазоне от ~0.0002 до 1.04 г/кг раствора.

Полученные PT-условия формирования Ве руд XVIII рудной зоны свидетельствуют о широком диапазоне условий рудоотложения, где ранняя флюорит-фенакитовая ассоциация отлагалась в высокотемпературных (480—650 °C) и высокобарических условиях (> 3 кбар). Позднее фенакит замещался низкотемпературной ассоциацией Na-бериллосиликатов, формирование которой происходило при температуре < 220 °C и давлении < 770 бар.

Отложение флюорита и бериллиевых минералов в рудах происходило в результате распада фторкарбонатного комплекса Ве из-за кристаллизации флюорита при метасоматическом замещении известняков и за счет охлаждения растворов. Согласно расчетным данным [Wood, 1992], охлаждение высокофтористых растворов повышенной щелочности, сформировавших руды XVIII зоны, сопровождается резким уменьшением растворимости доминирующего в них фторкарбонатного комплекса бериллия (BeCO_3F^-) при $T < 220$ °С. Отложение бериллиевых минералов происходило также в изотермических условиях за счет падения активности F при кристаллизации флюорита. Кристаллизация натриевых бериллосиликатов (эвидимита, мелинофан-лейкофана) в низкотемпературных условиях (< 220 °С) была вызвана высокой активностью Na и Ca при снижении активности Ве и F в гидротермальных растворах повышенной щелочности.

Авторы выражают огромную благодарность д.г.-м.н. И.С. Перетяжко (ИГХ СО РАН) за помощь в установке оборудования (термо- и криокамер Linkam), а также многочисленные замечания, комментарии и предложения при рецензировании текста статьи; к.г.-м.н. А.А. Боровикову за полезное обсуждение представленных материалов; д.г.-м.н. С.З. Смирнову и к.г.-м.н. Е.Н. Соколовой (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) за помощь в проведении КР-спектроскопии флюидных включений; аналитикам ГИН СО РАН, перечисленным в разделе «Методы исследований», а также Г.П. Ключевой за изготовление шлифов и полированных препаратов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-05-00339-а).

ЛИТЕРАТУРА

Беус А.А. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования (на основе гидротермального эксперимента) / Под ред. А.А. Беуса, Ю.П. Дикова. М., Недра, 1967, 159 с.

Борисенко А.С. Изучение солевого состава газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика, 1977. (8), с. 16—27.

Боровиков А.А., Бульбак Т.А., Борисенко А.С., Рагозин А.Л., Палесский С.В. Поведение рудных элементов в окисленных хлоридных и карбонатно-хлоридно-сульфатных гетерофазных флюидах Cu-Mo(Au)-порфириновых месторождений (по экспериментальным данным) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (3), с. 557—570.

Боровиков А.А., Говердовский В.А., Борисенко А.С., Брянский Н.В., Шабалин С.И. Состав и металлоносность рудообразующих флюидов Mo-W(Be) месторождения Калгутинское (Горный Алтай) // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (4), с. 647—662.

Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М., Наука, 1990, 270 с.

Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия // Ред. А.И. Гинзбург. М., Недра, 1975, 248 с.

Гинзбург А.И., Заболотная Н.П., Куприянова И.И. Берtrandит-фенакитовые месторождения — новый тип бериллиевого сырья // Геология месторождений редких элементов. М., Недра, 1965, вып. 27.

Гинзбург А.И., Новикова М.И., Гальченко В.И. Эвидимит в месторождениях флюорит-берtrandит-фенакитовой формации // Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 6, с. 1453—1457.

Гусев Г.С., Хаин В.Е. О соотношениях Байкало-Витимского, Алдано-Станового и Монголо-Охотского террейнов (юг Средней Сибири) // Геотектоника, 1995, № 5, с. 68—82.

Дамдинова Л.Б. Условия и факторы, влиявшие на эффективность переноса и отложения Ве из рудоносных растворов Ермаковского F-Ве месторождения (по результатам изучения флюидных включений): Автореф. дис... к.г.-м.н. Улан-Удэ, ГИН СО РАН, 2005, 29 с.

Дамдинова Л.Б., Рейф Ф.Г. Особенности формирования разнотипной прожилковой бериллиевой минерализации на Ермаковском месторождении (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (8), с. 979—991.

Дамдинова Л.Б., Рейф Ф.Г. Тайниолит в рудах Ермаковского F-Ве месторождения: закономерности распространения, условия формирования // Геология рудных месторождений, 2005, т. 47, № 2, с. 146—154.

Дамдинова Л.Б., Рейф Ф.Г. Происхождение кварц-флюоритовой залежи с низким содержанием бериллия на Ермаковском месторождении богатых F-Ве руд // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (11), с. 1084—1097.

