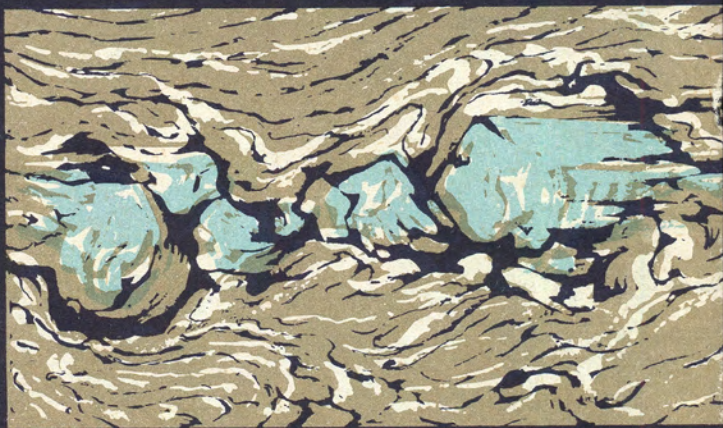


А.А.БЕУС-Ю.П.ДИКОВ

ГЕОХИМИЯ БЕРИЛЛИЯ в процессах эндогенного минерало- образования



А. А. БЕУС, Ю. П. ДИКОВ

Игнатьев

ГЕОХИМИЯ БЕРИЛЛИЯ

в процессах
эндогенного минералообразования
(на основе гидротермального
эксперимента)



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
Москва 1967

В работе обобщены новейшие данные о распределении бериллия в магматических горных породах. Использование методов математической статистики позволило охарактеризовать с заданной точностью параметры распределения бериллия в гранитоидах различных геохимических провинций СССР.

На основании обширного фактического материала дается характеристика поведения бериллия в процессах высокотемпературного метасоматоза гранитоидов и образования руденосных растворов.

Для суждения об условиях концентрации бериллия в месторождениях приводится парагенетический анализ природных ассоциаций минералов бериллия в месторождениях различных типов.

Геохимические факторы миграции и концентрации бериллия в послемагматических процессах рассматриваются на базе обширного экспериментального материала, полученного авторами при моделировании условий образования берилла, берtrandита и фенакита.

Работа рассчитана на геологов, изучающих и разведующих месторождения редких элементов.

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемая работа представляет опыт сопоставления выводов, сделанных в процессе геохимических исследований природных объектов, с результатами экспериментального моделирования отдельных явлений эндогенного минералообразования.

Проведенная серия экспериментов, направленных на проверку некоторых выводов, касающихся геохимии редких элементов и, в частности, бериллия, не дает исчерпывающих ответов на все поставленные вопросы. Однако выполненная работа подтверждает, что одним из весьма эффективных путей развития динамической геохимии является направление, идущее от обобщения эмпирических данных к гипотезе, объясняющей геохимическую сущность явления, и далее к проверке основных положений гипотезы на базе эксперимента. Геохимическая гипотеза, прошедшая проверку в природе и в лаборатории экспериментатора, уже может служить теоретической основой для разработки рациональной методики поисков рудных концентраций, образование которых связано с изученным процессом.

В первой и второй главах работы приведены данные, характеризующие геолого-минералогические особенности распределения и концентрации бериллия в природных образованиях, и намечены геохимические выводы, которые могут быть сделаны в результате анализа этого эмпирического материала. Эта часть работы в основном базируется на результатах исследований частично опубликованных одним из авторов ранее и приводимые в ней материалы и выводы излагаются в сжатом виде с использованием новых фактических данных.

Экспериментальные исследования, характеристике которых посвящена третья глава, проводились с целью проверки геохимиче-

ских выводов и гипотез, основанных на детальном изучении поведения бериллия в магматических горных породах и эндогенных месторождениях. Многочисленные эксперименты, давшие богатый материал для более полного суждения о поведении бериллия в гидротермальном минералообразовании, проведены Ю. П. Диковым на базе экспериментальной лаборатории Института кристаллографии АН СССР.

Сопоставление результатов экспериментальных исследований с данными о поведении бериллия в высокотемпературных природных образованиях и их сравнительный анализ позволили авторам закончить работу характеристикой геохимических факторов, определяющих концентрацию бериллия в месторождениях.

Глава I.

ГЕОХИМИЯ БЕРИЛЛИЯ В МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

1. РАСПРОСТРАНЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Распространение бериллия в земной коре рассматривалось в ряде ранее опубликованных работ (Гольдшмидт и Петерс, 1938; Сенделл, 1952; Беус, 1956₁, 1960₁ и др.).

Установлены следующие кларки бериллия для верхней части литосферы (в г/т):

Кларк и Вашингтон с учетом гидросферы (1921)	10
В. М. Гольдшмидт (1932)	1,8
А. Е. Ферсман с учетом гидросферы (1939)	4
А. П. Виноградов (1949)	6
Э. Сенделл (1952)	2
А. А. Беус (1955)	3,5

В табл. 1 приведены средние содержания бериллия в различных магматических породах.

Таблица 1

Среднее содержание бериллия в различных магматических породах, г/т

Типы пород	По В. М. Гольдшмидту (1938)	По Э. Сенделлу (1952)	По А. А. Беусу (1956 ₂)	По А. А. Беусу (1966)*
Ультраосновные	0	Менее 0,2	Менее 0,2	—
Основные	Менее 3,6	1 и менее	0,4	—
Средние	—	1,6	1,8	1,8±0,2
Кислые	3,6	3,0	5,0	5,0±0,5
Щелочные	36,0	—	7,0	6,0±1,0

* Ошибка среднего определена с вероятностью 0,95.

Из имеющихся данных видно, что бериллий — характерный литофильный элемент, не типичный для основных и, тем более, ультраосновных магматических пород. В средних породах содержание бериллия лишь изредка превышает 3 г/т, в среднем равняясь 1,6 г/т. Следует, однако, отметить, что сведений о содержаниях бериллия в ультраосновных, основных и средних породах все еще недостаточно для определения достоверных статистических оценок параметров распределения этого элемента в перечисленных группах пород. Дефицитность бериллия в средних и еще более

в основных магматических породах находит свое отражение в отсутствии послемагматических концентраций бериллия, генетически связанных с этими породами.

Существенно повышенными содержаниями бериллия характеризуются щелочные породы формации нефелиновых сиенитов (табл. 2). Распространение бериллия в них, наиболее полно изученное В. И. Герасимовским (1965), свидетельствует о сложном распределении бериллия по минералам щелочных пород, а также о явлениях некоторого накопления бериллия в разностях щелочных пород, подвергшихся высокотемпературному позднемагматическому и послемагматическому изменению.

Таблица 2

Оценки параметров распределения бериллия в нефелиновых сиенитах

Типы пород*	Среднее арифметическое		Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний	Максимально правдоподобная оценка среднего содержания, г/т	Коэффициент вариации, %	Пределы колебания содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений, г/т
	содержаний, г/т	логарифмов содержаний				
Щелочные породы различных континентов — глобальные параметры распределения (150) . .	$6,2 \pm 1,0$	0,724	0,253	6,18	40	1—22
Щелочные породы СССР — среднее по 20 массивам (20)	$5,9 \pm 1,8$	0,695	0,264	5,9	42	1—23
Щелочные породы Ловозерского массива (37)	$8,6 \pm 1,3$	0,890	0,200	8,3	31	3—23
Щелочные породы Хибинского массива (20) .	$5 \pm 1,0$	0,675	0,168	5,0	26	2—13

* В скобках дано количество проб.

Распределение содержаний бериллия в щелочных породах хорошо согласуется с логарифмически-нормальным законом. Незначительная дисперсия распределения логарифмов содержаний (табл. 2) определяет почти полное соответствие средних арифметических вычисленным значениям максимально правдоподобного содержания бериллия в щелочных породах.

В последние годы получено много новых данных о распределении бериллия в гранитоидах — породах, заключающих основную массу характеризуемого элемента в пределах земной коры. Имеющиеся материалы позволяют с достаточной степенью точности оценить региональные параметры распределения бериллия в различных геохимических провинциях Советского Союза, а также

проследить пути миграции бериллия в процессах послемагматического преобразования кислых изверженных пород¹.

Распределение бериллия в гранитоидах (рис. 1, 2) подчиняется логарифмически-нормальному закону (Беус, 1961₁). Средняя цифра, характеризующая содержание бериллия в гранитах всех

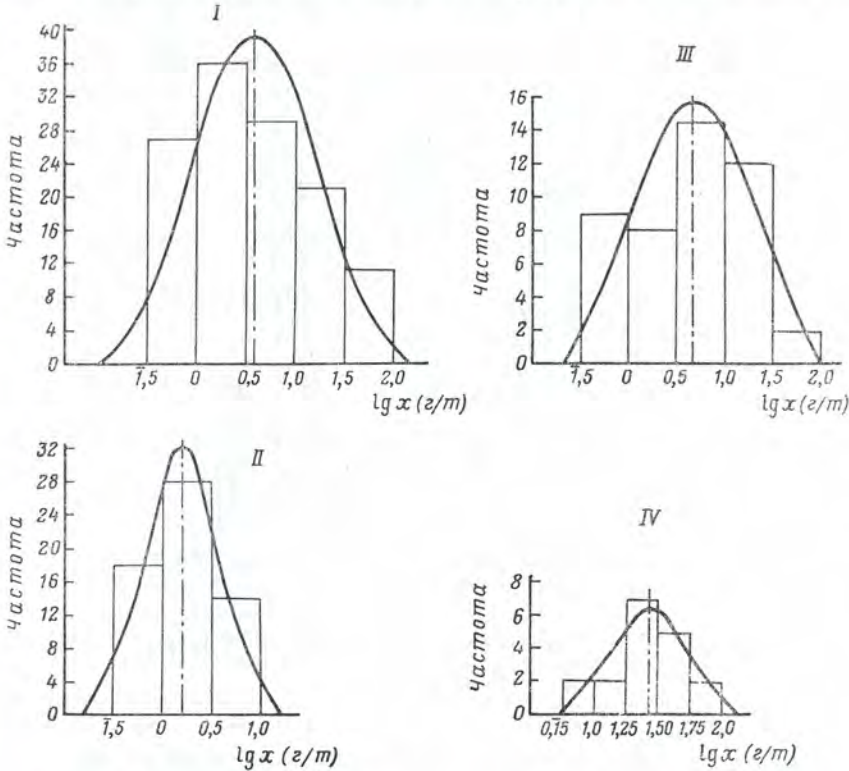


Рис. 1. Распределение логарифмов содержаний бериллия в гранитоидах I — все граниты, II — докембрийские и каледонские биотитовые граниты, III — герцинские и послегерцинские биотитовые граниты, IV — герцинские и послегерцинские мусковитовые и двуслюдяные граниты

континентов (табл. 3), оценивается порядком 5 г/т (ошибка среднего с вероятностью 0,95 составляет $\pm 8\%$). Вычисление максимально правдоподобной оценки среднего содержания бериллия в разностях гранитов, характеризуемых табл. 3, подтверждает представительность средних арифметических, что определяется

¹ Опробование гранитоидов на бериллий производилось в процессе маршрутных пересечений пробами весом около 100 г. В расчет среднего для СССР выборки составлялись с учетом площадной значимости региона. Анализы на бериллий выполнялись в ИМГРЭ и Центральной лаборатории прикладной геохимии Геолого-геохимического треста химическим (мориновым) и количественным спектральным методами.

сравнительно низкой дисперсией распределения элемента в породах. В биотитовых гранитах среднее содержание бериллия снижается до 4,5 г/т, а в мусковитовых и двуслюдяных разностях резко возрастает до 10 г/т. При этом характерно, что несмотря на резкое различие в содержаниях, дисперсия распределения бериллия в биотитовых и мусковитовых гранитах существенно не отличается¹.

Заметное различие наблюдается в распределении бериллия в докембрийских и мезозойских гранитоидах (рис. 2). Последние,

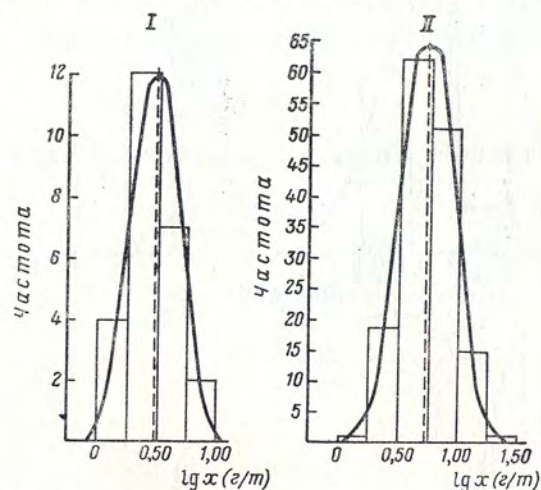


Рис. 2. Распределение логарифмов содержаний бериллия в докембрийских (I) и мезозойских (II) гранитах СССР

как видно из табл. 3, отличаются не только существенно более высоким средним содержанием, но также и значительно большей дисперсией распределения бериллия. Учитывая, что в районах, где эрозионным срезом вскрываются глубокие горизонты мезозойских массивов гранитоидов, распределение бериллия также характеризуется низкими средними содержаниями и незначительной дисперсией, наблюдаемое различие в распределении бериллия между докембрийскими и мезозойскими гранитами, по-видимому, можно объяснить преимущественно глубоким уровнем эрозионного среза докембрийских интрузивных комплексов.

Геохимические провинции Советского Союза по содержанию бериллия могут быть разделены на три группы. Первая охватывает преимущественно докембрийские провинции, характеризующиеся средним содержанием бериллия существенно более низким,

¹ Для сравнения дисперсий логарифмов содержаний использовался F-критерий Фишера.

Таблица 3

Оценки глобальных параметров распределения бериллия в гранитах

Типы гранитов*	Среднее арифметическое		Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний	Коэффициент вариации, %	Пределы колебаний содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений, г/т
	содержаний, г/т	логарифмов содержаний			
Граниты всех континентов (400)	5,0 ± 0,5	0,645	0,270	43	1,0—19
Граниты биотитовые, СССР (275)	4,5 ± 0,3	0,591	0,243	38	1,0—14
Граниты мусковитовые и двуслюдяные, СССР (50)	10,0 ± 1,6	0,930	0,257	40	2,0—36
Граниты докембрийские (90)	3,4 ± 0,9	0,480	0,190	30	1,0—8,5
Граниты мезозойские, СССР (150)	6,0 ± 0,6	0,729	0,210	33	1,7—17

* В скобках дано количество проб.

чем его кларк в гранитоидах. Во вторую группу входят провинции с содержанием бериллия, близким к кларковому. И, наконец, третья, наиболее малочисленная группа геохимических провинций, отличается аномально высоким средним содержанием бериллия, существенно превышающим его среднее содержание в гранитоидах. В пределах провинции последней группы преимущественно развиты позднепалеозойские и мезозойские граниты. Данные о распределении бериллия в некоторых регионах СССР приведены в табл. 4.

Характерным примером геохимических провинций, отличающихся сложным распределением бериллия в разновозрастных группах гранитоидов, является Забайкалье (табл. 5).

Как видно из таблицы, имеет место резкое различие в среднем содержании бериллия в юрских и доюрских гранитоидах Забайкалья (различия дисперсий в данном случае несущественны). Это явление свидетельствует о различной геохимической специализации характеризуемых интрузивных циклов. В то же время статистическая оценка региональных параметров распределения бериллия в предверхнеюрских и постверхнеюрских гранитах, выделяемых в Забайкалье рядом геологов, показывает отсутствие существенного различия в распределении бериллия в гранитах, относимых к этим двум комплексам. Последнее, по всей вероятности, связано с известной условностью подобного разделения.

Приведенный пример иллюстрирует также существенное различие в распределении бериллия между юрскими биотитовыми и мусковитсодержащими гранитами Забайкалья. Детальное изучение этого вопроса показало, что во всех случаях повышенные содержания бериллия в массивах мусковитсодержащих гранитов

Таблица 4

Оценки региональных параметров распределения бериллия в гранитоидах некоторых геохимических провинций СССР

Регионы*	Среднее арифметическое		Максимально правдоподобная оценка средних содержаний, г/т	Дисперсия логарифмов содержаний	Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний	Коэффициент вариации, %	Пределы колебаний содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений, г/т
	содержаний, г/т**	логарифмов содержаний					
Карелия и Кольский полуостров (20)	2,6 ± 1,0	0,327	2,6	0,084	0,290	46	0,3—13
Украина (39)	3,0 ± 0,6	0,371	2,9	0,087	0,295	62	0,5—12
Кавказ (42)	3,6 ± 0,9	0,470	3,6	0,078	0,279	44	0,6—14
Восточный Саян (30)	3,5 ± 1,0	0,444	3,4	0,080	0,283	45	0,6—14
Заполярье (Таймыр, Новая Земля) (18)	3,6 ± 1,0	0,515	3,7	0,044	0,210	32	0,8—13
Урал (20)	4,3 ± 0,8	0,533	4,2	0,087	0,295	47	0,6—20
Калба (142)	5,0 ± 0,5	0,653	5,1	0,049	0,221	35	1,4—15
Средняя Азия (100)	5,9 ± 0,4	0,693	5,9	0,064	0,253	45	1,3—19
Горный Алтай (85)	6,0 ± 1,0	0,629	6,0	0,127	0,356	58	0,6—30
Центральный Казахстан (30)	6,0 ± 0,9	0,732	5,9	0,035	0,187	30	2—15
Забайкалье (80)	7,2 ± 1,4	0,745	7,4	0,107	0,327	53	1,5—20
Приморье (30)	4,8 ± 1,2	0,622	4,9	0,059	0,243	38	1,0—17

* В скобках дано количество проб.

** Ошибка среднего определена с вероятностью 0,95.

Таблица 5

Оценки региональных параметров распределения бериллия в разновозрастных гранитах Забайкалья

Типы гранитов	Среднее арифметическое		Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний	Коэффициент вариации, %	Пределы колебания содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений, г/т
	содержаний, г/т	логарифмов содержаний			
Гранодиориты доюрские	1,8 ± 0,2	0,249	0,107	30	0,9—3,3
Все граниты Забайкалья	7,2 ± 1,4	0,745	0,327	53	1,5—20
Граниты доюрские	2,4 ± 0,7	0,344	0,182	28	0,7—6,6
Граниты юрские	9,0 ± 1,6	0,895	0,215	33	2,4—26
Граниты предверхнеюрские	8,5 ± 2,3	0,866	0,225	35	2,0—27
Граниты постверхнеюрские	10,0 ± 2,1	0,941	0,194	30	2,5—30
Граниты юрские биотитовые	6,6 ± 1,3	0,783	0,168	26	2,3—16
Граниты юрские мусковитовые и двуслюдяные	11,8 ± 2,8	1,032	0,368	60	1,2—93

Забайкалья четко связаны с развитием явлений послемагматического метасоматоза — мусковитизации и альбитизации. За счет широкого распространения подобных гранитоидов в пределах этой весьма своеобразной геохимической провинции следует отнести и существенно повышенное среднее содержание бериллия, свойственное гранитам Забайкалья. Аналогичные закономерности отмечены также на примерах геохимических провинций Горного Алтая, Центрального Казахстана и Приморья.

Таким образом, увеличение среднего содержания бериллия в гранитоидах конкретной геохимической провинции по сравнению со средним значением, свойственным гранитам земной коры, обычно свидетельствует о широком развитии в пределах этой провинции явлений высокотемпературного послемагматического метасоматоза гранитоидов. Подобные провинции, как правило, отличаются распространением месторождений грейзеновой формации, несущих концентрации вольфрама, олова, а иногда и ряда редких элементов.

В пределах геохимических провинций содержание бериллия в отдельных массивах или комплексах обычно колеблется незначительно в зависимости от типа породы и ее принадлежности к тому или иному магматическому циклу. В табл. 6 приведены данные по массивам некоторых регионов. Из анализа таблицы видна близость дисперсии распределения бериллия в гранитоидах, среди которых с этой точки зрения можно выделить три группы:

I — с весьма равномерным распределением бериллия (S^2_{lg} менее 0,03),

II — с равномерным распределением бериллия (S^2_{lg} более 0,03—0,06),

III — с неравномерным распределением бериллия (S^2_{lg} более 0,06).

