Вып. 3

ГЕОЛОГИЯ

УДК 549.646

Н. И. Пономарева, В. В. Гордиенко, Н. С. Шурекова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ БЕРИЛЛА В МЕСТОРОЖДЕНИИ «БОЛЬШОЙ ЛАПОТЬ» (КОЛЬСКИЙ П-ОВ)

Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7/9

Приведены результаты исследования берилла из малоизученных пегматитов месторождения «Большой Лапоть» (Кольский п-ов) и оценка физико-химических параметров формирования бериллсодержащей ассоциации в одной из пегматитовых жил. *РТ* условия определены различными геотермобарометрами. Температура составляет 415–460 °C. Давление равно 0,8–2 кбар.

На основе расчетных методов химической термодинамики оценены активности ионов в минералообразующей среде, формирующей бериллсодержащую ассоциацию: $a_{\text{FeOH}} = 10^{-4.5}$, $a_{\text{H}_3\text{PO}_4} \le 10^{-4.4}$, $a_{\text{AlOH}} = 10^{-2.3}$, $a_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-4.8}$, $a_{\text{Na}^+} = 10^{-1}$, $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 10^{-2.8}$, $a_{\text{Be}^{2+}} = 10^{-3.5}$, $a_{\text{K}^+} = 10^{-3}$ при pH = 4,2. Библиогр. 27 назв. Ил. 7. Табл. 5.

Ключевые слова: берилл, гранитные пегматиты, геотермобарометры, флюидные включения, минеральные равновесия.

N. I Ponomareva., V. V. Gordienko, N. S. Shurekova

PHYSICOCHEMICAL CIRCUMSTANCES OF BERYL GENERATION IN "BOL'SHOY LAPOT» DEPOSIT (KOLA PENINSULA)

St. Petersburg State University, 7/9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian federation

Research results are delivered for beryl from pegmatite of little-studied Bol'shoy Lapot' deposit (Kola Peninsula), and physicochemical parameters of beryl containing association generation are estimated for one of pegmatite streaks. PT conditions are determined by different geothermobarometers. The temperature is 415–460°C, the pressure is 0,8–2,0 kbar.

Ion activities in mineral generating environment, which is forming the beryl containing association, are determined in terms of chemical thermodynamic calculation techniques: $a_{\text{FeOH}} = 10^{-4.5}$, $a_{\text{H}_3\text{PO}_4} \le 10^{-4.4}$, $a_{\text{AlOH}} = 10^{-2.3}$, $a_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-4.8}$, $a_{\text{Na}^+} = 10^{-1}$, $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 10^{-2.8}$, $a_{\text{Be}^{2+}} = 10^{-3.5}$, $a_{\text{K}^+} = 10^{-3}$ by pH = 4,2. Refs 27. Figss 7. Tables 5.

Keywords: beryl, granitic pegmatites, geothermobarometers, fluid inclusions, mineral equilibrium.

Месторождение «Большой Лапоть» находится на северо-западе Кольского полуострова в районе озера Большой Лапоть, в 20 км к юго-востоку от Мурманска по шоссейной дороге, ведущей в поселок Серебрянка.

Геологическая характеристика района подробно приведена в работах Е.С.Антонюка [1–3]. По его данным, месторождение приурочено к Кильдинско-Черногубской грабен-синклинали — к типичной шовной зоне, зажатой между двумя блоками нижнеархейского фундамента и сложенной породами зеленокаменного пояса. Сама же структура является северо-западным продолжением позднеархейского зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья, в котором сосредоточены крупные месторождения редкометалльных пегматитов.

Эффузивно-осадочные породы Кильдинско-Черногубской синклинальной зоны в районе Большелаптинского пегматитового поля окружены прерывистым кольцом небольших массивов плагиоклазовых и плагиомикроклиновых гранитов, которые многими исследователями рассматриваются как материнские интрузии по отношению к гранитным пегматитам района.

Согласно данным Е.С. Антонюка [2–3], на сравнительно хорошо обнаженной части Большелаптинского пегматитового поля, равной 16 км², зарегистрировано более 300 пегматитовых тел, которые располагаются преимущественно кустами, реже поодиночке и залегают в сланцеватых плагиоклазовых амфиболитах, амфиболо-биотитовых и меланократовых биотитовых и двуслюдяных гнейсах. По мере удаления от контактов с гранитами происходит последовательное увеличение размеров пегматитовых жил, но число их при этом сокращается.

Пегматитовые тела характеризуются довольно однообразным валовым составом, но, тем не менее, в них отмечается значительное количество минеральных агрегатов, различающихся по структурным признакам, местоположению в пегматитовой жиле, относительному времени и способу образования. Эти минеральные агрегаты, парагенезисы или комплексы, четко разделяются на две морфогенетические группы.

К первой группе парагенетических комплексов относятся кварцево-полевошпатовые и существенно полевошпатовые агрегаты средне-, крупно- и гигантозернистого сложения. Они чаще всего располагаются закономерно относительно контакта пегматитовых тел. Сюда входят: среднезернистый гранит-пегматит; средне-крупнозернистый гранит-пегматит порфировидной структуры; крупнозернистый плагио-микроклиновый агрегат пегматоидной структуры; крупнозернистый кварцево-микроклиновый агрегат графической структуры (письменный гранит); гигантозернистый кварцево-микроклиновый агрегат блоковой структуры (с обособлением кварцевых ядер). Все эти агрегаты — разновидности пегматитовых пород образовались в жилах до процесса альбитизации и по этому признаку условно могут быть названы «ранними».

К второй морфогенетической группе парагенетических ассоциаций относятся существенно альбитовые замещающие комплексы: пластинчатого альбита, мелкозернистого и сахаровидного альбита с мусковитом, турмалином, бериллом и апатитом. Для них характерна приуроченность к трещиноватым и ослабленным зонам. Эти альбитовые структурно-минеральные комплексы образуются путем метасоматического замещения ранее сформированных парагенезисов первой группы [1].

