

## Условия формирования бедного бериллиевого оруденения на Ермаковском месторождении богатых F-Be руд

Дамдинова Л.Б., Рейф Ф.Г.

*Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия, damdinova@geo.buryatia.ru*

## Formation conditions of poor Be mineralization at the Yermakovka F-Be deposit

Damdinova L.B., Reyf F.G.

*Geological Institut SB RAS, Ulan-Ude, Russia, damdinova@geo.buryatia.ru*

**Summary.** Mineral composition, structure and formation conditions of the XII ore zone of the Yermakovka F-Be deposit were studied. The XII zone is enriched by fluorite but contains less than 0.1% BeO. The main body of the XII zone was formed by cavities filling, rather than by ore-bearing alteration of low-calcium aluminosilicate rocks. Ore-forming solutions of the XII zone are similar to those of Be rich apocarbonate, in Be concentrations (up to 5.2 and up to 6.1 g/kg, respectively). However, the former solutions have increased acidity (pH $\approx$ 4 in 350°C). According to the calculated data, cooling of these solutions up to 100°C wasn't accompanied by the reduction of Be-F-complex solubility, which results in the low Be content in the ore body.

Наиболее богатые Be руды (0.6–1.2% BeO) характеризуются преобладанием фенакита и/или бертрандита среди Be минералов и высоким содержанием флюорита. Они формируются путем избирательного замещения карбонатных прослоев, тогда как в алюмосиликатной среде рудная минерализация отсутствует или отличается убогим содержанием Be. Ярким примером этого являются месторождения Спор Маунтин и Ермаковское. Эта закономерность согласуется с результатами термодинамических расчетов (Wood, 1992), согласно которым при высоком содержании F в растворах Be образует фторокомплексы, растворимость которых пропорциональна активности F и на несколько порядков выше, чем комплексов с любыми другими лигандами. А поскольку карбонатные породы являются наиболее эффективным осадителем F, падение его концентрации в растворе вызывает разрушение фторокомплексов и эффективное осаждение Be. Низкое среднее содержание BeO (0.06%) в существенно флюоритовых апокарбонатных рудах крупного Вознесенского месторождения (Куприянова, 2005) могло бы вызвать сомнение в универсальности вышеуказанного механизма, но возможно, что высокофтористые растворы этого месторождения были бедны бериллием. Значительно больше вопросов вызывает XII рудная зона Ермаковского месторождения, где богатая флюоритом залежь залегает в алюмосиликатных породах и отличается от других рудных тел низким содержанием BeO.

Если руды этой зоны представляют собой метасоматическое тело, то какими причинами обусловлено совершенно нехарактерное для месторождения интенсивное замещение малокальциевых алюмосиликатных пород флюоритовым агрегатом? Если же залежь образовалась путем выполнения открытых полостей, то возникает вопрос, откуда поступал Ca, необходимый для образования флюорита? Почему при любом из этих вариантов осаждение F из рудообразующих растворов в виде флюорита не сопровождалось отложением Be минералов? Для ответов на эти вопросы проведено геолого-минералогическое и термобарогеохимическое изучение XII зоны.

Большая часть запасов Be на Ермаковском месторождении находится в массивных апокарбонатных рудах, которые представляют собой линзо- и пластообразные залежи, образовавшиеся путем метасоматического замещения известняков. На периферии массивных руд в сланцах и в известняках в ограниченных масштабах развито прожилковое оруденение. XII рудная зона расположена на восточном фланге рудного поля, она вскрыта небольшим карьером, но из-за низкого качества руд изучена менее детально. Породы, вмещающие оруденение, представлены сланцами, сиенитами и