Большинство массивов с содержанием бериллия, близким кларку, имеет дисперсию распределения логарифмов содержаний бериллия (S^2_{lg}) около 0,05. Увеличение дисперсии в 2—3 раза обычно свидетельствует о развитии в пределах массива метасоматически измененных (Горный Алтай, Соктуйский массив, Шерловая гора, Дурулгуевский массив и др.) или контаминированных фаций гранитов с заметно отличным содержанием бериллия (Туркестанский хр. и др.).

Отметим, что оценки региональной дисперсии бериллия в гранитоидах, как правило, превышают оценки, определенные для локальных объектов. Оценка дисперсии логарифмов содержаний бериллия в гранитоидах, определенная для отдельных регионов СССР (табл. 4), в большинстве случаев около 0,08 (Карелия и Кольский полуостров, Украина, Кавказ, Урал и др.). Существенное увеличение дисперсии (Забайкалье, Горный Алтай) свидетельствует о наличии в пределах региона разностей гранитоидов с резко различным содержанием бериллия. Случаи пониженной дисперсии позволяют судить об относительной однородности гра-

Таблица 6

Оценки локальных параметров распределения бериллия в отдельных интрузивных массивах некоторых регионов

Массивы, породы*	Среднее		Дисперсия логариф- мов содер- жаний	Среднее квадрати- ческое отклонение логарифмов содержаний
	содержа- ний, g/t (макси- мально право- подобная оценка)	логариф- мов содер- жаний		
Средняя Азия				
Хр. Терской Алатау. Граниты биотитовые (96)	6,7	0,771	0,049	0,221
" " " " " Туюктурский массив (100)	7,6	0,821	0,051	0,226
" " " " " Джилисуйский массив (30)	5,7	0,693	0,052	0,228
" " " " " Учемчек (86)	7,0	0,799	0,044	0,210
Хр. Кунгей Алатау. Граниты биотитовые (100)	4,4	0,579	0,050	0,224
" " " " " район Чет-Койсу (32)	2,5	0,346	0,050	0,224
" " " " " район Орто-Байсаур (60)	7,4	0,811	0,051	0,226
Хр. Туркестанский. Граниты биотитовые (66)	6,7	0,729	0,092	0,305
Хр. Алайский. Сиениты (32)	10,5	0,847	0,165	0,406
Восточный Казахстан и Алтай				
Центральная Калба. Граниты змеиногорские (32)	3,0	0,456	0,043	0,207
" " Граниты калбинские. Огневский массив (32)	4,0	0,549	0,047	0,217
Горный Алтай. Граниты калбинские (50)	7,0	0,691	0,141	0,376
Забайкалье				
Хр. Кукульбейский. Габбро-диориты Pz (22)	0,59	0,255	0,003	0,055
" " Диориты Pz (20)	1,5	0,174	0,0097	0,099

" " Гранодиориты Pz (25)	1,9	0,249	0,0115	0,107
" " Граниты биотитовые Pz (100)	2,1	0,301	0,0201	0,142
Массив Шахтаминский. Кварцевые диориты (20)	2,1	0,315	0,007	0,083
" " Граниты биотитовые (20)	3,6	0,538	0,0147	0,121
Хр. Борщевочный. Граниты биотитовые Mz, Ургучан (20)	5,0	0,659	0,037	0,192
Массив Алдакачан. " " (24)	10,0	0,935	0,030	0,173
Соктуйский массив. " " (44)	8,2	0,771	0,128	0,358
Шерловая гора. Граниты биотитовые Mz (21)	10,0	0,901	0,105	0,316
" " Гранит-порфиры Mz (24)	6,4	0,645	0,157	0,396
Дурулгуевский массив. Граниты биотитовые и двуслюдяные Mz (20)	13,7	0,962	0,181	0,426
Хангилай-Шилинский массив. Граниты биотитовые и двуслюдяные Mz (200)	11,0	1,023	0,019	0,137
Антонова гора. Граниты мусковитовые Mz (28)	28,0	1,414	0,036	0,191
Кукинский массив. Граниты щелочные Mz (40)	12,2	0,798	0,270	0,520

Дальний Восток

Улканский массив. Граниты биотитовые (100)	17,0	1,125	0,097	0,311
" " Граниты щелочные (30)	16,7	1,181	0,041	0,203
Мало-Нюкжинский участок. Граниты биотитовые (50)	5,8	0,660	0,099	0,315

Украина

Кировоградская обл. Район г. Торговища. Граниты аплит-пегматоидные (33)	1,2	0,046	0,048	0,220
Винницкая обл. Чарнокиты (20)	1,45	0,099	0,073	0,270

* В скобках дано число проб.

Таблица 7

Распределение бериллия в гранитах Забайкалья. По Н. Е. Залашковой

Минералы	Содержание минерала, %	Содержание Ве в минералах, %	Количество Ве в породе, приходящееся на минерал, %
Порфириовидный биотитовый гранодиорит (Борщевочный кряж)			
Кварц	18,7	Не обн.	—
Микроклин	54,5	0,0001	13
Плаггиоклаз	20,8	0,0015	80
Биотит	5,8	0,0003	7
Содержание в породе:			
по пересчету		0,00037	
по анализу		0,00041	
Порфириовидный биотитовый гранит (Борщевочный кряж)			
Кварц	28,4	Не обн.	—
Микроклин	33,6	0,0001	6
Плаггиоклаз	26,0	0,0020	90
Биотит	7,0	0,0003	4
Содержание в породе:			
по пересчету		0,00059	
по анализу		0,00062	
Порфириовидный биотитовый гранит (Дурулгуевский массив)			
Плаггиоклаз	17	0,0032	67
Микроклин	45	0,0005	27
Кварц	31	0,0001	4
Биотит	7	0,0003	2
Содержание в породе:			
по пересчету		0,00081	
по анализу		0,00065	
Неравномернозернистый двуслюдяной гранит (Дурулгуевский массив)			
Плаггиоклаз	19	0,0021	57
Микроклин	41	0,0004	23
Кварц	33	Следы	—
Биотит	1	0,0002	—
Мусковит	5	0,0025	20
Содержание в породе:			
по пересчету		0,000712	
по анализу		0,0005	
Грубозернистый биотито-мусковитовый гранит (Дурулгуевский массив)			
Плаггиоклаз	31,7	0,0028	60
Микроклин	22,4	0,0007	10
Кварц	36,8	0,0001	2
Биотит	0,8	—	—
Мусковит	8,4	0,0049	28
Содержание в породе:			
по пересчету		0,0015	
по анализу		0,0049	

Продолжение табл. 7

Минералы	Содержание минерала, %	Содержание Ве в минералах, %	Количество Ве в породе, приходящееся на минерал, %
Грейзенизированный гранит * (Дурулгуевский массив)			
Плаггиоклаз	23	0,0012	32
Микроклин	22	0,0007	17
Кварц	42	0,0001	5
Мусковит	13	0,0031	46
Содержание в породе:			
по пересчету		0,0009	
по анализу		0,0034	

* Содержание Ве не балансируется в связи с присутствием акцессорных бериллиевых минералов.

нитов данной геохимической провинции (Калба) или же о недостаточно представительной информации по рассматриваемому региону.

Данные о распределении бериллия в гранитах по минералам свидетельствуют, что в большинстве случаев в биотитовых разновидностях гранитов концентратором, а также носителем основной массы бериллия является плаггиоклаз (табл. 7).

В некоторых случаях наиболее высокие концентрации бериллия обнаруживаются в роговых обманках (Беус, 1960₁), однако они играют ничтожную роль в балансе этого элемента в гранитоидах. В двуслюдяных и особенно в мусковитовых гранитах роль концентратора, а иногда и носителя бериллия переходит к мусковиту. Метасоматический характер последнего свидетельствует о послемагматическом происхождении повышенных концентраций бериллия в мусковитовых гранитах. Широкое распространение двуслюдяных и мусковитовых разновидностей гранитов в пределах развития мезозойских комплексов гранитоидов, как уже отмечалось, определяет повышенное среднее содержание бериллия в пределах геохимических провинций, характеризующихся преимущественным развитием мезозойских кислых интрузий (см. табл. 4).

2. ПОВЕДЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В ПРОЦЕССАХ МАГМАТИЧЕСКОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОСЛЕМАГМАТИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ ИНТРУЗИВНЫХ ПОРОД

Данные о распределении бериллия в различных породах литосферы позволяют связывать его геохимическую историю в земной коре исключительно с историей формирования различных типов кислых и в меньшей степени щелочных кристаллических пород.

Особенности поведения бериллия в процессах кристаллизации кислых и щелочных магм, а также высокотемпературного метасоматического минералообразования определяются, в первую очередь, ограниченной возможностью изоморфного вхождения бериллия в структуры породобразующих силикатов кристаллических пород, ведущей к его накоплению в продуктах конечных стадий кристаллизации (Беус, 1953, 1956_{2,3}, 1960₁). При этом главным поглотителем бериллия из кристаллизующихся магматических расплавов является плагиоклаз, заключающий не менее 80—85% бериллия, находящегося в рассеянном состоянии в неизмененных послемагматическими процессами интрузивных горных породах.

А. А. Беус совместно с Б. П. Соболевым (1964) с отрицательных позиций рассмотрели вопрос о возможности эманационного выноса мобильных галогенидных соединений бериллия (и других литофильных редких элементов) непосредственно из магматического расплава. В результате был сделан вывод о преимущественной роли высокотемпературных метасоматических процессов в формировании бериллийсодержащих эманаций и растворов. С этой точки зрения существенный интерес представляет анализ явлений миграции и перераспределения бериллия в процесс раннего послемагматического изменения гранитов.

В условиях развития наиболее высокотемпературного из послемагматических процессов в гранитах — ранней микроклинизации имеет место заметный вынос бериллия, осуществляющийся при метасоматическом замещении плагиоклаза микроклином. Последний, по сравнению с замещаемым им плагиоклазом, содержит в 4—30 раз меньше бериллия. Так, например, среднее содержание бериллия в 20 образцах метасоматических порфировласт микроклина, отобранных из пегматитоносных биотитовых гранитов Восточного Забайкалья и Монгольского Алтая оказалось равным 1 г/т при колебаниях от менее 1 до 4 г/т. В плагиоклазе из тех же гранитов среднее содержание бериллия составляет 18 г/т при колебаниях от 10 до 35 г/т. Подсчет баланса бериллия в различных типах гранитоидов Забайкалья свидетельствует, что в процессе микроклинизации гранитов из каждого кубического метра породы выносятся от 7 до 12 г бериллия.

Ранее (Беус, 1963) уже подчеркивалась постоянная связь полей бериллсодержащих гранитных пегматитов с массивами гранитоидов с широким развитием явлений микроклинизации. К сожалению, природа связи ранней микроклинизации гранитов и пегматитообразования еще в достаточной мере не расшифрована, однако существование такой связи несомненно. В данном случае характерно относительно повышенное содержание бериллия в плагиоклазах материнских гранитов бериллоносных пегматитовых полей, по сравнению с типичными безрудными гранитоидами, при невысоком среднем содержании бериллия в граните, обусловленном развитием микроклинизации. Как уже отмечалось ранее, гранитоиды пегматитоносных интрузивных комплексов отличаются

содержанием бериллия, равным среднему кларку гранитов или незначительно превышающему его. Даже для такой крупной пегматитовой провинции, как Монгольский Алтай (КНР), среднее содержание бериллия в гранитоидах составляет 4,5 г/т (табл. 8).

Таблица 8

Распределение бериллия в материнских гранитоидах крупных пегматитовых полей (закон распределения логнормальный)

Регион*	Среднее арифметическое		Дисперсия логарифмов	Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний	Коэффициент вариации, %	Пределы колебания содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений, г/т
	содержаний, г/т**	логарифмов содержаний				
Алба — гранитоиды калбинского комплекса (142)	5,0 ± 0,5	0,653	0,049	0,221	56,0	1,4—15
Восточное Забайкалье — биотитовые граниты Борщевочного кряжа (28)	4,9 ± 0,3	0,658	0,037	0,192	36,2	1,5—14
Монгольский Алтай — гранитоиды в пределах пегматитового поля (29)	4,4 ± 1,5	0,519	0,118	0,344	89,0	0,5—23
Гуркестанский хребет: граниты порфировидные (53)	7,0 ± 1,1	0,808	0,0506	0,225	58,0	1,8—22
граниты мелкозернистые (47)	4,0 ± 1,1	0,443	0,130	0,443	97,8	0,3—32

* В скобках дано количество проб.

** Ошибка среднего определена с вероятностью 0,95.

В случаях широкого развития ранней микроклинизации гранитов, бериллий из них может быть вынесен почти полностью (содержание бериллия в таких существенно микроклиновых гранитах понижается до 1—3 г/т)¹.

Явления рассеяния бериллия отмечаются также в процессах гранитизации в стадию высокотемпературного калиевого метасоматоза первичноосадочных образований. Содержание бериллия в продуктах гранитизации при этом в ряде случаев понижается с 4—6 до 0,5—3 г/т.

В отличие от материнских гранитов бериллсодержащих пегматитовых полей, грейзеноносные гранитные комплексы, с которыми связаны месторождения бериллия, как правило, характеризуются повышенным содержанием бериллия. Судя по имеющимся данным, подобные граниты содержат от 7 до 25 г/т бериллия, при этом повышенное содержание бериллия в породе обычно связано с развитием мусковита. Мусковит из гранитов, с которыми связаны

¹ В последние годы в экзоконтактовой зоне подобных гранитных массивов были установлены повышенные концентрации бериллия.

гидротермально-пневматолитические месторождения бериллия, содержит (с вероятностью 0,01 для граничных значений) от 10 до 95 г/т Ве (среднее 32 ± 7 г/т Ве), являясь концентратором, а часто и носителем основной массы бериллия в этих разностях.

Именно для гранитов грейзеноносных комплексов вслед за микроклинизацией характерно развитие ранней альбитизации, сопровождающейся в благоприятных условиях наиболее заметной концентрацией бериллия в частично измененных первично-магматических гранитах. В участках и зонах альбитизации подобных гранитов образуется микрокристаллический акцессорный берилл. Содержание бериллия в породе при этом увеличивается до 40—70 г/т, изредка достигая 100—150 г/т. В случае широкого развития альбитизации, формируются купола и массивы бериллиеносных апогранитов, в пределах которых концентрируются значительные количества бериллия, вынесенного с глубоких горизонтов (характеристика апогранитовых месторождений бериллия приведена в разделе «Бериллиеносные метасоматически измененные граниты (апограниты)»).

Обратное явление, заключающееся в преимущественном выносе бериллия в зоны экзоконтакта гранитных массивов, имеет место в случаях широкого развития щелочного (калиевого) метасоматоза гранитоидов (калишпатизации). Вокруг подобных массивов, имеющих четко выраженный субщелочной характер, развиваются мощные эндогенные ореолы концентрации бериллия, в ряде случаев имеющие промышленное значение.

Таким образом, в процессах высокотемпературного послемагматического метасоматоза гранитоидов получают развитие две достаточно четко выраженные тенденции: вынос бериллия в результате микроклинизации гранитов и его накопление в процессах альбитизации и грейзенизации. Явления концентрации бериллия при этом имеют достаточно сложный характер, что ясно проявляется в его распределении в метасоматически измененных породах.

Глава II.

ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ БЕРИЛЛИЯ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Подавляющее большинство типов природных концентраций бериллия, известных в настоящее время, являются продуктами деятельности послемагматических растворов, связанных с кислыми магматическими породами (в том числе со щелочными и субщелочными гранитоидами). Со щелочными породами (несмотря на наличие в них в ряде случаев повышенных содержаний рассеянного бериллия) связано очень незначительное количество месторождений бериллиевых минералов, также являющихся продуктами деятельности послемагматических растворов. При этом во всех известных месторождениях, связанных со щелочными породами, масштабы концентрации бериллия ограничены.

Наиболее значительные концентрации бериллия в земной коре, в ряде случаев измеряемые десятками тысяч тонн при содержании сотые — десятые доли процента Ве в породе (т. е. в 100—1000 раз выше кларка гранитов), связаны с явлениями высокотемпературного фтористого метасоматоза, заключающегося в становлении некоторых гранитоидных комплексов, обогащенных фтором и рядом редких элементов (литий, бериллий, вольфрам, олово, тантал и др.). В последние годы в США выявлены также весьма крупные концентрации бериллия в связи с флюоритизированными кислыми эффузивными породами.

Таким образом, в настоящее время можно считать полностью подтвержденным высказанное положение о тесной связи миграции и концентрации бериллия с деятельностью фторсодержащих послемагматических растворов, отщепляющихся в процессе становления бериллиеносных магматических комплексов (Беус, 1956), и о необходимости коренного пересмотра принципа ограниченной миграционной способности бериллия и связи его концентраций исключительно с гранитными пегматитами, выдвинутого в свое время В. М. Гольдшмидтом (1932 г.) и затем поддержанного рядом исследователей (Ферсман, 1939, 1940; Ранкама, 1950).