Е.С. Антонюком [3] в результате изучения внутреннего строения пегматитовых жил района и их минерального состава была предложена следующая типизация, основанная на количественном соотношении «ранних» минеральных агрегатов в пегматитовых телах:

1-й тип — жилы, представленные целиком гранит-пегматитом;

2-й тип — сложены приблизительно поровну гранит-пегматитом и агрегатами крупнокристаллического полевого шпата с редкими обособлениями кварца;

3-й тип — состоят на 80-90% из агрегатов крупнокристаллического полевого шпата пегматоидной структуры с обособлениями блокового кварца;

4-й тип — образованы приблизительно поровну гранит-пегматитом, полевошпатовыми агрегатами пегматоидной структуры и блоковыми агрегатами калиевого полевого шпата (КПШ) с обособлениями кварца;

5-й тип — жилы, в строении которых участвуют преимущественно кварцполевошпатовые агрегаты блоковой структуры, при этом на КПШ приходится до 60–70% объема. Большинство из пегматитовых жил этого типа — крупные пологопадающие тела, простирающиеся на 400–1000 и более метров при мощности до 60–80 м.



Рис. 1. Зарисовка приконтактовой зоны пегматитовой жилы № 7 с вмещающими породами (выполнена В. В. Гордиенко):

 кристаллы КПШ; 2 — блоковый кварц; 3 — кварц-калиевополевошпатовый пегматит графической структуры; 4 — мелкозернистый мусковит — турмалин-альбитовый агрегат; 5 — пегматит, обогащенный турмалином; 6 — порфировидный гранит-пегматит; 7 — место взятия соответствующего образца.



Рис. 2. Зарисовка центральной зоны пегматитовой жилы № 7 (выполнена В. В. Гордиенко):

кристаллы КПШ; 2 — блоковый кварц; 3 — кварц — мусковитовый агрегат; 4 — кристаллы берилла; 5 — кристаллы турмалина; 6 — место взятия соответствующего образца.

Изученная пегматитовая жила № 7 относится к 5-му типу жил, сложенных блоковым КПШ и кварцем при резко подчиненном развитии других «ранних» минеральных агрегатов.

Вдоль контакта с вмещающими породами в пегматитовой жиле (рис. 1) прослеживается маломощная (0,5–3 м) и не выдержанная по простиранию краевая зона, образованная порфировидным гранит-пегматитом и кварц-полевошпатовыми агрегатами графической структуры. Мощность её в лежачем боку значительно больше, чем в висячем. Эта зона рассечена прожилками кварцево-мусковитового агрегата, содержащего большое количество турмалина и несколько меньше граната. На некотором удалении от контактов прослеживается гигантозернистый агрегат КПШ с гнездами кварца до 2–3 м в поперечнике (рис. 2), который занимает почти весь объем пегматитового тела. В жиле № 7 наблюдается широкое разно-



Рис. 3. Зарисовка центральной зоны пегматитовой жилы № 7, сложенной турмалин — альбитовыми замещающими комплексами с бериллом (выполнена В. В. Гордиенко):

 кристаллы КПШ; 2 — блоковый кварц; 3 — мелкозернистый турмалин-альбитовый комплекс с гранатом и бериллом; 4 — кварцмусковитовый агрегат; 5 — кристаллы турмалина; 6 — место взятия соответствующего образца.

образие альбитовых замещающих комплексов: мелкопластинчатый, сахаровидный, реже — крупнопластинчатый клевеландитовый, к которым приурочены турмалин, гранат, берилл, апатит (рис. 3).

Краткая характеристика минералов, ассоциирующих с бериллом

Главные породообразующие минералы представлены КПШ, кислым плагиоклазом (альбитом) и кварцем. Второстепенные по распространению минералы: турмалин-шерл, берилл, гранат (спессартин) и апатит. Они приурочены к альбитовому агрегату, рассекающему ранее образованный кварц-полевошпатовый пегматит. Присутствуют также золотисто-зеленый мусковит, циркон и магнетит.

Калиевый полевой шпат наблюдается в кварц-полевошпатовом пегматите графической структуры (КПШ I) и в агрегате блоковой структуры, где он представлен пегматоидными выделениями от 2–3 см до 1,5 м в центральной части жилы (КПШ II).

По содержанию щелочных элементов КПШ I и КПШ II несколько различаются. КПШ I характеризуется более высоким содержанием Na₂O и заметно меньшим — Li₂O (соответственно для КПШ I (средние значения в масс %): Na₂O — 2,21 и Li₂O — 0,0051, а для КПШ II (средние значения в масс %): Na₂O — 1,73 и Li₂O — 0,0094). Тенденция к накоплению цезия намечается в более поздней генерации калиевого полевого шпата. По содержанию рубидия они практически не различаются. Определение щелочных элементов в минералах выполнено в СПбГУ (аналитик А. Н. Ильина).

Плагиоклаз представлен таблитчатым или сахаровидным агрегатом белого цвета, совместно с турмалином, гранатом и мусковитом, рассекающим не только блоки микроклина, но и довольно часто кварцевое ядро жилы. Основность плагиоклаза была определена иммерсионным методом и соответствует альбиту — № 0–5. Эти данные подтверждаются и результатами химического анализа. Содержание анортитового минала, по расчётам, не превышает 3,2%.

Мусковит в жиле № 7 совместно с альбитом и турмалином образует жилообразные выделения, рассекающие блоки микроклина и кварца. Нередко наблюдаются гнездовые скопления таблитчатых кристаллов мусковита зеленовато-желтого и золотистого цвета. Размер отдельных кристаллов мусковита не превышает 2–3 см.

Состав мусковита, по данным химического анализа, выполненного в СПбГУ (аналитик В. В. Семенова), следующий (в масс. %): SiO₂ — 46,58, TiO₂ — 0,09, $Al_2O_3 - 36,36$, FeO — 2,55, MnO — 0,02, MgO — 0,107.

Щелочные элементы в мусковитах из пегматитовой жилы месторождения «Большой Лапоть» варьируют в следующих интервалах (в масс. %): K_2O — от 9,87 до 10,28, Na_2O — от 0,47 до 0,50, Li_2O — от 0,05 до 0,12, Cs_2O — от 0,0075 до 0,023, Rb_2O — от 0,12 до 0,20.