известняками. Главное рудное тело залегает в кварцевых сиенитах и карбонатных сланцах. Известняки присутствуют только в правой части западной стенки карьера, где на контакте с ними и сиенитами выклинивается небольшая линза рудного тела. Рудное тело XII зоны представляет собой минерализованную зону брекчирования изометричной формы. За его пределами распространены жилородные апофизы и кварцевые, кварц-флюоритовые прожилки ( $h < 1$  см), характерной чертой которых является отсутствие диффузионно-метасоматических оторочек и наличие кварц-флюоритовых микрогнезд и линз в межтрещинных блоках. И основные руды, и прожилки сложены кварц-флюоритовыми агрегатами, почти лишенными Be минералов. По строению рудное тело неоднородно, главными минералами центральной части рудного тела являются кварц и флюорит, идиоморфизм и зональность которых свидетельствуют о их свободном росте. Коренные выходы известняков в стенке карьера удалены от рудного тела приблизительно на 5 м. На контакте известняков и мелкозернистых сиенитов залегает небольшое линзовидное тело кварц-флюоритового состава, в центре которого располагается берtrandит-кварцевый прожилок мощностью 0.5–0.8 см, по обе стороны от него наблюдаются зоны кварц-берtrandит-флюоритового состава мощностью 3–4 см. Прожилок сложен крупнозернистым агрегатом кварца и большим количеством берtrandита (25–30%) с редкими зернами флюорита. Околопрожилковые зоны, скорее всего, образовались путем метасоматического замещения известняков. Таким образом, рудное тело XII зоны, скорее всего, образовалось путем выполнения полостей, хотя содержание Be в нем низкое и не коррелируется с содержанием  $\text{CaF}_2$ , вблизи контактов с известняками содержание берtrandита и окиси Be резко возрастает, что косвенно указывает на присутствие Be в растворах и его эффективное отложение в местах взаимодействия растворов с карбонатными породами. Поскольку в пределах XII рудной зоны широко проявлено окварцевание (что характерно для процессов кислотного выщелачивания), можно предполагать, что растворы, вероятнее всего, имели повышенную кислотность по сравнению с растворами I и II рудных зон (Дамдинова, Рейф, 2004).

Более подробные сведения о составе растворов получены с помощью изучения флюидных включений (ФВ), содержащихся в основном во флюорите. ФВ на контакте с известняками (ФВ-А) и из основного рудного тела и прожилков (ФВ-Б) несколько различаются. ФВ-А, как правило, единичные первичные включения, содержат газовый пузырь с каемкой жидкой  $\text{CO}_2$  ( $\text{Ж}_y$ ) и анизотропный кристаллик кальцита. Во флюорите кварц-флюоритовых прожилков первичные ФВ или их скопления нередко приурочены к центральной части зональных зерен флюорита, имеющей более темную фиолетовую окраску. Такие включения (ФВ-Б1) часто содержат газовый пузырь без  $\text{Ж}_y$  и водный раствор и не содержат кристалликов. Гораздо реже присутствуют ФВ с кристалликами кальцита. Обычно существенно водные ФВ-Б1 и реже встречающиеся существенно газовые ФВ-Б2 включения располагаются в разных зернах флюорита. Редко оба типа этих ФВ находятся в пределах одного зерна, поэтому очень трудно доказать их сингенетичность, т.е. нами не обнаружено достоверных признаков гетерогенизации, а ФВ-Б1 и ФВ-Б2, скорее всего, относятся к включениям гомогенного захвата. При нагревании ФВ-А растворение пузыря происходит при  $T_{\text{рт}} = 300\text{--}340^\circ\text{C}$  (табл. 1). Температуры гомогенизации ФВ-Б1 из одной зоны роста постоянны, но в разных зернах флюорита варьируют от 280 до  $380^\circ\text{C}$ . Т.к. интервалы  $T_{\text{рт}}$  ФВ-А и ФВ-Б перекрываются, можно предполагать, что различия в минеральном составе и бериллиенности этих руд не связаны с температурным фактором. В таблице 1 показаны интервалы  $T_{\text{эвт}}$  для ФВ-А и ФВ-Б1, которые различаются незначительно, а по суммарному содержанию солей эти растворы существенно отличаются: для ФВ-Б – 11.5–12.5 мас.%, для ФВ-А – 2–5.3 мас.%.