Дамдинова Л.Б., Смирнов С.З., Дамдинов Б.Б. Условия формирования богатых бериллиевых руд месторождения Снежное (Восточный Саян) // Геология рудных месторождений, 2015, т. 57, № 6, с. 1—12.

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

- Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г.** Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л., Химия, 1972, 248 с.
- Козубова Л.А.** Гранитоиды Малханского хребта и принцип их расчленения // Материалы совещания по расчленению гранитоидов Забайкалья. Улан-Удэ, Бурят. кн. изд-во, 1960, с. 41—48.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Синтетические Na-F-содержащие флюидные включения // Геохимия, 2002, № 6, с. 657—663.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Na-F-содержащие флюидные включения в кварце, синтезированные при 450—500 °С и $P = 500—2000$ бар // Геохимия, 2004, № 8, с. 908—912.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Na-F-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500—800 °С и $P = 2000$ бар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия, 2008, № 1, с. 54—68.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.** Фазовое состояние NaF-содержащего флюида при 700 °С и $P = 1, 2$ и 3 кбар по данным изучения синтетических флюидных включений в кварце // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1665—1676.
- Куприянова И.И., Шпанов Е.П.** Бериллиевые месторождения России. М., ВИМС, 2011, 353 с.
- Куприянова И.И., Шпанов Е.П., Гальченко В.И.** Ермаковское флюорит-бериллиевое месторождение (Западное Забайкалье, Россия). М., ВИМС, 2009, 309 с.
- Литвиновский Б.А., Посохов В.Ф., Занвилевич А.Н.** Необычные рубидий-стронциевые данные о возрасте двух эталонных щелочно-гранитоидных массивов Западного Забайкалья // Геология и геофизика, 1995, т. 36 (12), с. 65—72.
- Лыхин Д.А., Ярмолюк В.В.** Западно-Забайкальская бериллиевая провинция: месторождения, рудоносный магматизм, источники вещества. М., ГЕОС, 2015, 256 с.
- Лыхин Д.А., Костицин Ю.А., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Ковач В.П., Рипп Г.С.** Рудоносный магматизм Ермаковского бериллиевого месторождения в Западном Забайкалье: возраст, источники магм и соотношение с оруденением // Геология рудных месторождений, 2001, т. 43, № 1, с. 52—70.
- Новикова М.И., Шпанов Е.П., Куприянова И.И.** Петрография Ермаковского бериллиевого месторождения, Западное Забайкалье // Петрология, 1994, т. 2, № 1, с. 114—127.
- Перетяжко И.С.** Включения магматических флюидов: *PVTX* свойства водно-солевых растворов разных типов, петрологические следствия // Петрология, 2009, № 2, с. 197—220.
- Перетяжко И.С., Смирнов С.З., Котельников А.Р., Котельникова З.А.** Экспериментальное изучение системы $H_2BO_3—NaF—SiO_2—H_2O$ при 350—800 °С и 1—2 кбар методом синтетических флюидных включений // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (4), с. 450—472.
- Равич М.И.** Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М., Наука, 1974, 151 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.** Ве-носные сульфатно-фторидные рассолы — продукт дистилляции остаточных пегматитов щелочно-гранитной интрузии (Ермаковское F-Ве месторождение, Забайкалье) // Геохимия, 1999, № 10, с. 1096—1111.
- Рейф Ф.Г., Ишков Ю.М.** Несмешиваемые фазы гетерогенного магматического флюида, их рудная специализация и раздельная миграция при формировании Ермаковского F-Ве месторождения // ДАН, 2003, т. 390, № 3, с. 1—3.
- Рейф Ф.Г., Дамдинова Л.Б., Ишков Ю.М., Карманов Н.С.** Разная рудная специализация флюидных потоков, одновременно выделяемых единой гранитной интрузией // Прикладная геохимия, № 7, Кн. 2. Генетические типы месторождений. М., ИМГРЭ, 2005, с. 162—174.
- Рублев А.Г., Козубова Л.А.** О пермском возрасте щелочных интрузий куналейского комплекса в Западном Забайкалье // Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 5, с. 1197—1199.
- Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Крайнов С.Р., Шваров Ю.В.** Флюиды земной коры: химические свойства (состав, pH, Eh) и определяющие их факторы // Петрология, 2000, т. 8, № 6, с. 620—633.
- Семенов Е.И.** Лейкофан в щелочных пегматитах Кольского полуострова // Тр. АН СССР, 1957, вып. 1, с. 60—63.
- Семенов Е.И., Салтыкова В.С.** Эпидимит в щелочных пегматитах Ловозерского и Хибинского массивов // Тр. Лаборатории минералогии и геохимии редких элементов АН СССР, 1954, вып. 1, с. 45—48.
- Солодов Н.А.** Минерогения литофильных редких металлов. М., Недра, 1978, 175 с.
- Стельмачонок К.З., Ишков Ю.М.** Металлоносность рудообразующих растворов Ермаковского бериллиевого месторождения (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (5), с. 802—814.