Турмалин в пегматитовой жиле № 7 является характерным второстепенным минералом. Совместно с альбитом он в виде жилообразных выделений рассекает блоки микроклина и кварца. Кроме того, турмалин образует гнездообразные скопления небольших кристаллов в ассоциации с бериллом и апатитом. По составу турмалин соответствует шерлу. Содержание тёмноцветных компонентов, по данным микрозондового анализа, варьирует (в масс.%): FeO 14,96 — 15,45; MnO — 0,48 — 0,51; MgO — 0,35 — 0,40. Все микрозондовые исследования минералов проводились Ю. Л. Крецером (лаборатория ЗАО «Механобр-Аналит») на микроскопе «Camscan-4».

Гранат в изученных пегматитах встречается в виде идиоморфных кристаллов красновато-коричневого цвета размером до 0,3 см и может быть отнесён к акцессорным минералам. По составу он является спессартином, содержащим (в масс. %): FeO 15,89 — 14,82; MnO — 26,9 — 28,07; MgO — 0,14–0,55 *Апатит* в пегматитовой жиле № 7 широко распространён. Он образует в альбите, калиевом полевом шпате и берилле голубовато- и тёмно-зелёные кристаллы размером до 0,5–1 см.

По данным микрозондового анализа, в нём присутствуют компоненты в следующих количествах (в масс %): FeO — 0,27 — 0,15; MnO — 3,96 — 2,07; SrO — 0,24–0,36; Ce₂O₃ — 0,24–0,19; Cl — 0,02–0,11.

Циркон относится к акцессорным минералам пегматитовой жилы № 7. Он встречается в альбит-турмалиновом агрегате в виде хорошо образованных кристаллов размером до 2–3 мм. По данным микрозондового анализа, в нём содержатся следующие примеси (в масс. %): HfO₂ (5,8); FeO (0,35–0,7); MnO (0,16 до 1,12); ThO₂ (0,06–0,38).

Исследования берилла из пегматитовой жилы № 7

Берилл по распространённости в пегматитовой жиле № 7 месторождения «Большой Лапоть» может быть отнесён к второстепенным минералам. Он встречается в виде желтоватых полупрозрачных кристаллов размером 1,5–5 см в кварцальбитовом агрегате совместно с турмалином, гранатом и апатитом.

По данным микрозондового анализа, в берилле из пегматитовой жилы № 7 содержится Na₂O в количестве 1,47–1,95 % и FeO — 0,30–0,33%. Результаты анализов представлены в табл. 1.

Поскольку Е.С.Антонюком [1–3] показано, что жилы месторождения «Большой Лапоть» приурочены к пегматитовому полю, которое является продолжением пегматитового поля Колмозеро-Воронья, нам представляется интересным сравнить характеристики берилла из этих месторождений. Поэтому в таблице 1 приведены, в частности, данные о содержании натрия и железа в бериллах из пегматитов

TC	Содержание компонентов (в масс. %)				
Компоненты	1	2 3		4	
SiO ₂	65,80	59,35	63,30	63,50	
Al ₂ O ₃	17,39	16,00	17,97	17,48	
Fe ₂ O ₃	0	0	0,21	0,51	
FeO	0,33	0,30	0,26	0,28	
MnO	0	0	сл	сл	
MgO	0	0	0,02	0,14	
CaO	0	0	0,25	0,25	
K ₂ O	0	0	сл	сл	
Na ₂ O	1,95	1,47	1,61	1,68	
BeO	Не опр	Не опр	12,37	12,27	
Сумма	85,47	77,12	95,99	96,11	

Примечание. 1 и 2 — результат микрозондового анализа, авторские данные; 3 и 4 — данные В.В.Гордиенко [4]: 3 — полупрозрачный желтовато-зелёный берилл III; 4 — полупрозрачный желтовато-зелёный берилл II. Колмозёрского месторождения [4]. Следует отметить, что по количеству натрия бериллы из сравниваемых месторождений не различаются. Количество суммарного железа в бериллах Колмозера несколько превышает содержание этого элемента в бериллах «Большого Лаптя». Содержание щелочных элементов в последних соответствуют (в масс.%): Na₂O — от 0,76 до 1,75, Li₂O — 0,25 до 0,85, Rb₂O — от 0,013 до 0,2, Cs₂O — от 0,083 до 0,63.

Как известно, А.А.Беус выделил несколько типов бериллов, отличающихся содержанием щелочных элементов (R₂O) [5]: 1) бесщелочные бериллы с полным

	Содержание компонентов (в масс. %)					
Месторождение	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	$\Sigma(Na_2O+Li_2O)$	Rb ₂ O	Cs ₂ O
Большой Лапоть,						
Кольский п-ов						
(среднее)	1,41±0,29	0,20±0,08	0,63±0,07	1,84±0,25	0,060±0,020	0,230±0,060
Редкометалльные						
пегматиты,						
Колмозеро*						
Берилл II	1,68	0,23	0,65	2,33	0,035	0,295
(среднее)						
Берилл III (среднее)	1,58	0,29	0,68	2,26	0,036	0,350
Калба, В. Казахстан	0,98	0,27	0,251	1,23	0,0106	0,142
Забайкалье,						
Дурулгуй**	0,52	0,25	0,123	0,643	0,003	0,032
Завитинское						
Гранит-пегматиты	0,3	0,14	0,12	0,42	0,003	0,032
Альбитовые		0,2	0,45	1,53	0,014	0,063
пегматиты	1,08					
Сподуменовые						
пегматиты	1,02	0,1	0,62	1,64	0,021	0,34
Редкометалльно-						
слюдоносные						
пегматиты Слюдяной						
Бор, Карелия	0,95	0,12	1	1,95	0,032	0,265
Мамский						
пегматитовый пояс,						
(В.Сибирь) ***	0,92	0,35	0,110	1,03	0,0078	0,108
Слюдоносные						
пегматиты						
Мамский						
пегматитовый пояс	1,48	0,52	0,183	1,663	0,0072	0,229
(В.Сибирь) ***						
М-ние «Максимиха»						
(Мама, В. Сибирь)	0,67	0,06	0,13	0,79	0,0024	0,059

Таблица 2. Содержание щелочных элементов в бериллах

Примечание. Анализы исследованных бериллов выполнены в СПбГУ аналитиком А.Н Ильиной.