Анализ состава изучение ФВ (Ишков и др., 1990; Reyf, 1997) показал, что по содержанию металлов растворы, сформировавшие руды замещения (L3-a), отличаются от растворов, сформировавших руды выполнения (L3-b). Почти в половине ФВ из руд выполнения  $S_{\text{Be}}$  оказалась выше предела обнаружения. Измеренные концентрации варьируют от 5.26 до 1.02 г/кг раствора. В шести включениях  $S_{\text{Be}}$  ниже пределов

обнаружения, это позволяет считать, что при формировании руд выполнения  $C_{Be}$  Be в растворах (**L3-b**) варьировала (5.26–1.02 г/кг), иногда – ниже 0.27 г/кг.

**Таблица 1.** Обобщенные результаты термометрии и спектроскопии ФВ из флюорита кварц-флюоритового типа минерализации. Составы включений рассчитаны с помощью программы FLINCOR (Brown, 1989) по уравнениям Bowers & Helgeson для системы  $H_2O-CO_2-NaCl$  и Brown & Lamb для системы  $H_2O-NaCl$ . Н.п.о. – ниже предела обнаружения.

Группа ФВ	Температура, °С		Состав ФВ		
	$T_{эвт}$	$T_{чг}$	$CO_2$ , мас.%	экв.NaCl, мас.%	Be, г/кг
А	-29...-32.8	300–340	1.8–4.54	2–5.3	0.11–1.02
Б1	-30.5...-34	280–380	н.п.о.	11.5–12.5	1.3–3.5

Во включениях из флюорита на контакте с известняками (**L3-a**) концентрация Be значительно ниже, и выше предела обнаружения только в нескольких ФВ. По всей видимости, в процессе замещения известняков концентрация Be была ниже 0.14 г/кг раствора, а в некоторые периоды возрастала до 0.21 г/кг раствора. Наряду с Be во многих ФВ **L3-a** и **L3-b** установлено присутствие Cu, Mg, Fe, реже Al и Mn.

Таким образом, руды XII зоны сформировались высокобериллиеносными слабосолеными растворами в близких температурных условиях с рудами I и II рудных зон (Дамдинова, Рейф, 2004), но различающимися кислотностью и содержанием  $CO_2$ . Хотя растворы, сформировавшие руды этих трех зон, обладали высокой и близкой концентрацией Be, сформированные ими руды, различаются содержанием рудных минералов, что говорит о факторах, влияющих на эффективность осаждения Be. Так, не ясно, почему XII рудная зона, сформированная высокобериллиеносными растворами, почти не содержит минералов Be.

Рассмотрение факторов, влиявших на осаждение Be, удобнее начать с руд выполнения, т.к. их минеральный состав и рудоносность наименее всего зависят от химизма вмещающих пород. Для этого была использована диаграмма Вуда (Wood, 1992), на которой вертикальные колонки (рис. 1) соответствуют растворам с высокой (затененная) и низкой активностью  $F^-$ . Затененные колонки (b, d, b', d') отражают растворимость комплексов в растворах вне зоны их взаимодействия с карбонатными породами, тогда как левые колонки (a, c, a', c') характеризуют малофтористые растворы.

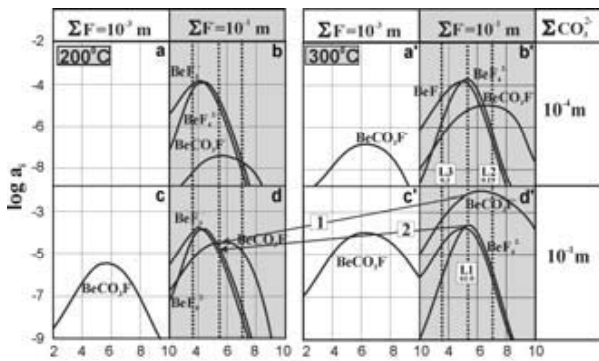
Руды XII зоны формировались в широком диапазоне (200–350°C), поэтому причиной рудоотложения могло быть охлаждение растворов. В высокофтористых растворах понижение  $T$  от 300 до 200°C (рис. 1) вызывает снижение растворимости F-карбонатных комплексов на 1.5–2 порядка независимо от pH растворов. Растворимость Be в высокофтористых растворах **L3**, обедненных  $CO_2$ , показана в секторах b и b'. В условиях повышенной кислотности растворов при температуре 300°C (b') растворимость фтор-карбонатных комплексов Be низка и при понижении  $T$  падает (стрелка 1). Растворимость фторокомплексов Be при  $T=300^\circ C$  невысока, но при понижении  $T$  (b) увеличивается в несколько раз (стрелка 2). Охлаждение кислых Be-носных растворов не способствует осаждению Be, что согласуется с отсутствием минералов Be в рудах выполнения XII зоны. Т. е. охлаждение кислых Be-носных растворов не вызывало осаждения Be из них.