В настоящем разделе в соответствии с генетической классификацией бериллиевых месторождений (табл. 9) приведена краткая характеристика геолого-минералогических особенностей концентрации бериллия в различных природных образованиях. При этом

Генетические типы месторождений бериллия

Типы месторождений	Вмещающие породы	Бериллиевые минералы		Характерный парагенезис	
		главные	второстепенные	главные минералы	сопутствующие редко-металльные минералы

А. Связанные с гранитоидами

I. Месторождения формации гранитных пегматитов

Миаролоносные шли- ровидные (сингенетиче- ские) гранитные пегма- титы	Граниты	Берилл	Фенакит, бертран- дит	Микроклин-пер- тит, кварц, альбит	—
Блоковые и полно- дифференцированные биотит-микроклиновые пегматиты	Граниты, гнейсы, габбро, амфибо- литы	Гадолинит или берилл	—	Микроклин (или амазонит), кварц, биотит	Фергусонит и другие редкоземельные тан- тало-ниобаты, ортит, ксенотим, монацит
Блоковые и полно- дифференцированные мусковит-микроклино- вые пегматиты	Граниты эндокон- тактовой части интрузивов. Разно- образные метамор- фические породы кровли интрузивов	Берилл	Фенакит, бертран- дит, хризоберилл, гердерит, берилло- нит и др.	Микроклин, кварц, мусковит, альбит, черный турмалин, фосфаты железа и марганца	Трифиллин, колумбит- танталит, циртолит
Замещенные муско- вит-альбитовые и аль- битовые пегматиты*	То же	1. Берилл (нат- риевый и нат- ро-литиевый) 2. Гельвин — даналит	То же Берилл, фенакит	Альбит, кварц, мусковит, спессар- тин, турмалин То же	Литиофилит, колум- бит-танталит, касси- терит То же
Замещенные сподумен- альбитовые пегматиты*	То же	Берилл (натро- литиевый и литиево-цезие- вый)	Гердерит, берил- лонит, фенакит	То же	Сподумен, лепидолит, петалит, литиофилит, поллуцит, колумбит- танталит, микролит

II. Апогранитовые месторождения альбититовой формации

Мусковит-кварц-аль- битовые апограниты*	Различные мета- морфические и магматические по- роды	Берилл	Бертрандит, фена- кит	Альбит, кварц, мусковит, флюорит	Вольфрамит, касси- терит, колумбит-тан- талит
Рибекит (биотит)- кварц-альбит-микрокли- новые и мусковит-микро- клиновые апограниты	Нормальные и ще- лочные гранитои- ды	Бертрандит, гелггельвин	Фенакит	Альбит, микроклин (поздний), кварц, рибекит, биотит, мусковит, флюо- рит	Пироклор, колумбит, циртолит (малакон), минералы редких зе- мель

III. Месторождения грейзеновой формации

1. Сформировавшиеся среди кислых и ультракислых магматических и метаморфических пород

Грейзены бериллсодер- жащие — альбит-муско- витовые, альбит-кварце- вые, кварц-мусковито- вые, кварц-топазовые, кварц-сидерофилито- вые, кварц-берилловые, берилловые*	Граниты, гранит- порфиры, сланцы, песчаники	Берилл	Бертрандит, гел- вин, фенакит	Кварц, мусковит, альбит, топаз, си- дерофилит	Вольфрамит, касси- терит, молибденит
Грейзены гелггельвинсо- держащие — мусковит- цинвальдит-топазовые, кварц-гематитовые и др.*	Граниты	Гелггельвин	Бертрандит, бе- рилл, даналит, фенакит	Топаз, кварц, цин- нвальдит, муско- вит, гематит, флюо- рит, микроклин, биотит	Вольфрамит
Грейзены бертрандит- содержащие — кварц- слюдяные, слюдяно-по- левошпатовые, биотит- кварц-магнетитовые	Граниты щелочные и нормальные, апо- граниты щелочно- го ряда	Бертрандит	Фенакит, берилл, эвклаз	Микроклин, аль- бит, слюды, кварц, магнетит, гематит, хлорит	—

Типы месторождений	Вмещающие породы	Бериллиевые минералы		Характерный парагенезис	
		главные	второстепенные	главные минералы	сопутствующие редко-металльные минералы

2. Сформировавшиеся среди ультраосновных и основных алюмосиликатных пород

Слюдитовые и плагиоклазово-слюдистые жильные образования*	Измененные ультраосновные породы	Берилл	Изумруд, хризоберилл, фенакит, бавенит, бериллий-маргарит	Флогопит, плагиоклаз, кварц, биотит, флюорит, хлорит, актинолит	Молибденит, вольфрамит
Полевошпатовые и флюорит-полевошпатовые метасоматиты и жильные (штокверковые) образования	Метаморфические породы основного состава (амфиболовые сланцы и др.)	Фенакит	Бавенит, берилл, гельвин	Альбит, флюорит, К-полевошпат, мусковит, эпидот, турмалин	Касситерит, шеелит, сульфиды

3. Сформировавшиеся среди карбонатных пород

Флюоритовые и слюдисто-флюоритовые метасоматиты (связанные с нормальными и щелочными гранитоидами)*	Известняки	1. Берtrandит 2. Фенакит	1. Фенакит, хризоберилл 2. Хризоберилл, эвклаз	Флюорит, маргарит (литиевый), мусковит	Касситерит
Слюдисто-флюорит-кальцитовые метасоматиты*	Известняки, переслаивающиеся со сланцами	Берилл	Фенакит, берtrandит	Флюорит, мусковит	Шеелит
Флюоритово-слюдистые, флюоритово-гранатовые, флюоритово-везувияновые, флюоритово-магнетитовые апоскарны*	Известняки, доломиты	Сянхуалит	Хризоберилл	Кальцит, флюорит, литионит	—
	Известняки	Гельвин, даналит, хризоберилл	Фенакит, берилл	Флюорит, слюды, гранат, везувиян, магнетит	Шеелит

Флюоритово-слюдисто-шпинелевые, флюоритово-слюдисто-гранатовые метасоматиты*

Доломиты, известняки

Таффеит, хризоберилл

Фенакит

Флюорит, шпинель, канкринит, литионит, кальцит

Касситерит

IV. Месторождения высокотемпературной кварцевожильной формации

Штокверки и минерализованные трещинные зоны — альбит-кварцевого, кварц-бериллового, слюдисто-бериллового, микроклин-кварцевого состава*	Магматические и осадочные алюмосиликатные породы	Берилл	Берtrandит, гельвин	Кварц, слюды, альбит, флюорит, микроклин, сульфиды	Молибденит, вольфрамит, касситерит
Полевошпатово (микроклин, альбит)-кварцевые, кварцевые, мусковит (биотит)-кварцевые, флюоритово-кварцевые жилы*	Граниты и вмещающие их метаморфические алюмосиликатные породы	Берилл	Берtrandит, фенакит, гельвин	То же	То же
Гематито-кварцевые и кварцевые жилы	То же	Гельвин, даналит	Берtrandит, берилл, фенакит	Кварц, слюды, гематит, флюорит	" "
Кварцевые и полевошпатово-кварцевые жилы	Карбонатные породы	Гельвин, даналит	То же	Кварц, альбит, флюорит	Шеелит
Плагиоклазово (олигоклаз — альбит)-кварцевые, биотит (флогопит)-кварцевые, мусковит-кварцевые жилы*	Измененные ультраосновные и основные породы	Берилл	Изумруд	Кварц, биотит, флогопит, мусковит, олигоклаз, альбит, флюорит	Молибденит, вольфрамит

Типы месторождений		Вмещающие породы		Бериллиевые минералы		Характерный парагенезис	
				главные	второстепенные	главные минералы	сопутствующие редко-металлические минералы
<i>V. Месторождения, связанные с формациями средне- и низкотемпературных гидротермальных образований</i>							
Флюоритизированные кислые эффузивные породы*	Липариты (риолиты)	Берtrandит (гельберtrandит?)	—	Флюорит, топаз, халцедон	—		
Месторождения сульфидно-касситеритовой формации	Метаморфизованные песчано-сланцевые породы	Гельвин — даналит	Берилл, фенакит	Флюорит, сульфиды	Касситерит		
Метасоматические полиметаллические месторождения в известняках	Карбонатные породы	То же	—	Сульфиды, хлорит	—		
Карбонатные жильные образования	То же	Берилл (изумруд)	Гельвин — даналит	Кальцит, флюорит	Карбонаты редких земель		
Альпийские жилы	Метаморфизованные алюмосиликатные осадочные породы	—	Эвклаз, фенакит, миларит, бавенит, гадолинит	Кварц, ортоклаз, цеолиты	—		

Б. Связанные со щелочными породами

Замещенные гагманит-натролитовые, альбит-натролитовые, уссингитовые пегматиты	Различные щелочные породы	Эпидидимит	Чкаловит, эвклидит, лейкофан, мелинофан	Альбит, натролит, гагманит, уссингит	Литионит, силикаты редких земель и др.
---	---------------------------	------------	---	--------------------------------------	--

Примечание. Звездочкой отмечены типы, имеющие практическое значение на бериллий.

авторы сочли возможным ограничиться характеристикой концентраций бериллия в пегматитах, а также в месторождениях, связанных с деятельностью высокотемпературных фторсодержащих растворов. Именно на примере этих наиболее интересных природных концентраций бериллия разрабатывались принципиальные вопросы геохимии бериллия, попытке экспериментальной проверки которых посвящена одна из глав книги.

В разделе использованы многочисленные новые данные о распределении бериллия в месторождениях, полученные авторами, а также опубликованные в периодической литературе за последнее десятилетие.

2. ПЕГМАТИТОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

Длительное время гранитные пегматиты считались единственным типом месторождений, в которых бериллий может накапливаться в количествах, имеющих промышленное значение. И хотя за последние 15 лет в нашей стране и за рубежом выявлены и изучены многие типы концентраций бериллия, не связанные с пегматитами, последние все же могут рассматриваться как классический тип месторождений бериллия, характеризующийся многообразием разновидностей берилла и других бериллиевых минералов, большая часть которых ранее связывалась исключительно с пегматитами.

Детальная характеристика бериллиеносных пегматитовых месторождений, приведенная в ряде специальных монографий (Ферсман, 1940; Беус, 1960; Солодов, 1962), дает в настоящее время достаточно полное представление об особенностях распределения и парагенезиса бериллиевых минералов в различных типах гранитных пегматитов (табл. 10). Следует подчеркнуть, что около 90% бериллия, присутствующего в бериллиеносных гранитных пегматитах, связано с бериллом (Беус, 1960), что определяет совершенно исключительную роль этого минерала при исследовании геохимических особенностей концентрации бериллия в этом типе месторождений.

Как известно, берилл является одним из наиболее характерных минералов различных типов редкометаллических гранитных пегматитов. Замечательные свойства и типоморфизм этого минерала всегда вызывали живейший интерес к бериллу со стороны многочисленных исследователей. Только за последние 50 лет бериллу и его разновидностям было посвящено более 250 минералогических и геохимических научных публикаций. Значительная часть этих работ рассматривает особенности типоморфизма берилла из пегматитовых месторождений. К их числу можно отнести также специальные исследования (Гинзбург, 1955; Беус, 1960; Фекличев, 1964), посвященные характеристике химического состава бериллов. На основе этих исследований могут быть выделены следующие типичные разновидности берилла, характерные для раз-

Распределение берилла в гранитных пегматитах

	Типы пегматитов		
	Мелкоблочные мусковит-микроклиновые	Крупноблочные и полидифференцированные мусковит-микроклиновые	Замещенные мусковит-альбитовые, сподумен-альбитовые и лепидолит-альбитовые
Пространственное положение скоплений и отдельных кристаллов берилла	Отдельные кристаллы и гнезда среди мелкоблочного пегматита, часто в блоках кварца. Ассоциирует с мусковитом. Иногда кристаллы в альбитизированном среднезернистом пегматите	На границе зоны блокового кварца с зоной блокового микроклина или среднезернистого пегматита. Иногда в блоковом кварце или в альбитизированном среднезернистом пегматите на границе с блоковой зоной. Постоянно ассоциирует с мусковитом	<i>Зона а.</i> На границе выделений блокового кварца (или кварц-сподуменовой зоны) с альбитовой (клевеландитовой) зоной <i>Зона б.</i> В альбитизированном блоковом микроклине вблизи обособлений блокового кварца <i>Зона в.</i> В обособлениях кварц-мусковитового или альбит-мусковитового замещающего комплекса <i>Зона г.</i> В среднезернистом альбитизированном пегматите на границе с блоками кварца <i>Зона д.</i> В мелкозернистом альбитовом замещающем комплексе (альбитовой зоне) <i>Зона е.</i> В обособлениях кварц-лепидолитового или альбит-лепидолитового замещающего комплекса <i>Зона ж.</i> В альбитизированном пегматите в эндоконтакте жилы или на контакте с ксенолитами <i>Зоны а, б, в, г, д, ж.</i> Кварц, мусковит, альбит <i>Зона е.</i> Лепидолит, кварц, альбит
Парагенезис берилла с породообразующими минералами пегматита	Кварц, микроклин, мусковит, альбит		<i>Зона а.</i> Белые и бледно-зеленые плохо образованные кристаллы неправильной или пирамидальной формы (натро-литиевая мо-
Характер берилла	В блоковых зонах хорошо образованные кристаллы бесщелочного берилла зеленого, голубого, голубовато-зеленого цвета; в ряде случаев полу-		

Второстепенные и акцессорные минералы пегматитов, ассоциирующие с бериллом	прозрачные и прозрачные. В среднезернистом альбитизированном пегматите плохо образованные, часто „фаршированные“ (в сростании с альбитом и кварцем) кристаллы (Беус, Залашкова, 1956)	дификация). Реже (в сподуменсодержащих жилах) короткопризматические до таблитчатых кристаллов <i>Зоны б, ж.</i> Светло-зеленые, желто-зеленые плохообразованные кристаллы, часто пирамидального облика (натриевая или натролитиевая модификации) <i>Зона в.</i> Мелкие кристаллы неправильной формы зеленого или голубовато-зеленого цвета (бесщелочная или натриевая модификации) <i>Зона г.</i> Плохообразованные кристаллы остропирамидального облика. Обычно начинены („фаршированы“) альбитом, кварцем, мусковитом <i>Зона д.</i> Мелкие (от долей до 1—2 мм) кристаллы, относительно равномерно рассеянные среди альбита <i>Зона е.</i> Неправильные или короткопризматические до таблитчатых бесцветные или розовые кристаллы (литиево-цезиевая модификация) <i>Зоны а, б, в, г, д, ж.</i> Зеленый турмалин, трифилин, литиофилит, спессартин, колумбит-танталит, касситерит, минералы висмута. В сподуменсодержащих пегматитах — сподумен, манган-колумбит, манган-танталит <i>Зона е.</i> Розовый и бесцветный турмалин, манган-колумбит, манган-танталит, микролит, стибитотанталит, бисмутотанталит, касситерит, поллуцит, лепидолит
	Апатит, колумбит-танталит	Трифилин, графтонит, апатит, колумбит-танталит, циртолит

личных типов и парагенетических комплексов гранитных пегматитов:

- 1) бесщелочной и слабощелочной (калиевый) берилл (также аквамарин, гелиодор, изумруд);
- 2) щелочной (натриевый) берилл;
- 3) щелочной (натро-литиевый и литиево-цезиевый) берилл (ростерит, воробьевит, морганит).

Каждая из разновидностей связана с определенной парагенетической ассоциацией пегматитов, характеризующей ту или иную стадию пегматитового процесса.

Детальная минералогическая характеристика разновидностей бериллов из пегматитов приведена в ряде монографий (Беус, 1960; Фекличев, 1964 и др.). Это позволяет, не останавливаясь на общих вопросах минералогии берилла, проанализировать особенности его парагенезиса в гранитных пегматитах с тем, чтобы составить суждение о геохимических особенностях образования этого интереснейшего минерала.

I. Бесщелочной и слабощелочной (калиевый) берилл. Эта разновидность берилла является типоморфным минералом блоковых и полнодифференцированных гранитных пегматитов мусковит-кварц-микроклинового состава, отличающихся отсутствием или весьма слабым развитием явлений альбитизации. Характерной текстурной особенностью этих пегматитов, как известно, является наличие кварцевого ядра или отдельных крупных блоков кварца, тяготеющих к центральной части пегматитовых тел.

Явления замещения в рассматриваемых пегматитах прослеживаются главным образом на границе между блоками кварца и окружающими его полевошпатовыми зонами. Они выражаются в образовании характерной кварц-мусковитовой оторочки (по микроклину и среднезернистому кварц-полевошпатовому пегматиту) или в незначительной альбитизации микроклина.

Берилл в подобных пегматитах образуется на границе блоковых выделений кварца с блоками микроклин-пертита или среднезернистого кварц-полевошпатового пегматита, окружающего кварцевое ядро. Весьма характерен парагенезис берилла с мусковитом или кварц-мусковитовым замещающим комплексом, образованным в результате замещения микроклин-пертита или плагиоклаза. В мелких и слабодифференцированных пегматитовых телах призматические кристаллы бесщелочного берилла иногда залегают во внутренних частях небольших кварцевых блоков.

Иногда кристаллы слабощелочного берилла, расположенные на границе между блоками кварца и микроклина, вырастают в микроклин. В этих случаях вокруг кристаллов берилла наблюдается оторочка альбитизации микроклина. Интересным примером подобного взаимоотношения могут служить своеобразные пегматитовые жилы, в которых кварцевое ядро имеет апофизы, проникающие в трещины блокового микроклина. На границе трещинных выделений кварца концентрируются призматические кри-

сталлы зеленого берилла с хорошо образованными головками, вырастающие в микроклин-пертит. Кристаллы окружены как бы чехлом альбитизированного микроклина.

Таким образом, несмотря на кажущуюся связь с незамещенными пегматитами, бесщелочной и слабощелочной берилл обычно тесно ассоциирует с типичными метасоматическими минералами — мусковитом и альбитом. Близка к рассматриваемой разновидности также модификация слабощелочного берилла, непосредственно связанная с кварц-мусковитовым замещающим комплексом, развивающимся на границе блоковых выделений кварца с полевошпатовыми зонами пегматита.

II. Щелочной (натриевый) берилл. Рассматриваемая разновидность берилла наиболее распространена в гранитных пегматитах. Она встречается практически во всех типах пегматитов и отличается разнообразием облика кристаллов и условий их нахождения. Наиболее широко натровая разновидность берилла развита в зонах альбитизации пегматитов мусковит-кварц-микроклинового и мусковит-кварц-альбитового типа.

Детальному исследованию морфологии кристаллов натриевого берилла и их сростков посвящены специальные работы (Беус, Залашкова, 1956; Фекличев, 1964), позволяющие сделать однозначный вывод о метасоматическом происхождении характеризующей разновидности берилла.

Очень часто пирамидальные и пирамидально-призматические кристаллы и сростки кристаллов берилла располагаются непосредственно в альбитизированном микроклин вблизи от контакта последнего с обособлениями блокового кварца или жилородными апофизами кварцевых блоков (рис. 3). Отмечены случаи, когда кристаллы берилла опережают фронт альбитизации микроклина, непосредственно проникая в неизмененный микроклин-пертит (рис. 4) или в частично альбитизированный пегматит на пере-

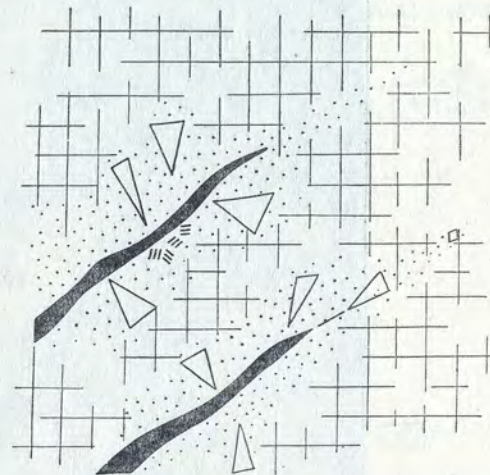


Рис. 3. Кристаллы натриевого берилла в альбитизированном крупноблочном микроклин в связи с трещинными апофизами кварцевого ядра пегматитового тела (Центральная Азия).
Масштаб 1 : 10

1 — блоковый микроклин; 2 — кварц; 3 — альбитизированный микроклин; 4 — мусковит; 5 — берилл

довом фронте сплошной альбитизации или мусковитизации (рис. 5, 6). В случае развития альбитизации вдоль контактов пегматитового тела натриевый берилл обычно выделяется в виде характерных конусовидных, часто «фаршированных» скелетных кристаллов вблизи контакта пегматита с вмещающими породами. Кри-



Рис. 4. Кристалл берилла на фронте замещения микроклина альбитом (Забайкалье). $\times 25$

сталлы берилла при этом ориентированы приблизительно перпендикулярно контакту.

Характерный парагенезис натриевого берилла — альбит и мусковит — главные минералы альбит-мусковитового замещающего комплекса гранитных пегматитов.

III. Натро-литиевый и литиево-цезиевый берилл. Рассматриваемые разновидности берилла являются типоморфными минералами интенсивно альбитизированных пегматитов, несущих высокие концентрации лития (альбит-кварц-сподуменовые, альбит-кварц-лепидолитовые пегматиты).

Следует отметить, что для описываемой разновидности берилла характерны те же самые парагенетические взаимоотношения, что и для натриевого берилла. Скопления натро-литиевого берилла в ряде случаев обнаруживаются вблизи границы клеветландитовой зоны с кварцевой или кварцево-сподуменовоной зоной пегматитового тела. Неправильные кристаллы и агрегаты кристаллов натро-литиевого берилла частично формируются в пределах или вблизи гнезд кварц-мусковитового комплекса, развивающегося в альбитовой зоне. Нередки также находки берилла этого типа среди клеветландита вблизи от контакта с вмещающими породами.

Как и в случае с натриевым бериллом, конусовидные кристаллы натро-литиевого берилла часто ориентированы перпендикулярно плоскости контакта жилы. Подобная ориентировка кристаллов иногда наблюдается в скоплениях берилла на контакте альбитовой зоны с кварцевым и кварцево-сподуменовым ядром. В этом случае кристаллы берилла располагаются примерно перпендикулярно к плоскости контакта кварцевого ядра.

Специфической формой нахождения натро-литиевого берилла является относительно равномерная вкрапленность мелких кристаллов в альбитовой зоне пегматита.

Интересно, что если в альбитовой зоне наблюдаются реликтовые включения микроклина, то концентрация берилла вокруг них заметно возрастает (рис. 7). Имеется много примеров (Беус, 1960), позволяющих связывать образование крупных кристаллов натро-литиевого и литиево-цезиевого берилла с перекристаллизацией натриевого берилла на более поздних стадиях пегматитообразования.