* Результаты анализа берилла по Колмозеру (данные В.В.Гордиенко): берилл II — полупрозрачный желтовато-зелёный; берилл III — полупрозрачный желтовато-зелёный [4]; ** [8]; *** [9]. отсутствием или с очень низким содержанием щелочей (в масс. %:) — $R_2O < 0,5$; 2) натровые бериллы, с содержанием Na_2O около 0,5; 3) натрово-литиевые бериллы, где Na_2O и Li_2O составляют в сумме более 1; 4) сильнощелочные (или цезиевые) бериллы, в которых сумма Cs_2O и Rb_2O более 2–3 масс. %.

В бериллах из пегматитов месторождения «Большой Лапоть» сумма натрия и лития превышает 1% и варьирует от 1,01 до 2,48% (табл. 2), поэтому они могут быть отнесены к третьему типу — натрово-литиевому. В этой же таблице приведены данные для бериллов из разных формационных типов пегматитов [6]. Так, в бериллах слюдоносных пегматитов (м-ние Максимиха, Восточная Сибирь) $\Sigma(Na_2O + Li_2O)$ равна 0,79%, в редкометалльно-слюдоносных (Слюдяной Бор, Карелия) $\Sigma(Na_2O + Li_2O) = 1,95$, в редкометалльных пегматитах Калбы (Восточный Казахстан) — $\Sigma(Na_2O + Li_2O) = 1,23$. Исследованные бериллы сопоставимы с бериллами Колмозерского месторождения, в которых $\Sigma(Na_2O + Li_2O) = 2,23-2,33$. Следует отметить, что бериллы из жилы № 7 характеризуются в среднем несколько более высокими значениями $Na_2O + Li_2O + Cs_2O$ по сравнению с бериллами Колмозера.

По результатам рентгеноструктурного анализа, параметр элементарной ячейки *с*₀ исследованных бериллов несколько выше *с*₀ бериллов Колмозерского месторождения (табл. 3, рис. 4).

Месторождение,	Параметры я	Na ₂ O+Li ₂ O+Cs ₂ O			
№ образцов	a_0	c_0	$c_0: a_0$	(в масс. %)	
Большой Лапоть, Кольский п-ов:					
1	9,217±0,001	9,220±0,001	1,000	3,355	
2	9,220±0,001	9,218±0,001	1,000	2,70	
Редкометалльные пегматиты					
Колмозеро (Кольский п-ов) *:					
3 (берилл II)	9,211±0,002	9,209±0,001	1,000	2,89	
4 (берилл III)	9,214±0,001	9,213±0,001	1,000	2,94	
5 (берилл III в ассоциации					
с мусковитом)	9,216±0,003	9,210±0,001	0,999	2,83	
Калба,					
В. Казахстан,					
6	9,216±0,001	9,216±0,001	1,000	1,65	
Редкометалльно-слюдоносные пегматиты					
Слюдяной Бор, Карелия,					
7	9,220±0,001	9,227±0,001	1,001	4,75	
Слюдоносные пегматиты					
Максимиха, Мама, В. Сибирь,					
8	9,219±0,001	$9,199 \pm 0,001$	0,998	0,92	

Таблица 3. Результаты рентгеноструктурного анализа бериллов

П р и м е ч а н и е. Исследования выполнены в СПбГУ под руководством В.Б. Трофимова. Условия съемки: дифрактометр ДРОН-2, скорость вращения гониометра 2 град/мин; внутренний эталон — кремний, излучение Со.

*По Колмозеру — данные В.В.Гордиенко [4].



Рис. 4. Зависимость параметра с элементарной ячейки берилла от суммы содержания в нём оксидов щелочных элементов

Точки соответствуют образцам бериллов в табл. 2: 1, 2 — жила № 7 месторождения Большой Лапоть; 3, 4, 5 — Колмозеро (Кольский п-ов); 6 — Калба (Восточный Казахстан); 7 — Слюдяной Бор (Карелия); 8 — месторождение Максимиха (Восточная Сибирь).

Показатели преломления исследуемого берилла варьируют незначительно (Np'=1,578-1589, Ng'=1,585-1,597) и соответствуют цезий-содержащим бериллам [8].

Таким образом, поскольку сумма натрия и лития в бериллах из пегматитов месторождения «Большой Лапоть» превышает 1% и варьирует от 1,01 до 2,48%, они относятся к третьему типу — натрово-литиевому. По содержанию щелочных компонентов они значительно отличаются от бериллов слюдоносных пегматитов (м-ние Максимиха, В.Сибирь — $\Sigma(Na_2O+Li_2O)=0,79)$, редкометалльно-слюдоносных (Слюдяной Бор, Карелия — $\Sigma(Na_2O+Li_2O)=1,95)$, редкометалльных пегматитов



Рис. 5. Включения в берилле: *а* — газово-жидкие, *б* — многофазные включения. Размер включения 0,05–0,07 мм

Калбы (Вост. Казахстан — $\Sigma(Na_2O+Li_2O)=1,23$) и сопоставимы с бериллами Колмозерского месторождения, в которых $\Sigma(Na_2O+Li_2O)=2,23-2,33$. По соотношению параметров элементарной ячейки ($c_0: a_0$) они также соответствуют натрово-литиевым типу бериллов. Следует отметить, что и по содержанию цезия берилл из жилы № 7 близок к бериллам Колмозера.

Микроскопические исследования берилла позволили установить в нём различные минеральные включения, представленные апатитом, цирконом, мусковитом и гематитом в виде иголочек, очень похожих на аналогичные включения в берилле из редкометальных пегматитов Индии [10].