Урсова М.А., Валяшко В.М. Растворимость солей 2-го типа NaF и Li₂CO₃ в воде и водных растворах электролитов (NaCl, NaWO₄, Li₂SO₄) при сверхкритических параметрах // Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2013, т. 8, № 2, с.77—83.

Шергина Ю.П., Мурина Г.М., Козубова Л.А., Лебедев П.Б. Возраст и некоторые генетические особенности пород куналейского комплекса в Западном Забайкалье по данным Rb-Sr метода // Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 5, с. 1199—1202.

Ярмолюк В.В., Воронцов А.А., Иванов В.Г., Коваленко В.И., Байкин Д.Н., Сандиминова Г.П. Эпохи бимодального и щелочно-гранитного магматизма в Западном Забайкалье (геохронологические данные по району Тугнуйской впадины) // ДАН, 2000, т. 373, № 1, с. 576—579.

Audetat A., Gunther D., Heinrich C.A. Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: Insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions // Science, 1998, v. 279, p. 2091—2094.

Beryllium: mineralogy, petrology, and geochemistry. Rev. Miner. Geochem. 50 / Ed. E.S. Grew. 2002.

Brown P.E. FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data // Amer. Miner., 1989, v. 74, p. 1390—1393.

Caciagli N.C., Manning C.E. The solubility of calcite in water at 6—16 kbar and 500—800°C // Contr. Miner. Petrol., 2003, v. 146, p. 275—285.

Coto B., Martos C., Pena J.L., Rodriguez R., Pastor G. Effects in the solubility of CaCO₃: Experimental study and model description // Fluid Phase Equilib., 2012, v. 324, p. 1—7.

Fein J.B., Walther J.V. Calcite solubility in supercritical CO₂-H₂O fluids // Geochim. Cosmochim. Acta, 1987, v. 51, p. 1665—1673.

Gunther D., Heinrich C.A., Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier // J. Anal. At. Spectrom., 1999, v. 14, p. 1363—1368.

Gunther D., Frischknecht R., Muschenborn H.-J., Heinrich C.A. Direct liquid ablation: a new calibration strategy for laser ablation-ICP-MS microanalysis of solids and liquids // Fresenius J. Anal. Chem., 1997, v. 359, p. 390—393.

Gunther D., Audetat A., Frischknecht R., Heinrich C.A. Quantitative analysis of major, minor and trace elements using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom., 1998, v. 13, p. 263—270.

Heijlen W., Muchez P. The individual analysis of fluid inclusions in minerals using laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS): an evaluation // Geol. Belgica, 2000, v. 3, № 3—4, p. 215—230.

Heinrich C.A., Ryan C.G., Mernach T.P., Eadington P.J. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: A fluid inclusion study using PIXE microanalysis // Econ. Geol., 1992, v. 87, p. 1566—1585.

Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A., Günther D., Enzweiler J. Determination of reference value for NIST SRM 610-617 glasses following ISO guidelines // Geostand. Geoanal. Res., 2011, v. 35, № 4, p. 397—429.

Markl G. Stability of Na-Be minerals in late-magmatic fluids of the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland // Geol. Greenland Surv. Bull., 2001, v. 190, p. 145—158.

Newton R.C., Manning C.E. Experimental determination of calcite solubility in H₂O-NaCl solutions at deep crust/upper mantle pressures and temperatures: Implications for metasomatic processes in shear zones // Amer. Miner., 2002, v. 87, p. 1401—1409.

Reyf F.G. Direct evolution of W-rich brines from crystallizing melt within the Mariktikan granite pluton, west Transbaikalia // Miner. Deposita, 1997, v. 32, p. 475—490.

Rusk B.G., Reed M.H., Dilles J.H., Klemm L.M., Heinrich C.A. Compositions of magmatic hydrothermal fluids determined by LA-ICP-MS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, Montana // Chem. Geol., 2004, v. 210, № 1—4, p. 173—199.

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 Geol. Rev., 1992, v. 7, p. 249—278.

*Рекомендована к печати 31 мая 2017 г.
А.С. Борисенко*

*Поступила в редакцию 24 марта 2016 г.,
после доработки — 7 февраля 2017 г.*