Литиево-цезиевый берилл обычно связан с обособлениями лепидолитового замещающего комплекса. Это наиболее редкая разновидность берилла, встречающаяся только в пегматитах лепидолит-кварц-альбитового типа.

Парагенезис натро-литиевой разновидности берилла практически не отличается от парагенезиса натриевого берилла. Для литиево-цезиевого берилла особенно характерна отмеченная выше ассоциация с лепидолитом.

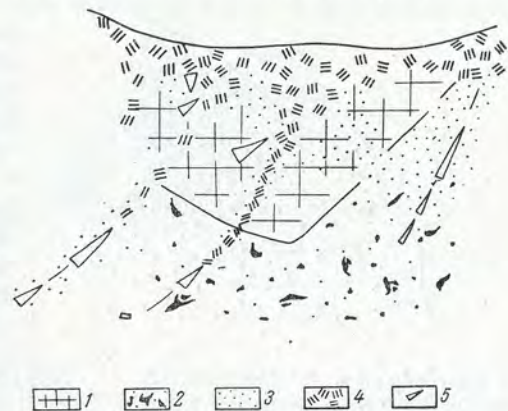


Рис. 5. Проникновение кристаллов натриевого берилла в среднезернистый пегматит апографической структуры на фронте мусковитизации (Центральная Азия). Масштаб 1:10

1 — блоковый микроклин; 2 — апографический пегматит; 3 — альбит; 4 — мусковит; 5 — берилл

IV. Берилл в миароловых пустотах. В зависимости от типа пегматита в миароловых пустотах могут быть встречены все разновидности берилла. В миаролоносных камерных и шпировидных пегматитах обычно встречаются типичные бесщелочные или слабощелочные (калиевые) бериллы. Их кристаллы в ассоциации с кварцем и слюдой приурочены к полостям — занорышам пегматитов, отличающимся слабым развитием альбитизации. Последняя все же всегда развита и проявляется как в замещении микро-

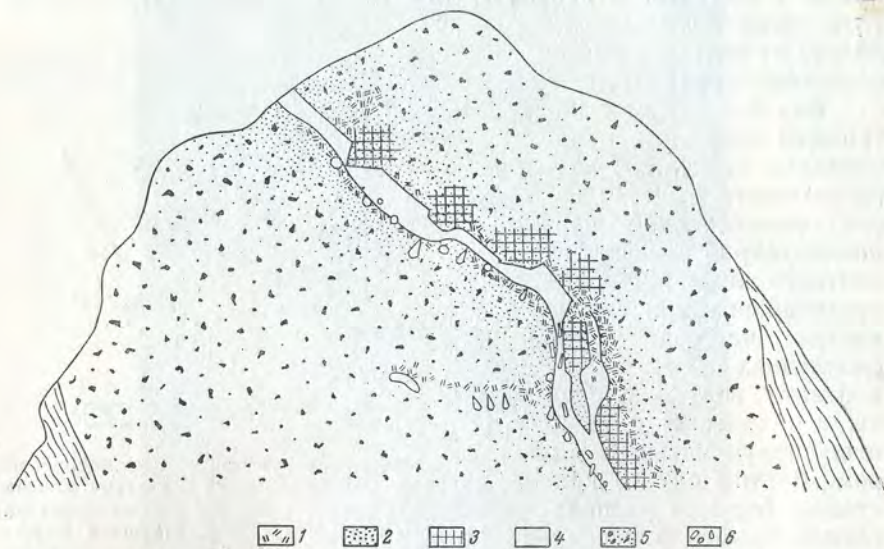


Рис. 6. Берилл в среднезернистом альбитизированном пегматите апографической структуры на границе с центральной зоной кварца (Центральная Азия). Масштаб 1 : 10

1 — апографический пегматит; 2 — апографический пегматит альбитизированный; 3 — микроклин блоковый; 4 — кварц; 5 — мусковит; 6 — берилл

клина, окружающего занорыш, так и в образовании щеток альбита, выстилающих стенки пустот.

В миаролоносных пегматитах, отличающихся более интенсивным развитием процессов замещения, присутствует натриевая, натро-литиевая и даже литиево-цезиевая разновидность берилла. Две последних разновидности, как правило, ассоциируют с литиевыми слюдами, альбитом и литиевыми турмалинами. Нередки случаи образования идеальных кристаллов щелочных бериллов в пустотах выщелачивания литиевых пегматитов.

Следует подчеркнуть, что в гранитных пегматитах с бериллом связана основная масса бериллия. В то же время все прочие минералы бериллия, встречающиеся в гранитных пегматитах (хризоберилл, бертрандит, фенакит, фосфаты бериллия и др.), по сравнению с бериллом количественно играют ничтожную роль.

При этом в большинстве случаев удается установить более позднее происхождение перечисленных минералов, связанное с изменением берилла на поздних гидротермальных этапах пегматитового процесса, когда он становится неустойчивым и разлагается с образованием новых парагенетических ассоциаций.

Исключение в данном случае составляет хризоберилл, образующийся вместо берилла, или в ассоциации с ним, в пегматитовых телах, обогащенных алюминием за счет ассимиляции вмещающих глиноземистых пород. Подобные пегматиты, содержащие хризоберилл, характеризуются мусковит-кварц-олигоклазовым составом и, кроме хризоберилла, содержат ряд других высокоглиноземистых минералов таких, как силлиманит, дистен, лазулит (Беус, 1960). Для хризоберилла характерна особо тесная ассоциация с мусковитом и кварцем.

Анализируя парагенетическую ассоциацию плагиоклаз (олигоклаз—альбит)—кварц—мусковит—хризоберилл—берилл, в зависимости от химических потенциалов калия и натрия, условно приняв в качестве «инертных» компонентов кремний, алюминий и бериллий, имеем в точке невариантного равновесия устойчивую ассоциацию из пяти минералов Кв—Му—Пл—Бе—Хр. Построение пучка линий, характеризующих моновариантные равновесия в системе по методу Скрейнемаркера и Коржинского (Коржинский, 1957), позволяет заключить (рис. 8), что весьма характерная для пегматитов ассоциация мусковит—кварц—берилл, по сравнению с ассоциацией мусковит—кварц—хризоберилл, устойчива в условиях более высокого потенциала калия и, по мере увеличения химического потенциала натрия, сменяется трехминеральным парагенезисом плагиоклаз (альбит, олигоклаз—альбит)—мусковит—берилл. В отличие от парагенезисов, содержащих берилл, парагенезисы с хризобериллом (без берилла) характерны для условий минимальных химических потенциалов калия и натрия. Последнее соответствует тенденции нахождения хризоберилла в пегматитах, обогащенных плагиоклазом олигоклазового ряда и содержащих незначительное количество альбита и микроклина.

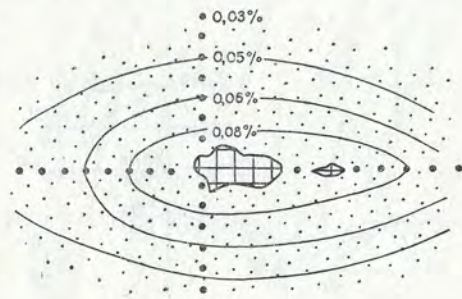


Рис. 7. Изоконцентранты распределения содержания окиси бериллия (связанной с рассеянной вкрапленностью мелкокристаллического берилла) в мелкозернистом альбитовом пегматите вокруг реликтового обособления микроклин-пертита (в центре). Черные точки — точки отбора проб (Средняя Азия)

Распределение бериллия в гранитных пегматитах с различным содержанием берилла (закон распределения близок логнормальному)

Характеристика пегматита	Среднее		Дисперсия логарифмов содержаний	Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний	Коэффициент вариации**, %	Пределы колебания содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений, г/т
	содержание Be, г/т (максимально правдоподобная оценка)*	логарифмов содержаний				
Пегматит керамический, не содержащий минералов бериллия — Украина, р. Корчик (10 бороздовых проб) . . .	1,45 ± 0,32	0,107	0,060	0,245	38	0,3—5,3
Блоковый мусковит-микроклиновый пегматит, содержащий 0,2% крупных кристаллов берилла — Средняя Азия (18 валовых проб) . . .	85,0 ± 39,0	1,630	0,292	0,540	98	2,0—964,0
Замещенные мусковит-альбитовые пегматиты, содержащие 0,5% мелкокристаллического берилла — Забайкалье (50 бороздовых проб) .	200 ± 14	2,274	0,024	0,156	24	80—450
Замещенный сподумен-альбитовый пегматит, содержащий 0,5% мелкокристаллического берилла — Забайкалье (60 бороздовых проб) .	185 ± 9	2,239	0,015	0,122	19	90—340

* Ошибка среднего определена с вероятностью 0,95.

** Коэффициент вариации определен с учетом логнормального распределения.

Распределение бериллия в породообразующих минералах бериллоносных и непродуктивных с точки зрения бериллия гранитных пегматитов (закон распределения — логнормальный)

Минералы*	Среднее		Дисперсия логарифмов содержаний	Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний	Пределы колебания содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений, г/т
	содержание Be, г/т (максимально правдоподобная оценка)	логарифмов содержаний			
Микроклин-пертит из берилл-содержащих пегматитов Казахстана, Средней Азии, Забайкалья и Кольского п-ова (20)	5,3	0,656	0,068	0,261	1—20

Что же касается берtrandита и фенакита, то оба эти минерала в пегматитах в большинстве случаев, как уже отмечалось, встречаются в качестве продуктов позднегидротермального изменения берилла, ассоциируя в этих случаях со слюдой и поздним полевым шпатом: берилл → берtrandит (реже фенакит) + мусковит + микроклин.

Зависимость подобного перехода от режима кислотности — щелочности минералообразующих растворов будет рассмотрена при

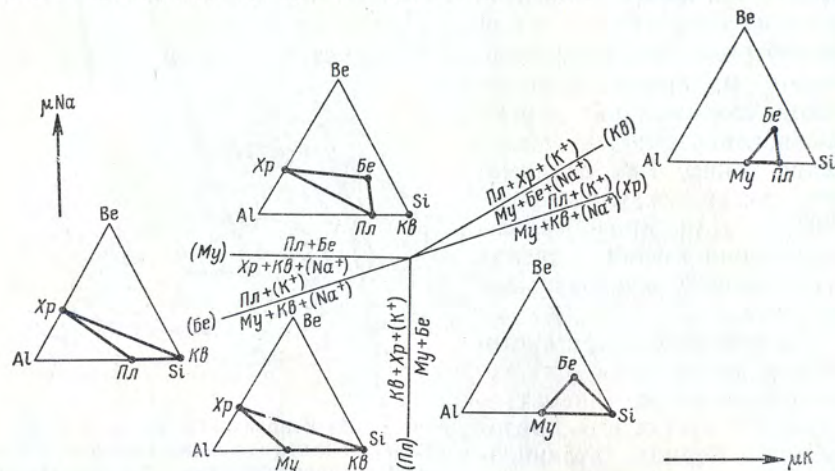


Рис. 8. Диаграмма зависимости парагенезисов мусковит-кварц-плагноклазовых пегматитов с хризобериллом от химических потенциалов калия и натрия

Кв — кварц; Му — мусковит; Пл — плагноклаз; Бе — берилл; Хр — хризоберилл

характеристике парагенезисов минералов бериллия грейзеновых месторождений.

Особенности распределения бериллия в гранитных пегматитах, содержащих берилл и не несущих минералов бериллия, характеризуются резкими различиями (табл. 11). Последние проявляются особенно четко при сравнении распределения примеси бериллия в породообразующих минералах бериллоносных и непродуктивных с точки зрения бериллия пегматитов (табл. 12).

Судя по данным табл. 12 мусковит может быть использован в качестве весьма контрастного индикатора при поисках берилл-содержащих пегматитов, на что уже указывалось ранее (Heinrich, 1962; Беус, 1966). Следует отметить, что аналитическая проверка тщательно отобранного материала не подтвердила отмечавшихся в предыдущих работах (Беус, 1960₁) содержаний бериллия в мусковитах, превышающих 60 г/т. Любопытна и заслуживает дальнейшего уточнения полная аналогия распределения бериллия в альбите и гранате, отобранных из одних и тех же пегматитовых тел.

Минералы*	Среднее		Дисперсия логариф- мов содер- жаний	Среднее квадрати- ческое отклонение логарифмов содержаний	Пределы колебания содержаний с вероят- ностью 0,01 для гранич- ных зна- чений, г/т
	содержание Be, г/т (макси- мально право- подобная оценка)	логариф- мов содер- жаний			
Микроклин-пертит из керами- ческих и слюдяных пегматитов, не содержащих берилла — Северо- Запад СССР, Украина** (20) .	1,45	0,102	0,055	0,235	0,3—5
Кварц из бериллсодержащих пегматитов Казахстана, Средней Азии и Забайкалья (16)	2,3	0,320	0,047	0,217	0,6—8
Кварц из керамических и слю- дяных пегматитов Украины (10) .	Менее 1	—	—	—	Менее 1
Мусковит из бериллсодержа- щих замещенных пегматитов Ка- захстана, Средней Азии и Забай- калья (20)	22,0	1,325	0,023	0,152	9—52
Мусковит из керамических и слюдяных пегматитов Украины (18)	2,0	0,182	0,120	0,346	0,2—12
Альбит из бериллоносных пег- матитов Казахстана, Средней Азии, Забайкалья (30)	9,5	0,875	0,090	0,300	1,5—40
Лепидолит (те же районы) (10) .	32,5	1,456	0,060	0,245	6—140
Гранат (те же районы) (12) . . .	8,9	0,853	0,090	0,300	1,1—47
Турмалин (те же районы) (22) .	12,4	1,032	0,061	0,247	2,5—45

* В скобках дано количество проб.

** В выборку не включались керамические пегматиты, обогащенные минералами редких земель.

Характер распределения бериллия в породообразующих минералах гранитных пегматитов позволяет оценить максимальное содержание бериллия, связанного с примесью элемента в породообразующих минералах замещенных мусковит-альбитовых и сподумен-альбитовых пегматитов порядком 30 г/т (в среднем 6—7 г/т). Имеющиеся фактические материалы (Беус, 1960; Солодов, 1962) подтверждают приведенные расчетные данные. В подавляющем большинстве случаев в пегматитах, содержащих 0,2% и более берилла, общее относительное количество бериллия, рассеянного в виде примеси в породообразующих и второстепенных минералах, колеблется от 4 до 7%.

Распределение бериллия в гранитных пегматитах по вертикали

Вертикальная зональность пегматитовых полей, изученная на примерах хорошо развитых полей редкометальных пегматитов Забайкалья, Казахстана и других районов, убедительно свидетель-

ствует о ведущей роли в формировании вертикальной зональности высокотемпературного послемагматического метасоматоза. При этом характер вертикальной зональности является одним из главных факторов, определяющих распределение редкометальной, в том числе бериллиевой минерализации, в пределах каждого конкретного пегматитового поля.

Как известно, наиболее глубокие эрозионные срезы полей редкометальных пегматитов, характеризующие корни пегматитовой инъекции, представлены телами кварц-микроклиновых пегматитов графической и апографической структуры, в которых явления замещения практически не развиты или развиты в очень слабой степени¹. Бериллиевые минералы в этих глубинных зонах пегматитовых полей, формировавшихся в условиях высокой активности калия в пегматитообразующих растворах, как правило, отсутствуют. Отдельные кристаллы бесщелочного зеленовато-голубого или светло-зеленого берилла изредка встречаются в участках пегматитовых тел, в которых появляются зачатки зон грубозернистого или блокового пегматита, как правило, в ассоциации с пластинками и пачками мусковита. Еще реже кристаллы берилла в подобных пегматитах приурочены к занорышам — миаролам, представляя заключительную стадию формирования пегматита в пределах рассматриваемых глубинных срезов пегматитовых полей.

Содержание бериллия в графических пегматитах, характеризующих наиболее глубокий эрозионный срез бериллоносных пегматитовых полей, колеблется от менее 0,5 до 7 г/т, составляя в среднем 3,5 г/т, что в общем случае меньше среднего содержания бериллия, свойственного гранитам. В отдельных участках пегматитовых тел, обычно в связи с появлением мусковита, содержание бериллия увеличивается до первых тысячных долей процента.

Таким образом, концентрации бериллия для недифференцированных пегматитов корневых частей бериллиеносных пегматитовых полей, формировавшихся в условиях высокой активности калия, не характерны.

Горизонт преобладающего развития недифференцированных существенно графических пегматитов по восстанию постепенно сменяется пегматитами, в которых главное значение приобретает зона блокового кварц-микроклинового пегматита. В апикальных участках пегматитовых тел этого яруса заметное развитие местами получают проявления альбитизации, преимущественно накладыва-

¹ Имеются в виду явления мусквитизации и альбитизации пегматитов, а не способ их образования. С позиций формирования пегматитов из существенно водных высокотемпературных надкритических (флюидных) и гидротермальных растворов в данном случае не имеет принципиального значения образовались ли существенно микроклиновые пегматиты путем непосредственной кристаллизации растворов, характеризовавшихся высокой активностью калия в трещинах вмещающих пород, или путем метасоматоза первичных гранитоидов, пропитанных подобными растворами в зонах тонкой трещиноватости.

вающиеся на зону кварц-микроклинового пегматита апографической структуры. Наиболее крупные пегматитовые тела обычно характеризуются более совершенной степенью дифференцированности, идущей вплоть до образования мощного кварцевого ядра и окружающих его гигантских блоков микроклин-пертита. Для пегматитовых образований рассматриваемого яруса характерно развитие мусковита в составе кварц-мусковитового замещающего комплекса, а также в виде отдельных крупных кристаллов и их агрегатов, замещающих полевые шпаты. Выделения мусковита обычно приурочены к участкам пегматитовых тел, прилегающих к блоковым обособлениям кварца. Вблизи кварцевых блоков в пегматитах рассматриваемого яруса прослеживаются также явления альбитизации блокового микроклина.

Для описываемых пегматитов характерно присутствие двух модификаций берилла, особенности парагенезиса которых были охарактеризованы выше. Бесщелочная модификация берилла ассоциирует с кварцем и мусковитом и связана с участками пегматитовых тел, не затронутыми альбитизацией. В их пределах развит натриевый берилл. Распределение берилла в пегматитовых телах весьма неравномерное гнездовое и, обычно, четко контролируется участками более совершенной степени дифференцированности пегматитовых тел, а также развитием явлений мусковитизации и альбитизации. Содержание бериллия в бериллоносных пегматитах рассматриваемого яруса обычно колеблется в пределах 0,003—0,04%. При этом с бериллом связано от 80 до 94% бериллия, присутствующего в пегматите. Из ассоциирующих с бериллом порообразующих минералов максимальное содержание бериллия характерно для мусковита (25—35 г/т). Содержание бериллия в полевых шпатах обычно изменяется от 3 до 7 г/т, а в кварце, как правило, не превышает 0,5 г/т. Коэффициент вариации содержаний бериллия в блоковых и полнодифференцированных пегматитах обычно значительно превышает 100%.

По восстанию пегматитовых тел в пределах пегматитового поля в них, как правило, увеличивается степень альбитизации. В результате верхний ярус бериллоносных пегматитовых полей представлен существенно альбитизированными пегматитами, обогатенными целым рядом редких элементов, в том числе и бериллием. Характер распределения берилла (натро-литиевая и литиево-цезиевая модификации) в замещенных пегматитах всецело определяется особенностями развития явлений замещения и не находится в прямой зависимости от степени дифференцированности данного горизонта пегматитового тела, как это отмечалось для пегматитовых образований предыдущего, более глубокого, яруса.

В замещенных пегматитах верхнего яруса пегматитовых полей в составе щелочных модификаций берилла концентрируется основная масса бериллия гранитных пегматитов. Содержания бериллия в пегматитах характеризуемого яруса наиболее высокие

для рассматриваемого типа месторождений и колеблются от 0,01 до 0,04% при относительно равномерном распределении содержания в пределах пегматитовых тел на всю глубину распространения альбитизации (в ряде случаев на глубину 200—400 м по падению).

Таким образом, область максимальной концентрации бериллия в пегматитах связана с участками интенсивной деятельности послемагматических растворов, отличавшихся высокой активностью натрия.