Кроме того, в берилле присутствуют многочисленные мелкие флюидные включения размером до 0,07 мм. Среди них преобладают газово-жидкие (рис. 5, *a*), реже встречаются многофазовые, содержащие несколько двупреломляющих твердых фаз, определенных как карбонаты (соотношение фаз: жидкость (ж): газ (г): твердая фаза (тв.) –75:20:5) (рис. 5, δ). Газовая фаза состоит из CO₂ с низкой плотностью [11].

Физико-химические параметры формирования бериллсодержащей ассоциации

Р-Т-параметры образования берилла. Оценка температуры и давления формирования бериллсодержащей ассоциации была выполнена по различным геохимическим геотермобарометрам [12]: двуполевошпатовому [13–15], мусковитовому [16], мусковит-полевошпатовому [16–18], а также по гранат-турмалиновому [19]. Кроме того, наличие в берилле большого количества флюидных включений позволило использовать метод их гомогенизации.

Температура равновесного сосуществования граната и турмалина равна 415°. Она определена по геотермометру, предложенному Н.В.Владыкиным [19] и основанному на зависимости от температуры коэффициента распределения железа между этими минералами, который рассчитывается как отношение суммарного железа к сумме железа и марганца.

Средние температуры, определённые по двуполевошпатовым геотермометрам [13–15], приведены в табл. 4, и соответствуют для КПШ I 490°С, а для КПШ II — 450°С. Температура равновесного сосуществования КПШ II и мусковита соответствует 425°С, давление — 2 кбар [17, 18]. Для оценки давления использована диаграмма, построенная по данным Дж. Стормера [12, 20], характеризующая зависимость коэффициента распределения натрия (K_D^{Na}) между полевыми шпатами от температуры и давления. Согласно ей давление равно ~1–2 кбар, поскольку в области низких значений K_D^{Na} кривые, соответствующие 1 и 2 кбар, практически совпадают. Поэтому давление, соответствующее условиям образования бериллсодержащей ассоциации, лежит в интервале 1–2 кбар.

Исследование флюидных включений в берилле позволило оценить среднюю температуру их гомогенизации. С поправкой на давление она составляет 460 °C.

P-*T*-условия, при которых формировалась берилл — турмалин — гранатовая ассоциация, определённые на основе различных геотермобарометров: температура — 415–460 °C и давление 1–2 кбар.

Таблица 4. Значения температуры формирования минеральных ассоциаций, определённые различными методами

Marianowa	T, °C				
минералы, использованные для оценки температуры	По разным двуполевошпатовым геотермометрам				
	по Т. Барту [13]	по И. Д. Рябчикову [14]	по В. В. Гордиенко [15]		
КПШ І–Пл	480	510	490		
	$T_{\rm cpeg.} = 490 \pm 10$				
	420	490	450		
KIIIII II-II/I	$T_{ m cpeg.}$ = 450 ± 20				
	По мусковит-полевошпатовому геотермометру				
Му –Пл 5	по Н.В.Котову и соавт. [16] П		А.С.Таланцеву [17, 18]		
	450	420			
	$T_{\rm cpeq.} = 410 \pm 20$				
КПШ II-Му	425				
	По гранат-турмалиновому [19]				
Гр–Тур	415				
	Т гомогенизации включений				
Берилл	460 (с поправкой на давление)				

Анализ минеральных равновесий. Для оценки физико-химических условий формирования берилла использован расчётный метод химической термодинамики [21–23]. Термодинамические константы веществ, участвующих в реакциях, взяты из справочников [23, 24] либо рассчитаны по существующим методам [22, 23, 25]. При составлении уравнений реакций были сделаны допущения, обоснованные ранее [26, 27]: все сильные основания, а также ионы магния участвуют в реакциях в виде простых ионов; железо присутствует в виде иона FeOH⁺, борная кислота — как H₃BO₃, HF — в виде растворённой газовой фазы с фугитивностью, равной 0,1 бар.

На основе расчётов равновесий реакций, приведенных в табл. 5, оценены физико-химические условия существования бериллсодержащей ассоциации для температуры 400 °C.

Как видно из диаграммы (рис. 6, *a*), построенной в координатах lg*a*_{FeOH} — pH, при активности фосфорной кислоты, равной — $a_{\rm H3PO4} = 10^{-4,4}$, и активностях остальных ионов: $a_{\rm Fe,\ Mn^{2+}} = 10^{-4,5}$, $a_{\rm Ca^{2+}} = 10^{-4,8}$, $a_{\rm Na^+} = 10^{-1}$, $a_{\rm H_4SiO_4} = 10^{-2,8}$, $a_{\rm Be^{2+}} = 10^{-3,5}$, $a_{\rm K^+} = 10^{-3}$, $a_{\rm AlOH_2^+} = 10^{-2,3}$ поле устойчивости берилла представляет собой очень узкую область в интервале значений pH от 4,1 до 4,3. Оно увеличивается с уменьшением активности железа. Незначительное уменьшение активности фосфорной кислоты (до $a_{\rm H3PO4} = 10^{-4,5}$ и далее 10^{-5}) приводит к заметному увеличению поля устойчивости берилла (рис. 6, *б* и *в*). Линия равновесия апатит-берилл сдвигается в сторону повышения pH, отвечающих в щелочной среде значениям pH > 4,3.

Поле устойчивости апатита со стороны более кислых сред ограничено линией равновесия апатит — гранат. Гранат существует в интервале значений pH от 4,1 до 4,3 при $\lg_{FeOH} = -4,5$, и с увеличением активности железа оно существенно

Таблица 5. Уравнения реакций, характерных для пегматитов месторождения «Большой Лапоть»

П р и м е ч а н и е. КПШ — калиевый полевой шпат, Аб — альбит,. Тур — турмалин, Бер — берилл, Гр — гранат, Ап — апатит.



Рис. 6. Соотношение полей устойчивости турмалина, граната, апатита и берилла при T = 400 °C и разной активности фосфорной кислоты $a - a_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-4,4}$, $6 - a_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-4,5}$, $b - a_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{-5}$

расширяется. С понижением pH среды устойчивым становится турмалин (при pH < 4,1). Точка равновесия турмалин-гранат-апатит-берилл отвечает pH = 4,2, $\lg_{a_{H_2PO_4}} = -4,4$ и $\lg_{FeOH^+} = -4,5$.