Другая ситуация характерна для метасоматитов, формируемых в условиях порододоминирующего режима. Основная часть Be руд залегает в известняках, руды замещения XII зоны также содержат минералы Be именно на контакте с карбонатными породами, при замещении которых фторокомплексы Be разрушаются из-за связывания F с Ca, вызывая осаждение минералов Be. Поэтому даже в изотермических условиях, растворимость всех F-комплексов Be падает на 5 порядков, а F-карбонатных – на 2, что приводит к почти полному осаждению Be. Это и происходит как при диффузионно-метасоматическом, так и инфильтрационно-метасоматическом замещении известняков.

Таким образом, при порододо-минирующем режиме взаимодействия высокофтористых Be-носных растворов с известняками эффективность осаждения Be высока даже в

изотермических условиях. При понижении  $T$  отложение минералов Be в околожильных метасоматитах ослабевает независимо от pH растворов.

В сиенитах оторочки визуально не различаются. Из-за небольшого количества Са-



**Рис. 1.** Соотношение комплексных соединений Be в растворе, равновесном с фенакитом и кварцем при 200 и 300°C в зависимости от активности  $F^-$  и  $CO_3^{2-}$  (Wood, 1992). Пунктир – примерные значения pH растворов: левый – повышенной кислотности, средний – околонейтральных, правый – повышенной щелочности.  $\log a_i$  – логарифм (активности) комплекса, моль/кг раствора.

**Fig. 1.** The correlation of Be complex compounds in the solution equilibrated with phenakite and quartz at 200 and 300°C depending on the  $F^-$  and  $CO_3^{2-}$  activities (Wood, 1992). Dotted lines – approximate values of solutions pH: left - increased acidity, average - near-neutral, right - increased alkalinity.  $\log a_i$  – a logarithm (the activities) of the complex, mole/kg solution.

содержащих минералов в них, доля флюорита в продуктах их метасоматического замещения мала, а содержание F в других новообразованных минералах < 9 %. Из этого следует, что только небольшая часть диффундирующего в поровые растворы F поглощается минералами, не вызывая разрушения фторокомплексов Be и его ощутимого осаждения. В итоге активность F и комплексов Be в поровых растворах остается на том же уровне, что и в растворах, фильтрующихся по трещинам (рис. 2, b', b или d',d). Снижение T должно вызывать отложение минералов Be из поровых растворов, но из-за низкой пористости пород это вряд ли может привести к повышению содержания Be в зонах диффузионно- и инфильтрационно-метасоматического замещения. Видимо, поэтому метасоматиты по алюмосиликатным породам почти безрудны, хотя и образованы Be-носными растворами.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 03-05-64857), Минпромнауки РФ (НШ – 2284.2003.5), Президента РФ (грант № МК-4543.2007.5) и "Фонда содействия отечественной науке".*

#### Литература:

- Куприянова И.И., Шпанов Е.П., Ануфриева С.И. Бериллиевые руды России: минерально-сырьевая база, технологические и экологические проблемы. М: РИЦ ВИМС. 2005. 67 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.
- Ишков Ю.М., Рейф Ф.Г. Лазерно-спектральный анализ включений рудоносных флюидов в минералах. Новосибирск: Наука. 1990. 93 с.
- Brown P.E. FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data// Amer. Mineral. 1989. V. 74. P. 1390–1393.
- Reyf F.G. Direct evolution of W-rich brines from crystallizing melt within the Mariktikan granite pluton, west Transbaikalia // Mineral. Depos. 1997. V. 32. P. 475–490.
- 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.