Резюмируя имеющиеся данные о распределении берилла в различных типах гранитных пегматитов, нельзя не отметить одну особенность его образования, характерную для всего процесса формирования бериллоносных пегматитов. Необходимо подчеркнуть, что нет никаких оснований связывать образование берилла с температурным режимом пегматитового процесса. Берилл выделяется на всех стадиях пегматитообразования в условиях последовательного развития явлений метасоматического замещения. При этом образование берилла тесно связано с возникновением условий, которые, судя по особенностям парагенезиса главных минералов, определяют увеличение щелочности минералообразующих растворов.

Действительно, увеличение щелочности минералообразующих растворов имеет место в процессах замещения микроклина альбитом, кварцем и мусковитом. Во всех случаях проявления подобных процессов в пегматитах мы наблюдаем концентрацию берилла на передовом фронте метасоматоза, который может рассматриваться как фронт максимального увеличения щелочности минералообразующих растворов.

Приведенный выше обзор парагенезисов берилла в пегматитах в достаточной степени подтверждает высказанное предположение.

3. БЕРИЛЛИЕНОСНЫЕ МЕТАСОМАТИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННЫЕ ГРАНИТЫ (АПОГРАНИТЫ)

Метасоматически измененные гранитоиды — апограниты, отличающиеся наличием относительно высоких концентраций бериллия, в большинстве случаев представляют собой наиболее глубоко измененные процессами альбитизации и грейзенизации метасоматические фации кислых и ультракислых гранитных комплексов (Беус, Ситнин, 1959; Беус и др., 1962). В более редких случаях повышенные концентрации бериллия имеют место в щелочных разностях апогранитов рибекит-альбитового типа.

Бериллиеносные апограниты мусковит-альбитового типа, связанные с грейзеноносными комплексами гранитоидов, обособляются в апикальных участках гранитных массивов, нередко нацело слагая отдельные куполовидные выступы этих массивов и их апофизы. Развитие бериллиеносных апогранитов мусковит-альби-

тового состава в ряде случаев отмечается также в виде зон, контролируемых крупными нарушениями в пределах массива гранитов. Макроскопически апограниты рассматриваемого типа представляют собой лейкократовые мелкозернистые (реже до среднезернистых) породы аплитовидного или порфировидного облика, состоящие из альбита (10—60%), кварца (35—60%), мусковита (5—15%) и микроклина (5—20%). Типоморфным минералом рассматриваемых пород является мусковит, часто отличающийся характерным светло-зеленым цветом.

В результате микроскопического изучения взаимоотношения минералов в характеризующихся апогранитах могут быть выделены три одновременные парагенетические ассоциации минералов:

I — (реликтовая) — микроклин-пертит, олигоклаз-альбит;

II — альбит;

III — кварц, мусковит.

В отдельных массивах развивается также поздний альбит, замещающий минералы грейзенового (III) парагенетического комплекса, и поздний микроклин, присутствующий в виде отдельных свежих, четко решетчатых кристаллов. Главным носителем и концентратором бериллия в апогранитах мусковит-альбитового типа является берилл. Гораздо меньшее значение имеет берtrandит, изредка в виде одиночных мелких кристаллов отмечаются фенацит и хризоберилл.

Связующим звеном бериллиеносных апогранитов с материнскими гранитоидами служат массивы биотитовых, двуслюдяных, реже мусковитовых гранитов, в апикальных частях которых развиваются участки и зоны альбитизации. Подобные массивы, известные в пределах распространения позднегерцинских и киммерийских комплексов гранитоидов Сибири, Забайкалья и Юго-Восточной Азии, сложены в основном биотитовыми и двуслюдяными порфировидными гранитами, отличающимися широким развитием явлений ранней микроклинизации (Беус, Залашкова, 1962).

Переход от неравномерно альбитизированных и грейзенизированных участков гранитных массивов к биотитовым гранитам глубоких горизонтов, обогащенным микроклином, осуществляется постепенно путем уменьшения альбитизации. Наиболее интенсивная альбитизация наблюдается в апикальных участках гранитных массивов рассматриваемого типа в зонах повышенной трещиноватости. В этом случае характерно образование маломощных (от единиц до 20—30 см) трещинных метасоматических тел мелкозернистых кварц-альбитовых пород, внешне напоминающих аплиты. В отличие от последних эти породы сложены зернами альбита и кварца и содержат мелкие кристаллики акцессорного берилла, встречаются также довольно многочисленные реликты альбит-олигоклаза и микроклин-пертита.

Кристаллы и зерна голубовато-зеленого или бледно-зеленого берилла (размером до 1—2 мм) обычно концентрируются около прожилков кварц-альбитовых пород, проникая в слабо измененные

граниты на 0,5—2 см. Под микроскопом можно наблюдать, как отдельные мелкие призматические кристаллы берилла вырастают в крупные зерна микроклина. Более крупные кристаллы берилла (размером до 5×2 см) местами образуются в связи с трещинами, пересекающими практически неизмененные граниты. В этом случае кристаллы берилла располагаются в пределах узкого (до 20—30 см) ореола альбитизации, сопровождающего трещины, и часто ориентированы приблизительно перпендикулярно к плоскости трещин. Обычно крупные кристаллы берилла имеют пойкилитовый характер и содержат многочисленные реликты кварца, плагиоклаза и микроклин-пертита вмещающих гранитов.

С массивами гранитов, включающих участки и зоны альбитизации и грейзенизации, обычно генетически связаны грейзеновые, кварцевожилые или штокверковые месторождения вольфрама, молибдена или олова, а также бериллия, формирующиеся в пределах структурно благоприятных участков экзоконтактной зоны массива. В ряде случаев от подобных слабо измененных массивов гранитоидов отходят куполовидные выступы и апофизы, сложенные типичными мусковит-альбитовыми апогранитами с берилловой минерализацией.

Особенности взаимоотношения берилла с главными породообразующими минералами апогранитов позволяют однозначно выделить две главные генерации этого минерала. Первая связана с процессом ранней (догрейзеновой) альбитизации гранитов. Берилл этой генерации обычно наблюдается в альбитизированном граните в виде микроскопических выделений (размером десятки — сотни доли миллиметра), имеющих форму идиоморфных призматических кристаллов, реже — призматических зерен, неправильных выделений или микроскопических прожилков, секущих зерна микроклин-пертита и альбит-олигоклаза.

Весьма постоянна тесная ассоциация берилла I с кварцем, альбитом и флюоритом. В участках апогранитов, содержащих многочисленные реликты микроклина, кристаллы берилла часто наблюдаются на границе между зернами микроклина и замещающего его альбита, в ряде случаев вырастая в микроклин или в кварц, подобно тому, что было отмечено ранее для пегматитов (рис. 9).

Под микроскопом обычны явления замещения бериллом первой генерации раннего олигоклаз-альбита и микроклин-пертита. Более крупные зерна берилла I в ряде случаев содержат реликты этих минералов. В то же время берилл I, в свою очередь, интенсивно разъедается грейзеновым кварцем и мусковитом (рис. 10) (Беус, Ситнин, 1960; Беус и др., 1962). В интенсивно альбитизированных участках апогранитов кристаллы берилла, располагающиеся среди зерен альбита, обычно также несут на себе следы коррозии альбитом (рис. 11 и 12).

Для рассматриваемой генерации берилла характерно относительно равномерное распределение мелких кристаллов берилла



Рис. 9. Берилл I в мусковит-микроклин-кварц-альбитовом апограните. $\times 25$

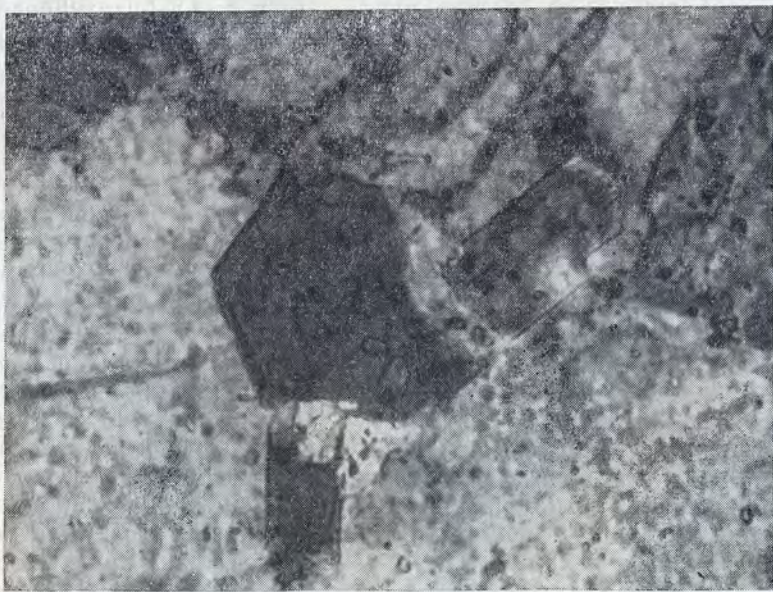


Рис. 10. Замещение берилла I (темное) грейзеновым мусковитом. $\times 150$ (Забайкалье)

в альбитизированной породе, которое оценивается коэффициентом вариации 45—70%.

Равномерное распределение берилла нарушается в зонах развития более интенсивного высокотемпературного окварцевания, связанного с начальной стадией грейзенизации. Судя по результатам микроскопического и аналитического исследования, в этих участках имело место активное растворение берилла первой генерации и уменьшение содержания бериллия в апограните до первых тысячных и даже десятитысячных долей процента.

Таким образом, по мере развития явлений окварцевания неравномерность распределения бериллия в апограните увеличивалась за счет его выноса из окварцованных участков апогранитов и образования более поздних концентраций берилла II, связанных с заключительной стадией грейзенового процесса. Характер распределения бериллия в апогранитах со слабым и интенсивным проявлением окварцевания на примерах типичных массивов Забайкалья и Казахстана приведен в табл. 13.

Таблица 13
Распределение бериллия в мусковит-альбитовых апогранитах

Характер апогранита	Среднее арифметическое		Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний	Коэффициент вариации, %	Пределы колебания содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений, г/т
	содержаний, г/т	логарифмов содержаний			
Со слабым проявлением окварцевания	$71,5 \pm 10,0$	1,74	0,096	46	40—92
С сильным проявлением окварцевания и неравномерным распределением альбитизации . . .	$81,0 \pm 30,0$	1,96	0,250	180	25—347

Берилл второй генерации в апогранитах тесно связан с явлениями грейзенизации. Его длиннопризматические кристаллы группируются в сростки, часто имеющие радиально-лучистую форму, или образуют параллельно-шестоватые агрегаты. Характерно также выделение сплошных масс берилла, выполняющих прожилки. Распределение берилла второй генерации в апогранитах весьма неравномерно (коэффициент вариации содержаний обычно превышает 100%). При этом, как правило, четко фиксируется трещинный контроль распределения как скоплений, так и отдельных кристаллов берилла (размер широко колеблется от долей миллиметра до 7×3 см).

Образование трещин и тонких прожилков, выполненных мономинеральными скоплениями берилла, особенно характерно для передового фронта грейзенизации. При этом тонкие берилловые



Рис. 11. Кристаллы берилла в мелкозернистом альбите. $\times 25$



Рис. 12. Кристалл берилла (темное, погашен), замещаемый альбитом (светлое) в апограните. $\times 25$

прожилки в ряде случаев проникают даже в слабо измененные граниты. В других случаях тонкими трещинками в апограните контролируется распространение крупных кристаллоблоков берилла. Последние часто располагаются длинной осью перпендикулярно к плоскости трещины, целиком располагаясь в апограните или частично измененном граните. Характерной особенностью таких кристаллов является наличие большого количества



Рис. 13. Реликты плагиоклаза в кристалле берилла из апогранита. $\times 25$ (Забайкалье)

пойкилитовых вростков кварца, микроклина и плагиоклаза, имеющих четко реликтовый характер (рис. 13).

Свойства берилла второй генерации апогранитов и его взаимоотношения с породообразующими минералами практически полностью сопоставимы со свойствами берилла грейзеновых месторождений, характеристика которых будет дана ниже. Генетическая связь между ранней и поздней генерациями берилла может быть иллюстрирована на примере одного из характерных месторождений берилла, связанного с массивом бериллсодержащих апогранитов (Юго-Восточная Азия). Отличительной особенностью характеризуемого массива апогранитов является наличие системы пологих трещин, с которыми связана наиболее интенсивная грейзенизация и максимальные концентрации берилла. Подобная структура позволяет выделить в разрезе массива несколько поло-

гих сильно грейзенизированных зон, между которыми залегают мощные горизонты мусковит-альбитовых апогранитов со слабым проявлением грейзенизации.

Берилл первой генерации, связанный с апогранитами, распространен на месторождении достаточно широко. Рассеянной равномерной вкрапленностью мелких (доли миллиметра) зерен этого берилла обусловлено повышенное содержание бериллия в апогранитах, обычно колеблющееся около 0,004—0,007%. В пределах пологих сильно грейзенизированных зон содержание бериллия снижается до 0,0007—0,0012%.

В то же время в центральной части этих зон в трещинах грейзенизированного (окварцованного) апогранита появляются мономинеральные скопления берилла второй генерации, образующие почти горизонтальные маломощные (до 10 см) жилы и прожилки неправильной формы. Наряду с чисто берилловыми встречаются прожилки кварц-бериллового и альбит-бериллового состава. В результате каждая берилловая жила или прожилочка, залегающие в трещинах массива бериллсодержащих апогранитов, находятся как бы в чехле грейзенизированных пород, из которых бериллий вынесен грейзенизирующими растворами.

Таким образом, взаимоотношения берилла с породообразующими минералами апогранитов, изученные на примерах массивов бериллсодержащих апогранитов Сибири, Забайкалья и Казахстана, позволяют сделать вывод, что берилл первой генерации выделялся в начальные этапы стадии альбитизации на передовом фронте взаимодействия послемагматических растворов, производящих метасоматоз, с минералами гранитов, главным образом с микроклин-пертитом. В зонах интенсивного развития альбитизации берилл становится неустойчивым и начинает растворяться. Однако наиболее интенсивное растворение берилла первой генерации происходит при его взаимодействии с кислыми растворами начальных этапов стадии грейзенизации, производящими высокотемпературное выщелачивание (окварцевание) апогранитов (Беус, Залашкова, 1962). В эту стадию происходит интенсивный вынос бериллия из зон его первичной концентрации.

С другой стороны, особенности распределения берилла второй генерации в метасоматически измененных гранитоидах дают основание предполагать его образование из поздних грейзеновых или послегрейзеновых растворов на передовом фронте взаимодействия последних с замещаемыми породами, а также на заключительных этапах стадии грейзенизации из остаточных нейтрализованных растворов прореагировавших с вмещающими апогранитами.

Обращаясь к схеме геохимической эволюции процесса высокотемпературного послемагматического метасоматоза, намеченной в более ранних работах (Беус, Залашкова, 1962; Беус, 1963), необходимо подчеркнуть, что образование берилла в апогранитах

всецело связано с этапами метасоматического процесса, в течение которых имело место увеличение щелочности послемагматических растворов.

Подобное увеличение щелочности можно предполагать на передовом фронте взаимодействия альбитизирующих растворов с микроклином гранитов (ранняя стадия концентрации бериллия). Увеличение щелочности минералообразующих растворов характерно и для заключительных этапов стадии грейзенизации (Беус, 1960₂), не говоря уже о резком увеличении щелочности на передовом фронте взаимодействия кислых грейзенизирующих растворов с вмещающими гранитами или апогранитами (стадия концентрации бериллия, связанная с образованием берилла второй генерации).

В то же время этапы процесса, продукты которых свидетельствуют о повышении кислотности минералообразующих растворов (начальные этапы стадии грейзенизации), не являются благоприятными для концентрации бериллия. Наоборот, даже ранее выделившиеся бериллиевые минералы становятся в этих условиях неустойчивыми и вновь растворяются.

Таким образом, две стадии концентрации бериллия в апогранитах разделены стадией его преимущественной миграции. С этой точки зрения, вторая стадия концентрации бериллия в апогранитах в ряде случаев может обоснованно рассматриваться как процесс переотложения бериллия, связанный с закономерным изменением режима кислотности — щелочности минералообразующих растворов.

Следует отметить, что значительное общее увеличение щелочности минералообразующих растворов, по-видимому, также не благоприятствует концентрации бериллия. В частности, явления концентрации бериллия совершенно не характерны для условий максимальной щелочности минералообразующих растворов в апогранитах, проявляющейся в формировании позднего микроклина, завершающего процесс формирования парагенезисов апогранитов (Беус, Залашкова, 1962). В эту щелочную стадию процесса скорее всего имеет место вынос бериллия, проявляющийся в понижении его содержания в зонах апогранитов с заметным проявлением поздней микроклинизации.

В заключение краткой геохимической характеристики особенностей распределения бериллия в апогранитах остановимся на парагенетической связи бериллия с фтором. Подобная связь отчетливо проявляется в широком участии фтора в процессе послемагматической переработки гранитоидов, результатом которой является образование апогранитов. При этом необходимо подчеркнуть, что особо повышенная активность фтора в процессе формирования апогранитов способствует миграции бериллия за пределы гранитного массива и его концентрации среди вмещающих пород

в зоне экзоконтакта¹. Подобные явления, в частности, характерны для массивов апогранитов литионит-альбитового типа, апикальные кварц-альбитовые зоны которых обогащены топазом и лепидолитом.

Содержание бериллия в апогранитах этого типа колеблется в пределах 0,0005—0,0012%, в то же время в экзоконтакте подобных массивов, как правило, обнаруживаются повышенные концентрации бериллия, связанные с метасоматически измененными песчано-сланцевыми породами. Значительные масштабы выноса бериллия отмечаются также в условиях интенсивной микроклинизации гранитоидов. Наиболее широко явления концентрации бериллия, вынесенного в процессе формирования массивов апогранитов, развиваются в случаях, если вмещающими породами метасоматически измененных гранитоидов являются известняки или доломиты. В подобной обстановке могут формироваться крупные промышленные месторождения бериллия.

Как можно видеть из имеющегося материала, месторождения бериллия в мусковит-кварц-альбитовых апогранитах непосредственно связаны с бериллиевыми месторождениями грейзеновой (а в ряде случаев и кварцевожильной) формации. Эта связь достаточно часто проявляется в формировании грейзеновых и кварцевожильных месторождений бериллия непосредственно в трещинных зонах массивов апогранитов или среди вмещающих пород экзоконтактной зоны.

4. МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ ГРЕЙЗЕНОВОЙ ФОРМАЦИИ

В рассматриваемой группе месторождений объединены довольно разнообразные по минеральному составу и геологическим особенностям месторождения бериллия, являющиеся продуктами деятельности кислых высокотемпературных фторсодержащих растворов, характеризующих стадию грейзенизации послемагматических растворов, связанных с гранитоидами.

Геохимические особенности этой стадии, ранее рассмотренные одним из авторов (Беус, 1960², 1963), на основе анализа парагенетических ассоциаций минералов позволяют судить о закономерном уменьшении кислотности минералообразующих растворов по мере развития процесса грейзенизации. При этом нейтрализация кислых растворов и появление на заключительных этапах процесса растворов повышенной щелочности рассматривается большинством исследователей как результат взаимодействия минералообразующих растворов с вмещающими породами различного состава.

¹ Отмеченный фактор, по-видимому, является главной причиной образования наиболее значительных практически интересных концентраций бериллия за пределами массивов апогранитов в связи с месторождениями грейзеновой формации.

В связи с тем, что парагенетические ассоциации минералов, составляющие месторождения грейзеновой формации, являются продуктами метасоматического взаимодействия высокотемпературных растворов стадии грейзенизации с породами различного состава, минералогические особенности месторождений всецело определяются химическими особенностями вмещающих пород, подвергшихся метасоматической переработке.