На диаграмме в координатах lga_{FeOH} — pH — $a_{H_4SiO_4}$ (рис. 7) показано одновременное влияние активностей железа, фосфорной кислоты и pH на соотношение областей устойчивости турмалина, апатита, берилла и граната.



Рис. 7. Влияние изменения активностей железа, фосфорной кислоты и pH на соотношение областей устойчивости турмалина, апатита, берилла и граната при T = 400 °C и следующих активностях ионов: $a_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-4,5}$, $a_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-4,8}$, $a_{\text{Na}^+} = 10^{-1}$, $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 10^{-2,8}$, $a_{\text{Be}^{2+}} = 10^{-3,5}$, $a_{\text{K}^+} = 10^{-3}$, $a_{\text{AlOH}^{2+}} = 10^{-2,3}$

Таким образом, растворы, участвующие в формировании берилла в пегматитах, были слабокислыми, величина рН варьировала в интервале 4–4,2 при следующих активностях ионов: $a_{\rm Fe,\,Mn^{2+}}=10^{-4,5}$, $a_{\rm Ca^{2+}}=10^{-4,8}$, $a_{\rm Na^+}=10^{-1}$, $a_{\rm H_4SiO_4}=10^{-2,8}$, $a_{\rm Be^{2+}}=10^{-3,5}$, $a_{\rm K^+}=10^{-3}$, $a_{\rm H_3PO_4}\leq 10^{-4,4}\,a_{\rm AlOH^{2+}}=10^{-2,3}$.

Выводы

В результате проведенных исследований по жиле № 7 месторождения «Большой Лапоть» были детально изучены минералы, сопутствующие бериллу и слагающие альбитовые замещающие комплексы, образующиеся путем метасоматического замещения ранее сформированных кварц-полевошпатовых парагенезисов.

Изученный берилл относится к натрово-литиевому типу (к третьему), поскольку сумма натрия и лития в них превышает 1% и достигает 2,48%. По содержанию щелочных компонентов минерал из пегматитов «Большого Лаптя» существенно отличается от бериллов слюдоносных пегматитов (м-ние Максимиха, В. Сибирь) — $\Sigma(Na_2O+Li_2O)=0,79$, редкометалльно-слюдоносных (Слюдяной Бор, Карелия — $\Sigma(Na_2O+Li_2O)=1,95$; Мамского пегматитового пояса — $\Sigma(Na_2O+Li_2O)=1,03$), редкометалльных пегматитов Калбы (В. Казахстан — $\Sigma(Na_2O+Li_2O)=1,23$); Забайкалья (Завитинское: альбитовые пегматиты — $\Sigma(Na_2O+Li_2O)=1,53$ и сподуменовые пегматиты — $\Sigma(Na_2O+Li_2O)=1,64$) и сопоставим с бериллом Колмозерского месторождения, в котором $\Sigma(Na_2O+Li_2O)=2,23-2,33$. По содержанию рубидия и цезия он также наиболее близок к бериллу Колмозера.

Применение различных геотермобарометров, а также исследование флюидных включений в берилле позволило оценить температуру и давление формирования бериллсодержащей ассоциации: T = 415-460 °C, P = 1-2 кбар, что согласуется с результатами исследования ставролита в редкометальных пегматитах Колмозера, позволивших оценить давление в них: $P \sim 1,8-1,4$ кбар [28, 29].

На основе расчетных методов химической термодинамики оценены активности ионов в минералообразующей среде, формирующей бериллсодержащую ассоциацию: $a_{\text{FeOH}} = 10^{-4,5}$, $a_{\text{H}_3\text{PO}_4} \le 10^{-4,4}$, $a_{\text{AlOH}} = 10^{-2,3}$, $a_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-4,8}$, $a_{\text{Na}^+} = 10^{-1}$, $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 10^{-2,8}$, $a_{\text{Be}^{2+}} = 10^{-3,5}$, $a_{\text{K}^+} = 10^{-3}$ при pH = 4,2.

Литература

1. Антонюк Е. С. Структурно-минеральные комплексы гранитных пегматитовых жил // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Изд-во Кольск. фил. АН СССР, Апатиты. 1962. Вып. 3. С. 134–142.

2. Антонюк Е.С. Некоторые особенности пространственного распределения типов пегматитовых жил в одном из пегматитовых полей С-З части Кольского полуострова // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Изд-во Кольск. фил. АН СССР, Апатиты. 1968. Вып. 6. С. 153–161.

3. Антонюк Е. С. Геология и геохимия гранитных пегматитов района озера Большой Лапоть. Л.: Недра. 1976. 237 с.

4. Гордиенко В. В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л.: Недра, 1970. 238 с.

5. Беус А.А. О зависимости между содержанием лития, натрия и цезия в щелочных бериллах // Геохимия. 1959. № 8. С. 555–571.

6. Гордиенко В. В. Гранитные пегматиты. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996. 271 с.

7. Фекличев В. Г. Берилл. М.: Наука, 1964. 160 с. 183 с.

8. Гранитные пегматиты / под ред. Б. М. Шмакина. Т. 2. Редкометалльные пегматиты. Новосибирск, 1997. 282 с.

9. Гранитные пегматиты / под ред. В. Н. Собаченко, Б. М. Шмакина. Т. 1. Слюдоносные пегматиты. Новосибирск, 1990. 232 с.

10. Win W.L. Large cat's-eye beryl from India/Gem & Gemology, 2009. Vol. 45, N 4. P. 297-298.

11. Типоморфные особенности включений в берилле / Пономарева Н. И., Елфимова Е. В., Мейксина Ю. Л., Мельникова Н. Г. и др. // Вопросы геохимии и типоморфизм минералов. 2008. № 6. С. 154–162.

12. Пономарева Н. И. Оценка Р-Т-параметров процессов минералообразования на основе геотермобарометров: методическое пособие. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2014. 40 с.

13. Барт Т. Ф. Измерения палеотемператур гранитных пород. М.: Наука, 1962. 19 с.