В этой связи среди месторождений бериллия грейзеновой формации закономерно выделяются обособленные типы месторождений, образованные среди пород различного состава:

- 1) среди кислых и ультракислых алюмосиликатных магматических и метаморфических пород — собственно грейзеновые месторождения;
- 2) среди ультраосновных и основных алюмосиликатных пород — слюдиты и плагиоклазово-слюдистые жильные образования;
- 3) среди карбонатных пород — флюоритовые метасоматиты и апоскарновые образования.

Из табл. 8 видно, что каждый из выделенных типов характеризуется четко очерченным парагенезисом порообразующих и второстепенных минералов, а также специфической ассоциацией минералов бериллия. С месторождениями грейзеновой формации, развивающимися среди кислых и ультракислых алюмосиликатных пород, обычно тесно связаны штокверковые и кварцевожильные берилл-вольфрамитовые, берилл-молибденитовые и собственно берилловые месторождения, рассмотренные в разделе «Месторождения бериллия высокотемпературной кварцевожильной формации».

Месторождения бериллия грейзеновой формации среди кислых и ультракислых алюмосиликатных пород — собственно грейзеновые месторождения

Месторождения характеризуемой группы, известные в пределах Советского Союза и во многих странах за рубежом, за последнее десятилетие изучены достаточно хорошо. По особенностям парагенезиса бериллиевых минералов среди них выделяются берилловые, берилл-гельвиновые, бертрандитовые и гентгельвиновые грейзеновые образования.

Анализ фактического материала, характеризующего распределение берилла в грейзеновых месторождениях, свидетельствует о достаточно стабильных условиях концентрации бериллия в подобных образованиях, всецело зависящих от характера нейтрализации кислых грейзенизирующих растворов.

На ранних этапах грейзенизации, сопровождающихся интенсивным развитием кварцевых и топаз-кварцевых грейзенов (высокотемпературное кислотное выщелачивание), образование берилла происходит в ограниченных масштабах только на передовом фронте грейзенизации гранитов (рис. 14). Кристаллы берилла при этом

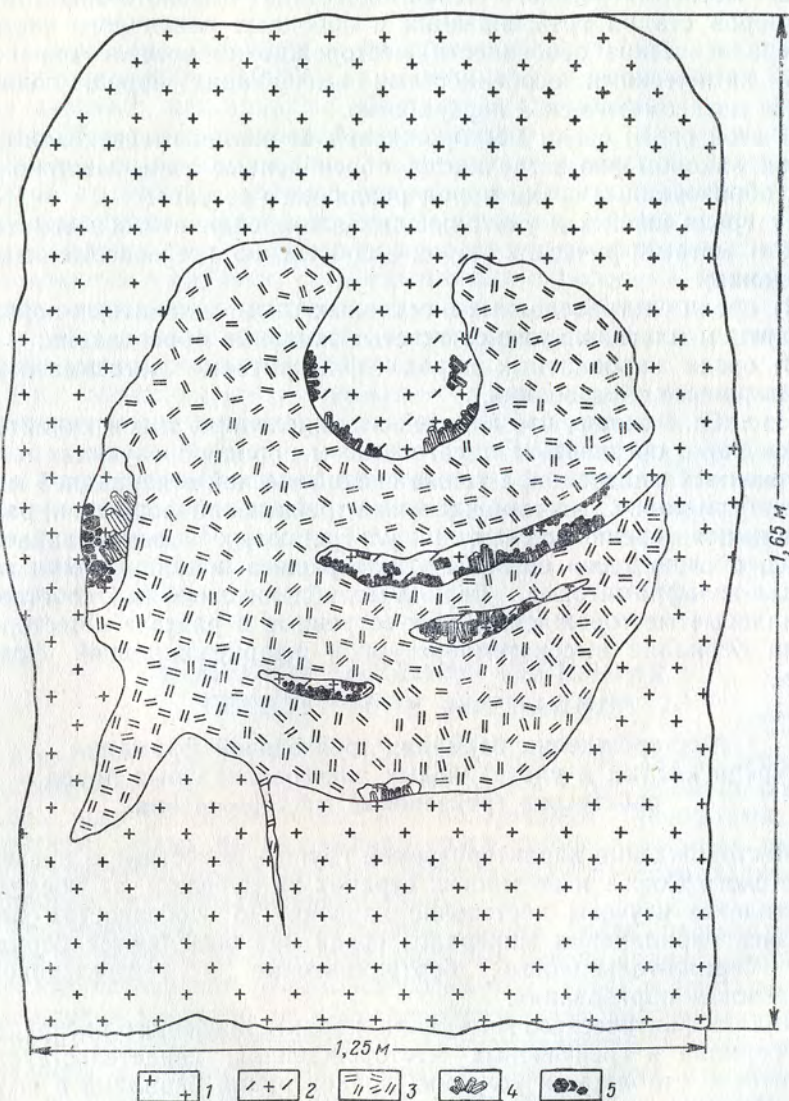


Рис. 14. Концентрация берилла и молибденита на передовом фронте
грейзенизации гранита (Юго-Восточная Азия)
1 — гранит; 2 — грейзенизированный гранит; 3 — грейзен; 4 — берилл; 5 — молиб-
денит

образуются в эндоконтактах или внешних зонах грейзеновых тел среди грейзенизированного гранита или кварц-слюдяного грейзена.

На некоторых месторождениях отмечено, что при разрастании внутренней зоны кварцевого или топаз-кварцевого грейзена имеет место растворение кристаллов берилла, образовавшихся на передовом фронте грейзенизации, и их замещение мелкозернистым кварцевым или топаз-кварцевым агрегатом. Подобные явления, в частности, ранее были описаны А. А. Беусом (1960₁) для района, где реликты характеризуемой генерации берилла в ряде случаев обнаруживаются во внешних участках зоны кварцевого и кварц-топазового грейзена жилородных грейзеновых тел. На резорбированной поверхности кристаллов берилла часто обнаруживаются наросты кристаллы более позднего топаза и хорошо образованные мелкие кристаллы берилла поздней генерации.

Максимальная концентрация бериллия в грейзеновых телах с хорошо развитой зоной кварцевого или топаз-кварцевого грейзена проявляется в образовании сплошных выделений берилла в трещинах в центральной части грейзеновых тел или скопления кристаллов берилла, аквамарина или гелиодора в пустотах-занорышах, также обычно приуроченных к внутренним участкам зоны кварцевого или топаз-кварцевого грейзена. Взаимоотношения берилла с грейзеновым кварцем, изученные на многих месторождениях в восточной части Советского Союза и в пределах Юго-Восточной Азии, свидетельствуют о более позднем образовании характеризуемой генерации берилла по отношению к кварцу.

В рассматриваемом случае сплошные выделения берилла часто обнаруживаются также в трещинах на флангах грейзеновых тел, а также в тонких трещинах, ответвляющихся от главного грейзенового тела.

В грейзеновых образованиях, характеризующих более поздние этапы стадии грейзенизации, в которых зоны высокотемпературного выщелачивания, представленные кварцевым или топаз-кварцевым грейзеном, отсутствуют или имеют зачаточное развитие, обычно развивается лишь одна генерация берилла. Берилл в грейзенах рассматриваемой группы образует в центральной части грейзеновых тел значительные по масштабам скопления, представленные тесными сростками кристаллов или сплошными выделениями бледно-зеленого или желто-зеленого берилла. Последний часто ассоциирует с мусковитом или кварцем. В ряде случаев кварц количественно преобладает над бериллом, образуя типичное для месторождений подобного типа кварц-берилловое трещинное выполнение.

Распределение бериллия в кварц-топазовых, кварц-слюдяных и кварцевых грейзенах было ранее описано на примере известных грейзенов Забайкалья (Беус, 1960). На рис. 15 приведены обобщенные данные изучения, характеризующие распределение бериллия по мощности грейзенового тела, содержащего реликты кристаллов берилла первой генерации вблизи границы с гранитами и

берилл-кварцевое трещинное выполнение в центральной части грейзенового тела.

Значительно более редки берtrandитсодержащие грейзеновые образования, обычно представленные берtrandит-кварц-слюда или берtrandит-слюда-кварцевыми грейзенами, содержащими литиевую слюду или сидерофиллит (биотит). Особенности парагенезиса в системе полевой шпат — слюда — кварц — берилл — берtrandит в зависимости от химических потенциалов фтора и сильных оснований

(калий, натрий) (рис. 16) позволяют судить, что ассоциация берtrandит — фторсодержащая слюда — кварц устойчива только в условиях относительно высокого потенциала фтора в минералообразующих растворах, проявляющегося в первую очередь в формировании фторсодержащих слюд¹.

На диаграмме (см. рис. 16) наиболее широкие поля дивариантного равновесия характеризуют ассоциации берилл — слюда — кварц и берtrandит — слюда — щелочной полевой шпат. Первая из них устойчива в широком диапазоне химического потенциала фтора при низком химическом потенциале сильных оснований. Следует подчеркнуть, что это наиболее характерная парагенетическая ассоциация берилла в грейзеновых месторождениях.

Ассоциация берtrandита со щелочным полевым шпатом и слюдой также устойчива в широком диапазоне химического потенциала фтора в растворах, однако она характерна уже для условий высокого потенциала сильных оснований в растворах. Подобные условия, по-видимому, имели место при формировании слюдяно-полевошпатовых грейзенов, связанных с рибекит-альбит-микро-

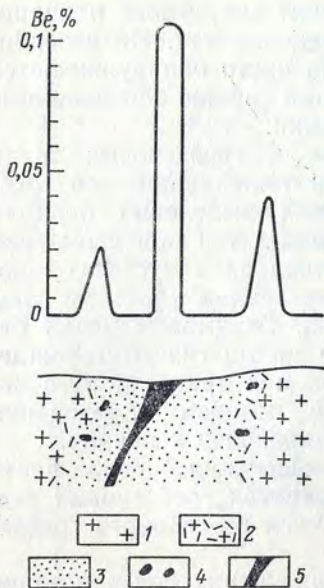


Рис. 15. Распределение берилла по мощности грейзенового тела

1 — гранит; 2 — гранит грейзенизированный (с мусковитом); 3 — топаз-кварцевый грейзен; 4 — реликты кристаллов берилла; 5 — кварцевое берилловое выполнение

условия, по-видимому, имели место при формировании слюдяно-полевошпатовых грейзенов, связанных с рибекит-альбит-микро-

¹ Диаграммы химических потенциалов строились по методу, предложенному Д. С. Коржинским (1957) с целью оценки роли химических потенциалов наиболее подвижных компонентов системы — сильных оснований и фтора, от которых в значительной мере зависит режим кислотности — щелочности процесса минералообразования. При этом в качестве условно инертных компонентов были приняты Si, Al, Be. Характер заключительных этапов процесса образования месторождений грейзеновой формации определяет подвижность большинства (в ряде случаев всех) компонентов (Беус, 1963). В этой связи построение диаграмм химических потенциалов в данном случае не преследует целей строгого термодинамического анализа, являясь методом оценки общей геохимической направленности процесса.

клиновыми и биотит-альбит-микрклиновыми апогранитами щелочного ряда.

Следует отметить, что если вместо фторсодержащей слюды в парагенезисе участвуют обычные мусковит или биотит, содержа-

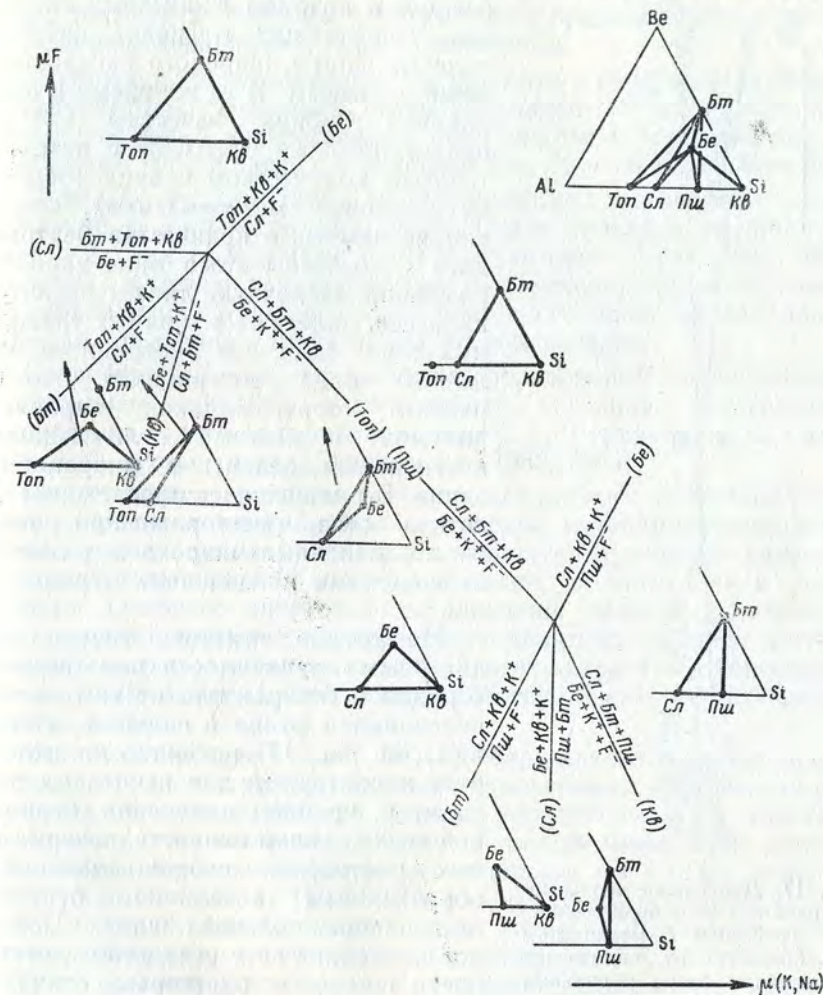


Рис. 16. Диаграмма зависимости парагенезисов бериллиеносных грейзенов с фторсодержащими слюдами от химических потенциалов фтора и сильных оснований

Кв — кварц; Сл — слюда (фторсодержащая); Пш — полевой шпат; Топ — топаз; Бе — берилл; Бт — берtrandит

щие незначительное количество фтора, то дивариантные поля устойчивости берtrandит-кварц-слюда, берилл-полевошпато-кварцевого и берилл-берtrandит-полевошпатового парагенезисов очень сильно сужаются за счет резкого увеличения полей устойчи-

ности главных парагенетических ассоциаций системы (берилл-слюдяно-кварцевой и берtrandит-слюдяно-полевошпатовой) (рис. 17).

Действительно, ассоциации берилла с полевым шпатом и кварцем, берилла с берtrandитом и полевым шпатом, берtrandита со слюдой и кварцем в обычных грейзенах, содержащих мусковит, кварц и полевые шпаты, широкого распространения не имеют. В то же время в ряде районов Сибири известны биотит-полевошпатовые грейзены с незначительным количеством кварца (обычно их называют метасоматиты), содержащие заметные количества берtrandита¹. Грейзены этого типа, характеризующие щелочную линию развития процесса, залегают в мощных трещинных зонах массивов апогранитов щелочного ряда, содержащих биотит, рибекит, торит, малакон, пироклор, колумбит и местами отличающихся интенсивным развитием микроклинизации. В ряде случаев прослеживается четкая связь месторождений этого типа с районами широкого развития субщелочных и щелочных гранитоидов.

Не трудно заметить также, что диаграмма зависимости парагенезиса берилла и берtrandита от химических потенциалов фтора и сильных оснований (см. рис. 17) наглядно иллюстрирует характерный для некоторых пегматитов процесс изменения берилла под воздействием позднегидротермальных растворов, сопровождающийся образованием ассоциации берtrandит-слюда-полевошпат. Подобное изменение есть результат деятельности щелочных растворов, отличающихся высокой активностью сильных оснований, в частности, калия.

Устойчивый парагенезис берtrandита с минералами грейзенов можно представить также для условий максимально высокого химического потенциала фтора в растворах, характеризующихся развитием топаза (см. рис. 16, верхняя часть). Подобные условия

¹ Характерной составной частью подобных грейзенов часто являются магнетит или гематит.

в природе, по-видимому, редки, так как берtrandит-топаз-кварцевая ассоциация (так же как и берилл-топаз-кварцевая) сколько-нибудь заметного развития в грейзеновых месторождениях не имеют. В незначительных масштабах распространение берtrandит (фенакит)-кварц-топазовых грейзенов наблюдалось в пределах трещинных зон апогранитов щелочного и нормального ряда.

Широкое поле устойчивости берtrandита в берtrandит-слюдяно-полевошпатовых грейзенах позволяет надеяться на возможность выявления новых перспективных месторождений бериллия рассматриваемого типа в связи с массивами апогранитов щелочного ряда.

Довольно редким типом бериллиеносных грейзеновых месторождений являются грейзены, содержащие минералы группы гельвина — даналита. В работе одного из авторов (Беус, 1960) была приведена краткая характеристика гельвинсодержащих грейзенов, подчеркивающая наличие общих черт в особенностях накопления берилла и гельвина в грейзеновых месторождениях.

Своеобразный тип грейзеновых образований, отличающихся накоплением цинковой разновидности гельвина — гентгельвина, в последние годы был изучен и описан С. И. Гурвичем, Л. С. Галецким, В. Ф. Лунько и др. (Гурвич и др., 1962, 1965).

Гентгельвинсодержащие грейзены приурочены к тектонической зоне в пределах докембрийского массива метасоматически измененных субщелочных гранитоидов, характеризующихся интенсивным развитием явлений микроклинизации, альбитизации и окварцевания. Особенно интенсивно эти явления развиты в пределах тектонической зоны, в структурно благоприятных участках которой сформировались грейзеновые тела биотит-кварц-альбит-микроклинового, кварц-сидерофиллит-микроклинового и кварц-сидерофиллитового состава.

Метасоматические тела биотит-кварц-альбит-микроклинового состава образуют в метасоматически измененных субщелочных гранитоидах тела неправильной формы, приуроченные к участкам пересечения тектонических трещин. Главным минералом метасоматических образований является микроклин (50—70%), меньшее значение имеют альбит (10—30%), кварц (10—15%) и биотит (3—5%). Довольно широко распространен магнетит. В качестве акцессорных минералов присутствуют циртолит, циркон, колумбит, касситерит, галенит, молибденит. Гентгельвин, содержание которого оценивается первыми единицами процентов, представлен тетраэдрическими кристаллами, реже зернами неправильной формы размером 0,1—1 мм. Содержание гентгельвина в метасоматической породе увеличивается в участках более интенсивного проявления ослюденения и окварцевания.

Грейзены сидерофиллит-кварц-микроклинового и кварц-сидерофиллитового состава имеют гораздо более ограниченное распространение и образуют в метасоматически измененных гранитоидах отдельные маломощные жилки или мощные зоны, состоящие из

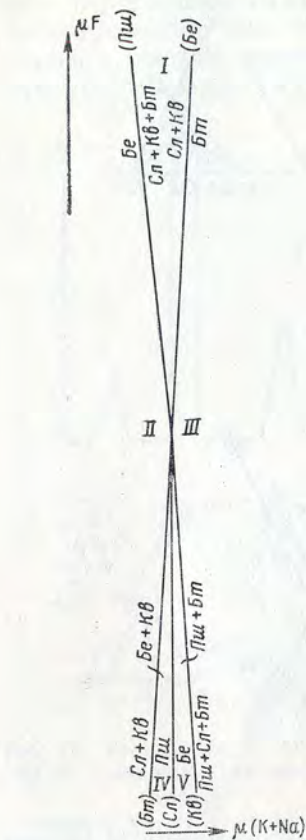


Рис. 17. Диаграмма зависимости парагенезисов бериллиеносных грейзенов с мусковитом или биотитом от химических потенциалов фтора и сильных оснований. Усл. обозначения см. на рис. 16

комплекса прожилков. Широко распространен в прожилках бериллийсодержащий виллемит, в незначительном количестве отмечается фенакит.

Характерной особенностью метасоматически измененных гранитоидов, с которыми связана бериллиевая минерализация, является широкое развитие микроклизинизации и подчиненное значение альбитизации.