14. *Рябчиков И. Д.* Усовершенствование полевошпатового геологического термометра Барта // Минералогическая термометрия и барометрия / под. ред. В. И. Смирнова, Н. П. Ермакова, Ю. А. Долгова и др. М.: Наука, 1965. С. 49–60.

15. Слюдоносные пегматиты Северной Карелии (геология, минералогия, геохимия и генезис) / под ред.В. В. Гордиенко и В. А. Леоновой. Л.: Недра, 1976. 367 с.

16. Котов Н. В., Милькевич Р. И., Турченко С. И. Палеотермометрия мусковитсодержащих метаморфических пород по данным рентгеновского и химического изучения мусковитов // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184. № 5. С. 1180–1182.

17. *Таланцев А. С.* Плагиоклаз-мусковитовый геологический термометр. ДАН СССР. 1971. Т. 196. № 5. С. 1123–1195.

18. Таланцев А.С. Геотермобарометрия по парагенетической ассоциации калишпат + мусковит + альбит // Ежегодник Уральского научного центра АН СССР. Свердловск, 1971. С. 125–127.

19. Владыкин Н.В. Минералого-геохимические особенности редкометалльных гранитоидов Монголии. Новосибирск, 1983. 200 с.

20. Stormer J.C. A Practical two-feldspar Geothermometer. Amer. Miner. 1975. Vol.60, N 7-8. P. 667-674.

21. Булах А. Г., Кривовичев В. Г. Расчет минеральных равновесий. Л., 1985. 183 с.

22. Говоров И. Н. Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогия гидротермальных месторождений. М., 1977. 239 с

23. Наумов Г.Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 210 с.

24. *Robie R. A., Hemingway B. S.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and Bar (10⁵ Pascals) Pressure and at Higher Temperatures // Geol. Surv. Bull. Washington, 1995. 462 p.

25. Ермолаев М. М. Вычисление значений свободных энергий некоторых гипергенных минералов на основе предположения о стационарности химических потенциалов и концентраций главных элементов в водах Мирового океана // Миграция химических элементов при процессах выветривания (по экспериментальным данным). М.: Наука, 1966. С. 13–65.

26. Пономарева Н.И., Гордиенко В.В. Физико-химические условия образования лепидолита // Зап. Всесоюз. минер. общ-ва. 1991. Ч. 120, вып. 5. С. 31–39.

27. Пономарева Н.И., Кривовичев В.Г. Минеральные равновесия в гранитных пегматитах на постмагматическом этапе. СПб., 2004. 142 с.

28. Гордиенко В.В., Пономарева Н.И., Крецер Ю.Л. О ставролите и сопутствующих минералах из редкометальных гранитных пегматитов // Зап. Российского минер. общ-ва. 2011. Ч. 140, вып. 4. С. 92–106.

29. Gordienko V. V., Ponomareva N. I., Kretser Yu. L. Staurolite and associated minerals from rare-metal granite pegmatites // Geology of Ore Deposits. 2012. Vol. 54, N 8. P.676–687.

References

1. Antonyuk E. S. [Structural-mineral associations of granite pegmatite lodes]. *Materialy po mineralogii Kol'skogo poluostrova [Kola peninsula mineralogy data*]. Kola Branch of the USSR AS press. Apatity, 1968, issue 3, pp. 134–142. (In Russian)

2. Antonyuk E. S [Some peculiarities of pegmatite load types spatial distribution in one of pegmatite fields of C-3 Kola peninsula part]. *Materialy po mineralogii Kol'skogo poluostrova* [Kola peninsula mineralogy data]. Kola Branch of the USSR AS press. Apatity, 1968, issue 6, pp. 153–161. (In Russian)

3. Antonyuk E.S. Geologiia i geokhimiia granitnykh pegmatitov raiona ozera Bol'shoi lapot' [Granite pegmatites geology and geochemistry of Bol'shoy Lapot' lake area]. Leningrad, Nedra Publ., 1976. 237 p. (In Russian)

4. Gordienko V. V. Mineralogiia, geokhimiia i genezis spodumenovykh pegmatitov [Spodumene pegmatites mineralogy, geochemistry, and genesis]. Leningrad, Nedra Publ., 1970. 238 p. (In Russian)

5. Beus A. A. O zavisimosti mezhdu soderzhaniem litiia, natriia i tseziia v shchelochnykh berillakh [About dependence of lithium, sodium, and cesium contents in alkaline beryl]. *Geokhimiia* [*Geochemistry*], 1959, no. 8, pp. 555–571. (In Russian)

6. Gordienko V.V. *Granitnye pegmatity* [*Granite pegmatites*]. St. Petersburg, St.-Petersburg University Press, 1996, 271 p. (In Russian)

7. Feklichev V. G. Berill [Beryl]. Moscow, Nauka Publ., 1964, 160 p. 183 p. (In Russian)

8. *Granitnye pegmatity* [*Granite pegmatites*]. Ed. by B. M. Shmakin. Vol. 2. Redkometall'nye pegmatity [Rare-metal pegmatites]. Novosibirsk, 1997. 282 p. (In Russian)

9. *Granitnye pegmatity* [*Granite pegmatites*]. Ed. by V.N.Sobachenko, B.M.Shmakina. Vol.1. Sliudonosnye pegmatity [Mica-bearing pegmatites]. Novosibirsk, 1990. 232 p. (In Russian)

10. Win W. L. Large cat's-eye beryl from India. Gem & Gemology, 2009, vol. 45, no. 4, pp. 297–298.

11. Ponomareva N. I., Elfimova E. V., Meiksina Yu. L., Mel'nikova N. G., Mikhailova A. V., Shevtsova E. V. Tipomorfnye osobennosti vkliuchenii v berille [Typomorphic peculiarities of beryl inclusions]. *Voprosy geokhimii i tipomorfizm mineralov* [*Geochemistry matters and typomorphism of minerals*], 2008, no. 6, pp. 154–162. (In Russian)