Анализ зависимости парагенетических ассоциаций минералов бериллийносных метасоматических образований от химических потенциалов фтора и калия (рис. 18) позволяет сделать вывод, что формирование кварц-слюдяно-полевошпатовых (поля I и II) и кварц-слюдяных гентгельвинсодержащих грейзенов происходило в условиях высокого химического потенциала фтора в растворах и относительно низкого химического потенциала сильных оснований, что соответствует особенностям формирования большинства месторождений грейзеновой формации. В то же время для исследованной системы характерна полевошпатовая гелвинсодержащая фация, формирующаяся в условиях относительно низкого химического потенциала фтора (поле V).

При расчете диаграммы химических потенциалов в качестве «инертных» компонентов условно были приняты кремний, алюминий и бериллий. Кварц в рассматриваемой системе является избыточным минералом, присутствующим во всех парагенетических ассоциациях. В точке невариантного равновесия устойчива ассоциация микроклин — альбит — биотит — гентгельвин — фенакит. При расчете количество фтора в формуле железистой слюды для наглядности было принято равным единице. При уменьшении содержания фтора в слюде произойдет уменьшение поля устойчивости парагенезисов, содержащих гентгельвин за счет увеличения полей устойчивости фенакитсодержащих парагенезисов, и характер фазовых переходов в системе будет зависеть в основном от изменения химического потенциала калия (т. е. сильных оснований). Подобные условия, соответствующие в общем низкой относительной активности фтора в растворах для характеризуемого месторождения, по видимому, были не характерны, что нашло отражение в ограниченном развитии парагенезисов, содержащих фенакит (кварц-микроклин-фенакит; кварц-альбит-биотит-фенакит).

Следует иметь в виду, что развитие в пределах месторождения кварц-слюдяной фации грейзенов (прожилковый тип минерализации) свидетельствует об эволюции метасоматического процесса в направлении увеличения кислотности минералообразующих растворов (полевошпат, кварц, слюда, гентгельвин → кварц, слюда, гентгельвин). Специфической геохимической особенностью образования рассматриваемого месторождения, отличающей его от всех известных месторождений бериллия грейзеновой формации, являлась высокая активность цинка в минералообразующих растворах, выразившаяся в кристаллизации цинкового члена гелвинового

ряда — гентгельвина и широкое распространение в метасоматических телах бериллиевой разновидности виллемита.

Весьма интересным примером гелвиновых и берилл-гелвиновых грейзеновых образований служит также своеобразное место-

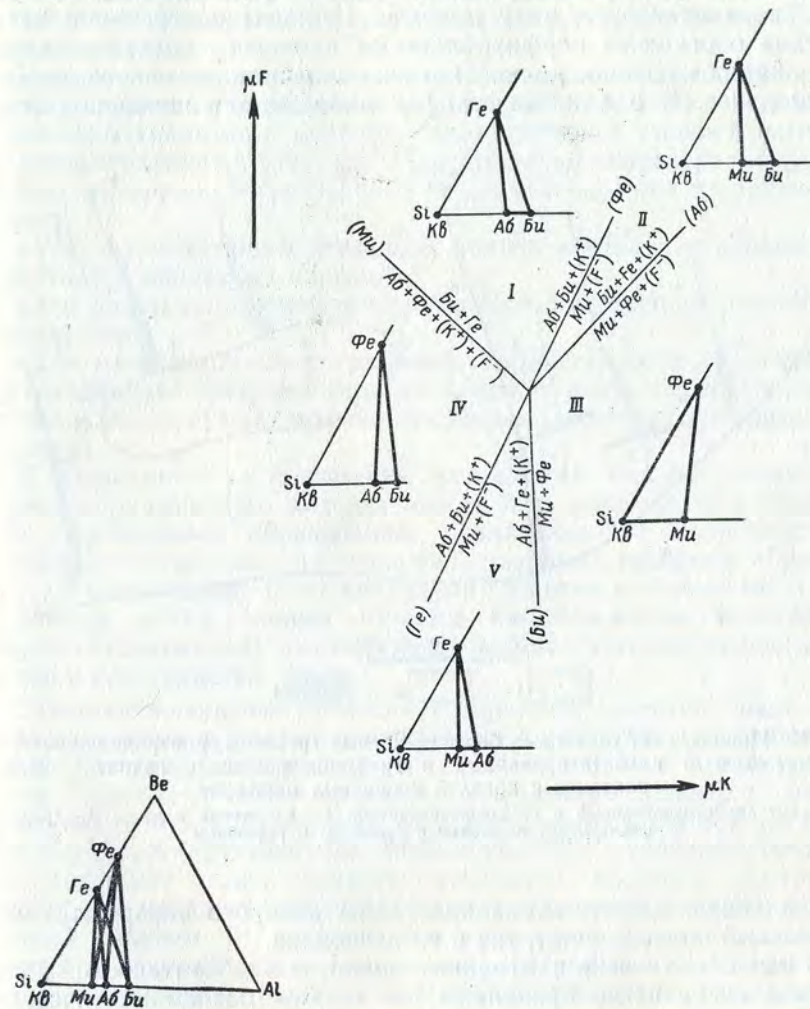


Рис. 18. Диаграмма зависимости биотит-гельвин (гентгельвин)-кварц-полевошпатовых грейзенов от химических потенциалов фтора, калия и натрия

Би — биотит; Ми — микроклин; Аб — альбит; Ге — гелвин; Фе — фенакит

рождение, локализованное в пределах эндоконтактовой зоны массива ультракислых мезозойских гранитоидов, прорывающих кварцевые порфиры предположительно юрского возраста (Юго-Восточная Азия).

В пределах гранитного массива могут быть достаточно четко выделены две разновидности гранитов — крупнозернистые биотитовые граниты центральной части массива и метасоматически измененные мелко- и среднезернистые граниты (апограниты), слагающие эндоконтактовую зону массива. Граниты центральной части массива обогащены порфиробластами калиевого полевого шпата, содержат повышенное количество кварца и незначительное раннего плагиоклаза. В отдельных шлифах наблюдается появление позд-

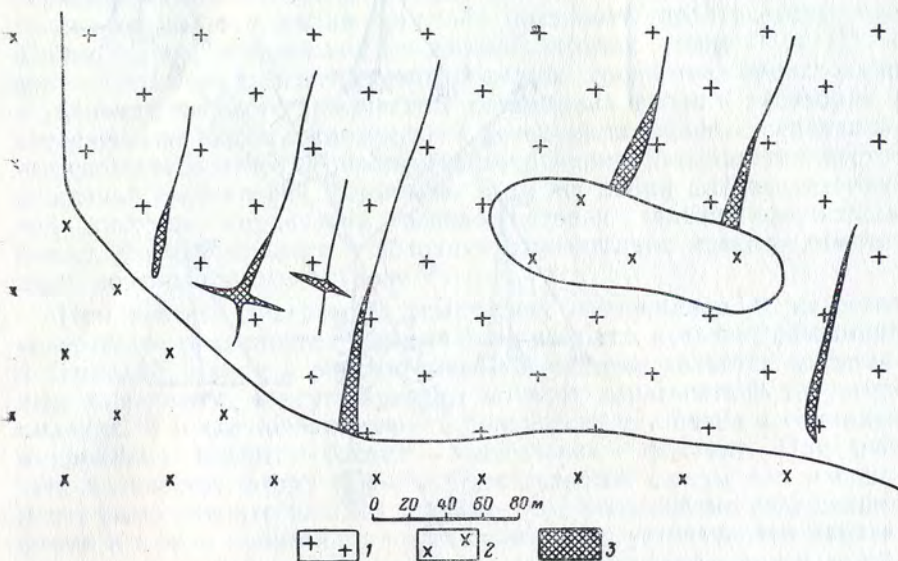


Рис. 19. Циннвальдит-топазовые бериллиеносные грейзены, контролируемые трещиноватостью в альбитизированных и грейзенизированных гранитах вблизи контакта с кровлей кварцевых порфиров
1 — гранит альбитизированный и грейзенизированный; 2 — кварцевый порфир; 3 — грейзены циннвальдит-топазовые с бериллом и гельвином

него альбита, пластинчатые кристаллы которого внедряются как в калиевый полевой шпат, так и в плагиоклаз.

В метасоматически измененных гранитах эндоконтактовой части массива очень четко проявлены две стадии послемагматического изменения. Первая стадия заключалась в широкой альбитизации гранитов, проявившейся в повсеместном замещении калиевого полевого шпата и альбит-олигоклаза агрегатом мелкопластинчатого альбита.

Вторая стадия метасоматического изменения гранитов выразилась в их интенсивном окварцевании, т. е. в замещении кварцем всех ранее выделившихся полевых шпатов, в том числе и альбита. Отдельные участки гранитов вблизи контакта с толщей кварцевых порфиров изменены настолько сильно, что напоминают кварцевый

грейзен с реликтами альбита. Столь же интенсивное окварцевание имеет место вблизи трещин, контролирующих грейзеновые тела, располагающиеся среди метасоматически измененных гранитов в эндоконтактовой части массива. Наряду с окварцеванием местами наблюдается замещение полевых шпатов агрегатом мелкой зеленоватой слюдки.

Положение бериллиеносных грейзеновых образований четко контролируется трещиноватостью, развитой в пределах эндоконтактовой зоны гранитного массива, экранированной кровлей плотных кварцевых порфиров (рис. 19). Максимальная концентрация бериллиевых минералов в грейзеновых телах наблюдается в следующих местах:

а) в крутопадающих трещинах вблизи контакта с экранирующей толщей кварцевых порфиров;

б) в участках пересечения крутопадающих трещин различного простирания;

в) в пологопадающих трещинах, экранирующих подводящие крутопадающие трещины (при этом может иметь место образование нескольких рудных ярусов, связанных с пологопадающими трещинами).

В зависимости от положения грейзеновых тел по отношению к контакту гранитного массива может быть выделено два главных типа грейзеновых образований, различающихся особенностями минерального состава: а) мусковит-кварцевые грейзены с бериллом; б) циннвальдит-топаз-кварцевые грейзены с гельвином.

Между этими типами имеются многочисленные переходные (берилл-гельвиновые) разновидности, занимающие промежуточное положение в пространстве.

Мусковит-кварцевые грейзены с бериллом залегают среди альбитизированных и сильно окварцованных гранитов (апогранитов) эндоконтактовой зоны массива на расстоянии более 100 м от контакта. Переход от метасоматически измененного гранита к грейзену осуществляется постепенно, хотя и на весьма коротком расстоянии (несколько сантиметров). Вблизи границы с грейзеном апогранит содержит лишь реликты калиевого полевого шпата и фактически представляет собой альбит-кварцевый грейзен, обогащенный кварцем. Во внешней зоне грейзенового тела, сложенной типичным мусковит-альбит-кварцевым грейзеном с заметным преобладанием кварца, реликты микроклина полностью исчезают.

По направлению к центральной части тела количество альбита резко уменьшается за счет его замещения мусковитом и мусковит-альбит-кварцевый грейзен сменяется мусковит-кварцевым. Это главная зона грейзенового тела. По направлению к центру в мусковит-кварцевом грейзене уменьшается количество мусковита и он переходит в почти чистый кварцевый грейзен.

В центральной части грейзенового тела на границе с трещинным выполнением появляется тонкослюдистая оторочка, сложенная более поздним мусковитом, проникающим в кварц по трещинам. Она

отделяет трещинное выполнение от внешних зон грейзенового тела, мощность которых достигает 2—3 м. Центральная зона грейзеновых тел рассматриваемого типа, приуроченная к трещине, сложена циннвальдит-берилловым грейзеном, содержащим топаз. Местами порода представляет агрегат крупных кристаллов берилла с незначительным количеством циннвальдита и топаза. Кристаллы берилла цементируют идиоморфные кристаллы топаза и, местами, разъедают их. В то же время как топаз, так и берилл замещаются и пересекаются по трещинам мусковитом и циннвальдитом. Последний замещает также и мусковит, являясь наиболее поздним минералом грейзенового парагенезиса.

Для грейзеновых образований мусковит-кварцевого типа с бериллом характерно довольно широкое распространение сульфидов, наиболее заметные скопления которых наблюдаются в центральной части грейзеновых тел в ассоциации с бериллом. Сульфиды (главным образом пирит, в гораздо меньшем количестве сфалерит и др.) обычно выполняют интерстиции между кристаллами берилла, местами цементируя его отдельные кристаллы. Интересно, что берилл, находящийся в ассоциации с сульфидами, окрашен в красивый яркий голубой цвет.

Циннвальдит-топаз-кварцевые грейзены с гельвином, которые объединены с предыдущим типом многочисленными переходными разностями, расположены ближе к контакту с кварцевыми порфирами, чем рассмотренные выше мусковит-кварцевые грейзены с бериллом. Внешняя зона грейзеновых образований этого типа сложена топаз-кварцевым грейзеном с циннвальдитом. По направлению к центральной части количество топаза уменьшается и вблизи от границы с центральной зоной местами наблюдается почти чистый кварцевый грейзен с отдельными зернами топаза и небольшим количеством циннвальдита.

Центральная зона грейзеновых тел сложена агрегатом довольно крупных (1—2 см) кристаллов топаза, сцементированных гельвином, или сплошным массивным гельвином (массивные гигантокристаллические скопления которого достигают нескольких тонн), цементирующим отдельные кристаллы и агрегаты кристаллов топаза. Топаз в центральной зоне интенсивно замещается гельвином, мусковитом и циннвальдитом. Сульфиды в этом типе грейзеновых образований отсутствуют.

С глубиной в гельвинсодержащих грейзенах отмечалось появление берилла. Переходные разности грейзенов, содержащие совместно берилл и гельвин, наблюдаются также на некотором удалении от контакта с кварцевыми порфирами между наиболее близкими к контакту циннвальдит-топаз-кварцевыми грейзенами с гельвином и мусковит-кварцевыми грейзенами с бериллом, удаленными на несколько сотен метров от контакта. В случае совместного присутствия берилла и гельвина последний обычно составляет среднюю часть центральной зоны, а берилл ее периферию. Массивный гельвин цементирует и разъедает отдельные кристаллы и сростки кристал-

лов берилла, окрашенного в этом случае в красивый ярко-голубой цвет.

Таким образом, концентрации бериллия в грейзеновых образованиях охарактеризованного месторождения связаны с деятельностью позднегрейзеновых растворов, циркулировавших в трещинах гранитов, подвергшихся интенсивному высокотемпературному выщелачиванию. Наличие в минералообразующих растворах железа, марганца и серы обусловило своеобразие минерализации грейзенов, проявленное в широком развитии гельвина (верхние горизонты), пирита (глубокие горизонты) и циннвальдита. Значительные масштабы высокотемпературного окварцевания в гранитах явились причиной обогащения грейзеновых растворов алюминием и широкого распространения топаза в составе большинства грейзеновых ассоциаций.

Анализ зависимости парагенетических ассоциаций мусковит-циннвальдит-топазовых грейзенов с бериллом и гельвином от химических потенциалов фтора и калия в растворах при помощи диаграммы химических потенциалов (рис. 20) свидетельствует об увеличении химического потенциала калия в верхних участках грейзеновых тел, сложенных циннвальдит-топаз-гельвиновой ассоциацией минералов, по сравнению с более глубокими горизонтами, для которых характерен парагенезис циннвальдита и топаза с бериллом.

Отмеченная смена парагенетических ассоциаций происходит в условиях повышенного химического потенциала фтора, сопровождаемая выносом и накоплением калия под экраном пород кровли. Парагенезисы, развивающиеся в условиях пониженного химического потенциала фтора, отличаются отсутствием циннвальдита, место которого занимает мусковит. Эта область развития парагенетических ассоциаций в рассматриваемом месторождении, формировавшемся в условиях высокой активности фтора под экраном пород кровли гранитного массива, развития не получила. Характерно, что и в области пониженного химического потенциала фтора, гельвин по сравнению с бериллом образуется в более щелочных условиях.

Заканчивая краткую характеристику геохимических особенностей накопления бериллия в месторождениях грейзеновой формации, образовавшихся среди алюмосиликатных пород кислого состава, необходимо отметить следующие характерные черты этих месторождений:

1) во всех без исключения месторождениях наблюдается тесный парагенезис бериллия и фтора, проявляющийся в концентрации фтора в различных минералах грейзеновых парагенетических ассоциаций (топаз, флюорит, слюды);

2) максимальные концентрации бериллия в месторождениях, судя по взаимоотношениям минералов бериллия с топазом, по времени образования не соответствуют максимальным концентрациям

фтора, являясь, как правило, более поздними (за исключением концентраций, образованных на передовом фронте грейзенизации);

3) участки максимальной концентрации бериллия в грейзеновых телах обычно образуются в зонах, где, исходя из геологического положения и особенностей парагенезиса минералов, можно предполагать развитие интенсивной нейтрализации и ошелочения

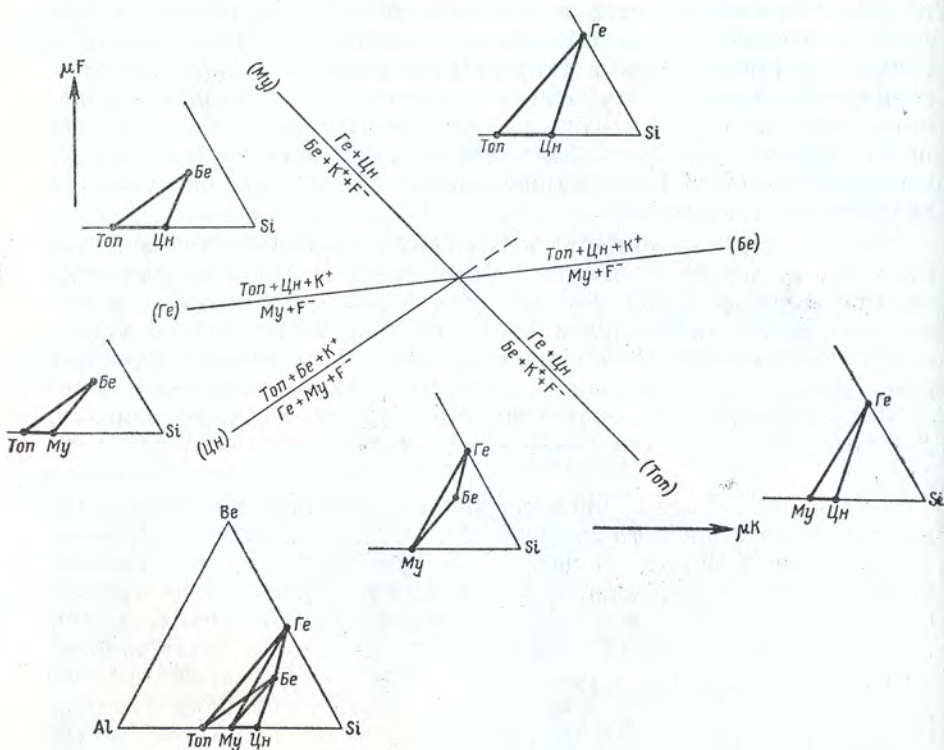


Рис. 20. Диаграмма зависимости парагенезисов слюдяно-берилл-гельвин-топазовых грейзенов от химических потенциалов фтора и калия

Цн — цинвальдит; Му — мусковит; Топ — топаз; Бе — берилл; Ге — гельвин

минералообразующих растворов (зоны передового фронта метасоматоза, маломощные фланги и апофизы грейзеновых тел, зоны трещинного выполнения в центральной части грейзеновых тел, контакты пород различной основности и т. д.);

4) наличие двух главных генераций берилла в грейзеновых образованиях и их взаимоотношения с породообразующими минералами свидетельствуют о развитии явлений растворения и перетолжения бериллиевых минералов, выделившихся первоначально на передовом фронте метасоматоза, в результате наложения растворов тылового фронта, характеризовавшихся повышенной кислотностью;

5) образование в грейзенах минералов группы гелвина связано с местными геохимическими условиями формирования месторождений в условиях высокой активности серы, марганца, железа, а в ряде случаев и цинка в минералообразующих растворах¹;

6) повышение активности сильных оснований (калий) в минералообразующих растворах, следствием которого является формирование щелочных грейзеновых фаций слюдяно-кварц-полевошпатового состава, определяет смену парагенезисов, содержащих берилл, берtrandитсодержащими и фенакитсодержащими парагенезисами, характеризующимися ведущей ролью щелочного полевого шпата;

7) образование парагенезисов, содержащих берtrandит и фенакит, в ряде случаев имеет место в наиболее кислых фациях грейзенов совместно с топазом.