12. Ponomareva N.I. Otsenka P-T-parametrov protsessov mineraloobrazovaniia na osnove geotermobarometrov [Estimation P-T-parameters mineral formation on the basis of geothermobarometers]. *Metodicheskoe posobie [Methodical manual*]. St. Petersburg, St.-Petersburg University Press, 2014. 40 p. (In Russian)

13. Bart T. F. Izmereniia paleotemperatur granitnykh porod [Granite rocks paleotemperature measurement]. Moscow, Nauka Publ., 1962. 19 p. (In Russian)

14. Ryabchikov I.D. Usovershenstvovanie polevoshpatovogo geologicheskogo termometra Barta [Development of feldspar geological Bart's thermometer]. *Mineralogicheskaia termometriia i barometriia* [*Mineralogical thermometry and barometry*]. Ed. by V.I.Smirnov, N.P.Ermakov, Yu.A.Dolgov and oth. Moskow, Nauka Publ., 1965, pp. 49–60. (In Russian)

15. Sliudonosnye pegmatity Severnoi Karelii (geologiia, mineralogiia, geokhimiia i genezis) [North Karelia mica-bearing pegmatites (geology, mineralogy, geochemistry, and genesis)]. Ed. by V.V.Gordienko and V.A. Leonova. Leningrad, Nedra Publ., 1976. 367 p. (In Russian)

16. Kotov N. V., Mil'kevich R. I., Turchenko S. I. Paleotermometriia muskovitsoderzhashchikh metamorficheskikh porod po dannym rentgenovskogo i khimicheskogo izucheniia muskovitov [Paleothermometry of muscovite-containing metamorphic rocks by x-ray and chemical study of muscovites]. *Dokl. AN SSSR* [*Reports of USSR AS*], 1969, vol. 184, no. 5, pp. 1180–1182. (In Russian)

17. Talantsev A. S. Plagioklaz-muskovitovyi geologicheskii termometr [Plagioclase-muscovite geological thermometer]. DAN SSSR [Reports of USSR AS], 1971a, vol. 196, no. 5, pp. 1193–1195. (In Russian)

18. Talantsev A. S. Geotermobarometriia po parageneticheskoi assotsiatsii kalishpat + muskovit + al'bit [Geothermobarometery by paragenic association microcline + muscovite + albite]. *Ezhegodnik Ural'skogo nauchnogo tsentra ANSSSR [Yearbook of Ural science center USSR AS*]. Sverdlovsk, 1971b, pp. 125–127. (In Russian)

19. Vladykin N.V. Mineralogo-geokhimicheskie osobennosti redkometal'nykh granitoidov Mongolii [Mineralogical-geochemical peculiarities of rare-metal granitoids from Mongolia]. Novosibirsk, 1983. 200 p. (In Russian)

20. Stormer J. C. A Practical two-feldspar Geothermometer. *Amer. Miner.*, 1975, vol. 60, no. 7–8, pp. 667–674.

21. Bulakh A. G., Krivovichev V. G. . *Raschet mineral'nykh ravnoves* [*Mineral equilibrium calculations*]. Leningrad, Nedra Publ., 1985. 183 p. (In Riussia)

22. Govorov I.N. Termodinamika ionno-mineral'nykh ravnovesii i mineralogiia gidrotermal'nykh mestorozhdeniiii [Ion-mineral equilibrium thermodynamics and mineralogy of hydrothermal deposits]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 239 p. (In Russian)

23. Naumov G. B., Ryzhenko B. N., Khodakovsky I. L. Spravochnik termodinamicheskikh velichin (dlia geologov) [Handbook of thermodinamical parameters (for geologists)]. Moscow, Atomizdat Publ., 1971. 210 p.

24. Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and Bar (10⁵ Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. *Geol. Surv. Bull.* Washington, 1995. 462 p.

25. Ermolaev M. M. Vychislenie znachenii svobodnykh energii nekotorykh gipergennykh mineralov na osnove predpolozheniia o statsionarnostikhimicheskikh potentsialov i kontsentratsii glavnykh elementov v vodakh Mirovogo Okeana [Free energy calculation of some minerals on the basis of assumption about stability of chemical potentials and concentrations of main elements in global ocean water]. *Migratsiia khi-micheskikh elementov pri protsessakh vyvetrivaniia (po eksperimental'nym dannym)* [Chemical elements migration by weathering (according to experimental data)]. Moscow, Nauka Publ., 1966. pp. 13–65. (In Russian)

26. Ponomareva N. I., Gordienko V. V. Fiziko-khimicheskie usloviia obrazovaniia lepidolita [Physical and chemical conditions of lepidolite formation]. *Zap. Vsesoiuz. miner. obshch-va* [*Proceedings of all-USSR Mineralogical Society*], 1991, part 120, issue 5, pp. 31–39. (In Russian)

27. Ponomareva N.I., Krivovichev V.G. *Mineral'nye ravnovesiia v granitnykh pegmatitakh na postmag-maticheskom etape.* [*Mineral equilibriums in granite pegmatites during postmagmatic stage*]. St. Petersburg, St.-Petersburg University Press, 2004, 142 p. (In Russian)

28. Gordienko V.V, Ponomareva N.I., Kretser Yu.L. O stavrolite i soputstvuiushchikh mineralakh iz redkometal'nykh granitnykh pegmatitov [Staurolite and associated minerals from rare-metal granite pegmatites]. *Zap. Rossiiskogo miner. obshch-va* [*Proceedings of all-USSR Mineralogical Society*], 2011, part 140, issue 4, pp. 92–106. (In Russian)

29. Gordienko V. V., Ponomareva N. I., Kretser Yu. L. Staurolite and associated minerals from rare-metal granite pegmatites. *Geology of Ore Deposits*, 2012, vol. 54, no, 8, pp. 676–687.

Статья поступила в редакцию 14 ноября 2014г.

Контактная информация:

Пономарева Наталья Игоревна — кандидат геолого-минералогических наук, доцент; n_ponomareva@mail.ru Шурекова Надежда Сергеевна — магистр; nadezhdshu@gmail.com

Ponomareva N. I. — Candidate of Geological and Mineralogical, Associate Professor; n_ponomareva@mail.ru

Shurekova N.S. — magistr; nadezhdshu@gmail.com