Изучение пространственного распределения в пределах месторождений парагенезисов минералов, соответствующих различным метасоматическим фациям грейзеновых образований, в большинстве случаев позволяет обоснованно предсказывать зоны максимальной концентрации бериллия, что оказывает существенную помощь при поисках и оценке бериллиевых месторождений.

Весьма характерна тесная пространственная и генетическая связь грейзеновых месторождений бериллия с массивами метасоматически измененных гранитоидов (апогранитов), в ряде случаев также несущих повышенные концентрации этого элемента. Однако подобная связь проявляется не всегда. Часто грейзеновые месторождения бериллия пространственно связаны с массивами слабо измененных микроклинизированных гранитоидов, в которых обнаруживаются лишь отдельные участки с более интенсивными проявлениями альбитизации и высокотемпературного окварцевания.

Месторождения бериллия грейзеновой формации среди ультраосновных и основных пород

Месторождениям берилла и изумруда, сформировавшимся среди ультраосновных пород, посвящена весьма обширная литература (Ферсман, 1925; Пятницкий, 1929, 1932; Власов, 1936, 1938; Власов, Кутукова, 1960; Беус, 1960, и др.). Эти месторождения, обычно ранее относившиеся в группу «десилицированных пегматитов» или «пегматитов линии скрещения», весьма детально описаны с минералогической и геологической точки зрения. В то же время генезис месторождений рассматриваемой группы до настоящего времени во многом остается дискуссионным.

Исследованиями последних лет установлено, что среди жильных бериллоносных образований, залегающих среди измененных ультраосновных пород, могут быть выделены по крайней мере три

¹ О роли для образования гелвина режима кислорода и серы смотри в работе А. А. Беуса (1960, стр. 310—311).

Распределение типоморфных элементов в гранитных пегматитах, грейзеновых образованиях, формировавшихся среди кислых алюмосиликатных пород, и плагиоклазово-слюдистых образованиях, формировавшихся среди ультраосновных пород

Типоморфные элементы	Редкометалльные гранитные пегматиты	Грейзены и связанные с ними кварц-мусковитовые, кварц-полевошпатовые, кварц-флюоритовые жилы	Слюдяные (слюдиты) и плагиоклазово-слюдяные тела
Калий	Один из главных породообразующих элементов	Главный элемент внешних метасоматических зон. В кварц-мусковитовых и кварц-полевошпатовых жилах также породообразующий минерал жильного выполнения	Главный элемент слюдяной метасоматической зоны, окружающей плагиоклазовое жильное выполнение
Фтор	Не образует заметных концентраций, обычно присутствует в качестве примеси в слюдах и т. д.	Весьма характерный типоморфный элемент, местами образует значительные концентрации (топаз, флюорит)	Весьма характерный типоморфный элемент, местами образует заметные концентрации (флюорит)
Бериллий	Концентрации более 0,02% Be на жилу очень редки	Концентрации более 0,02% Be на жилу весьма обычны	
Тантал и ниобий	Весьма характерные элементы	Мало характерные элементы	
Молибден	Не характерен	Характерный элемент	
Вольфрам	Не характерен	Весьма характерный элемент	Характерен для ряда месторождений

и хлоритовая зоны местами отсутствуют и тогда непосредственно за флогопитовой (слюдитовой) зоной следует выдержанная тальковая зона. Нередко по контакту плагиоклазового ядра с флогопитовой зоной располагаются маломощные (3—10 см) каёмки маргарита, содержащего бериллий (бериллиймаргарит). Количественное соотношение минералов, слагающих ядро жильных свит, с боковыми метасоматическими зонами варьирует в широкой степени, что является характерной особенностью метасоматических образований.

Не приводя подробной минералогической характеристики плагиоклазово-слюдяных образований, которая дана в ряде работ, посвященных этому вопросу (Ферсман, 1925, 1940; Власов, Куткова, 1960), проанализируем достаточно яркие особенности распределения в месторождениях рассматриваемого типа бериллиевых

индивидуализированных типа, включающие собственно пегматиты, метасоматические плагиоклаз-слюдяные и слюдяные (слюдитовые) жилы и, наконец, мусковит-альбит-кварцевые жилы, несущие максимальные концентрации берилла.

К собственно десилицированным пегматитам ранее относили, а в ряде случаев относят и сейчас, жилы собственно слюдитов (флогопит, биотит), а также жилы плагиоклаза (плагиоклазиты), сопровождающиеся слюдитовыми метасоматическими оторочками. Однако особенности парагенезиса химических элементов и минералов плагиоклазово-слюдяных жильных тел выявляют существенное сходство рассматриваемых образований с продуктами деятельности высокотемпературных послемагматических растворов, образующих в условиях кислых алюмосиликатных пород обычные грейзеновые месторождения (Гинзбург, 1959; Беус, 1960₁). Вопрос этот, естественно, не может еще считаться однозначно решенным, хотя можно подчеркнуть, что особенности распределения типоморфных элементов и минералов бериллия в рассматриваемых метасоматических образованиях аналогичны характерным для типичных месторождений грейзенового типа и достаточно резко отличаются от особенностей, свойственных пегматитам (табл. 14).

Наиболее характерной особенностью бериллоносных плагиоклазово-слюдяных образований является четко выраженная метасоматическая зональность, прослеживающаяся на всех месторождениях этого типа в различных районах земного шара. Эта зональность детально описана А. Е. Ферсманом (1925—1940 гг.) и обычно рассматривалась как результат реакционного взаимодействия пегматитового расплава с вмещающими ультраосновными породами.

Другая точка зрения, высказанная одним из авторов (Беус, 1960₁), трактует процесс образования зональности в зальбандах плагиоклазово-слюдяных жил, как метасоматический процесс взаимодействия высокотемпературных послемагматических растворов грейзеновой стадии, обогащенных щелочами и фтором, с вмещающими породами, главной отличительной геохимической особенностью которых является высокое содержание кальция, магния и железа и низкое содержание алюминия.

Как известно, метасоматическая зональность плагиоклазово-слюдяных бериллоносных образований выражается в смене центрального олигоклазового ядра (кварц-олигоклазового, слюдисто-олигоклазового) зоной мелкопластинчатого слюдита (флогопитового, биотитового); затем следует хлорит-актинолитовая и, наконец, тальковая зоны.

Мощность центральной плагиоклазовой зоны, развивающейся в виде отдельных разобщенных линз или жилородных тел, обычно не превышает 1,5 м. Наиболее выдержанна из боковых метасоматических зон флогопитовая (биотитовая) (до 6 м). Актинолитовая зона значительно менее мощная (0,2—0,3 м) и имеет прерывистое развитие, обособляясь в виде отдельных линз; хлоритовая зона более выдержанна, достигая мощности 2 м. Актинолитовая

минералов, представленных бериллом, хризобериллом и фенакитом¹.

Основная масса берилла и более редкого для подобных месторождений изумруда приурочена к флогопитовой (биотитовой) зоне. Берилл также широко распространен в плагиоклазовых ядрах. Единичные редкие кристаллы изумруда изредка отмечаются в хлорит-актинолитовой и даже тальковой зонах. Количество вкрапленников и сростков берилла в плагиоклазовом ядре обычно увеличивается вблизи выделений кварца.

В отличие от плагиоклазового ядра, содержащего бледно-зеленый берилл, для слюдяной зоны характерен изумруд, окрашенный примесью хрома в ярко-зеленый цвет. В мелкочешуйчатой флогопитовой массе берилл (изумруд) образует типичные кристаллобласты, нередко содержащие многочисленные включения пластинок темной слюды. Особенно характерны параллельные сростки кристаллов изумруда, ориентированные параллельно сланцеватости слюдяной зоны. Отмечалось, что повышенное количество яркоокрашенных изумрудов во флогопит-биотитовой зоне встречается в участках выклинивания кварц-плагиоклазового ядра.

Хризоберилл и фенакит — типоморфные бериллиевые минералы плагиоклазово-слюдистых образований. Наиболее тесно они связаны с хлоритовой зоной, наблюдаются также на контакте хлоритовой и флогопитовой зон. Хризоберилл распространен шире, чем фенакит, изредка встречаясь во флогопитовой зоне, а также в плагиоклазовом ядре метасоматических тел. Вопреки существовавшему мнению об антагонистичности этих минералов, они в ряде случаев наблюдаются в тесной ассоциации и даже во взаимопрорастании. Исследование подобных сростков позволяет судить о несколько более позднем образовании хризоберилла по сравнению с фенакитом. Как фенакит, так и хризоберилл в количественном отношении резко уступают бериллу и наиболее часто встречаются в метасоматических телах, в которых отсутствует центральная зона плагиоклаза.

Анализ зависимости парагенезиса минералов бериллия, присутствующих в центральной зоне плагиоклазово-слюдяных метасоматических образований, от химических потенциалов фтора и сильных оснований свидетельствует (кремний, алюминий, бериллий условно выбраны в качестве инертных компонентов системы), что как берилл, так и хризоберилл, присутствующие в центральной зоне, устойчивы в широком диапазоне химических потенциалов фтора и их индивидуализация в основном зависит от химического потенциала сильных оснований. Дивариантные поля устойчивости минеральных парагенезисов, включающих берилл, соответствуют условиям пониженных химических потенциалов сильных оснований. В то же время формирование трехминеральных парагенетических ассоциаций с хризобериллом характерно для условий повышенного

¹ В качестве вторичных минералов в подобных месторождениях отмечен бавенит.

химического потенциала калия и натрия в растворах. В целом же берилл, поле устойчивости которого распространяется влево от линий моновариантных равновесий (Фл) и (Мг), по сравнению с хризобериллом более «кислый» минерал (рис. 21).

Особенности распределения бериллиевых минералов в пределах метасоматических зон позволяют объяснить совместное образова-

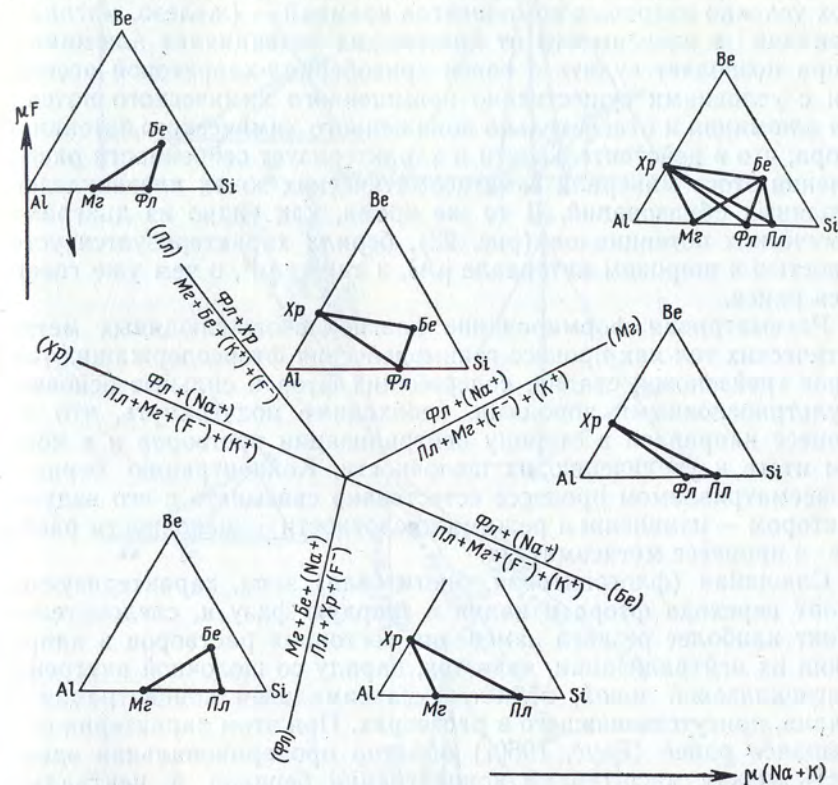


Рис. 21. Диаграмма зависимости парагенезисов центральных зон плагиоклазово-слюдяных метасоматических образований с бериллом и хризобериллом от химических потенциалов фтора и сильных оснований
Фл — флогопит; Пл — плагиоклаз; Мг — маргарит; Бе — берилл; Хр — хризоберилл

ние хризоберилла и фенакита во внешней части плагиоклазово-слюдяных тел (хлоритовая зона) дифференциацией кремния и алюминия в процессе миграции замещающих растворов в боковые породы в стороны от трещин, контролирующих их движение. При этом факторами, определяющими накопление кремния в растворах передового фронта, явились большая подвижность кремния в послемагматических растворах по сравнению с алюминием и дефицит алюминия во вмещающих породах. Последнее обусловило формирование на передовом фронте метасоматоза, в условиях недостатка

алюминия в растворах и вмещающей среде, силиката бериллия — фенакита. Продвижение во внешние зоны растворов тылового фронта, относительно обогащенных алюминием, определило образование хризоберилла, присутствующего во всех зонах, хотя и в весьма ограниченном количестве.

Характер парагенезиса бериллиевых минералов в системе из трех условно инертных компонентов кремний — (железо, магний) — бериллий¹ в зависимости от химических потенциалов алюминия и фтора позволяет судить о связи хризоберилл-хлоритовой ассоциации с условиями существенно повышенного химического потенциала алюминия и относительно пониженного химического потенциала фтора, что в действительности и характеризует особенности распределения этого минерала в метасоматических зонах плагиоклазово-слюдяных образований. В то же время, как видно из диаграммы химических потенциалов (рис. 22), берилл характеризуется устойчивостью в широком интервале μAl , а также μF , о чем уже говорилось ранее.

Рассматривая формирование плагиоклазово-слюдяных метасоматических тел как процесс взаимодействия фторсодержащих растворов грейзеновой стадии, содержащих фтор и сильные основания с ультраосновными породами, необходимо подчеркнуть, что этот процесс направлен в сторону нейтрализации растворов и в конечном итоге к увеличению их щелочности. Концентрацию бериллия в рассматриваемом процессе естественно связывать с его ведущим фактором — изменением режима кислотности — щелочности растворов в процессе метасоматоза.

Слюдяная (флогопитовая, биотитовая) зона, характеризующая фронт перехода фтора и калия в твердую фазу и, следовательно, фронт наиболее резкого изменения состояния растворов в направлении их нейтрализации, является, наряду со щелочной внутренней плагиоклазовой зоной, областью максимальной концентрации бериллия, присутствовавшего в растворах. При этом характерна отмечавшаяся ранее (Беус, 1960₁) обратно пропорциональная зависимость между масштабами концентрации берилла в центральной плагиоклазовой зоне и мощностью окаймляющей ее слюдяной зоны, которую можно рассматривать как передовую зону концентрации бериллия на фронте нейтрализации фторсодержащих минералообразующих растворов.

Характерным примером метасоматических бериллиеносных образований, сформированных среди метаморфических пород основного состава в условиях более высокой щелочности минералообра-

¹ Инертные компоненты в данном случае могут быть выделены лишь условно в целях исследования влияния химических потенциалов тех или иных вполне подвижных компонентов на характер парагенезиса в системе. Формирование зональности плагиоклазово-слюдистых образований, судя по особенностям строения и состава метасоматической колонки, происходило в условиях подвижности всех привнесенных компонентов и в основном определялось соотношением активностей кремния и алюминия и сильных оснований в различных частях метасоматической колонки.

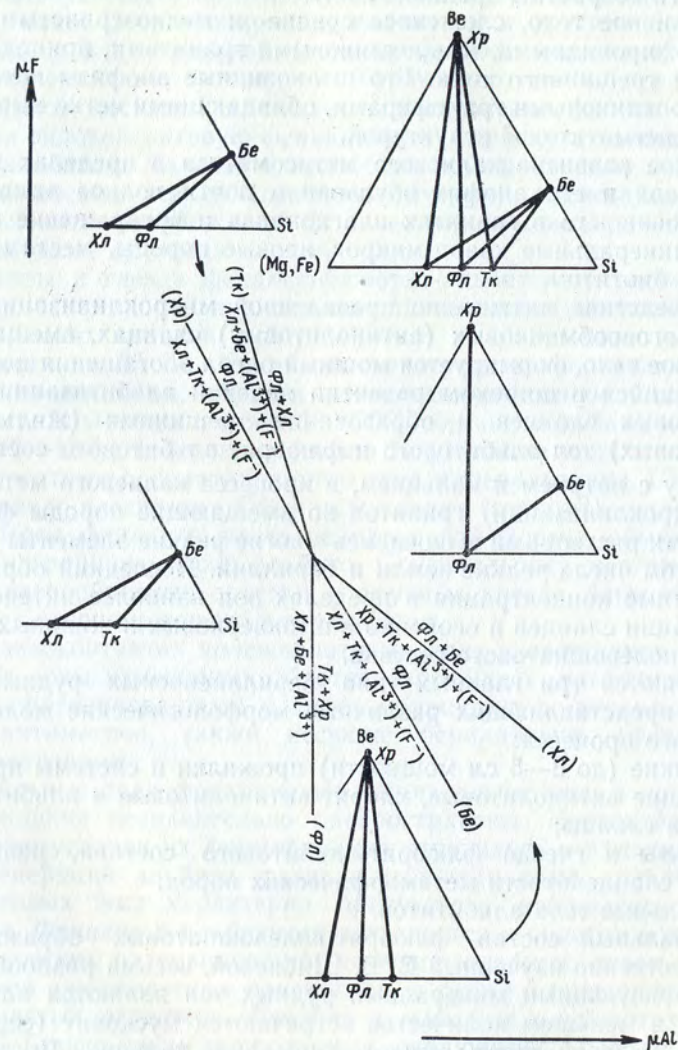


Рис. 22. Диаграмма зависимости парагенезисов берилла и хризоберилла в боковых зонах плагиоклазово-слюдяных метасоматических образований от химических потенциалов фтора и алюминия

Фл — флогопит; Хл — хлорит; Тк — тальк; Бе — берилл; Хр — хризоберилл

зующих растворов, может служить месторождение фенакита, расположенное в экзоконтактовом ореоле массива калиевых гранитов герцинского возраста (Средняя Азия).

Интрузивное тело, сложенное средне- и мелкозернистыми, местами порфировидными, микроклиновыми гранитами, принадлежит интрузиям трещинного типа. Его штоковидные апофизы представлены микроклиновыми гранофирами, обладающими четко выраженной микропегматитовой структурой.

Широкое развитие калиевого метасоматоза в пределах интрузивного тела и его апофиз обусловило почти полное замещение присутствовавшего в гранитах плагиоклаза и превращение гранитов в биминеральные кварц-микроклиновые породы, местами обогащенные биотитом.

Как следствие интенсивно проявленной микроклинизации гранитов в роговообманковых (актинолитовых) сланцах, вмещающих интрузивное тело, формируется мощный ореол обогащения натрием, выражающийся в широком развитии явлений альбитизации роговообманковых сланцев и образовании трещинных (жильных и штокверковых) тел альбитового и флюорит-альбитового состава.

Наряду с натрием и кальцием, в процессе калиевого метасоматоза (микроклинизации) гранитов во вмещающие породы фторсодержащими растворами выносились многие редкие элементы (Беус, 1963), в том числе редкие земли и бериллий. Последний образовывал заметные концентрации в пределах зон наиболее интенсивной альбитизации сланцев и особенно в штокверковых и жильных телах флюорит-полевошпатового состава.

Выделяются три главных типа бериллиеносных рудных тел, вероятно представляющих различные морфологические модификации единого процесса:

- 1) тонкие (до 3—5 см мощности) прожилки и системы прожилков, секущие актинолитовые, хлорит-актинолитовые и альбит-актинолитовые сланцы;

- 2) линзы и гнезда флюорит-альбитового состава, развивающиеся по сланцеватости метаморфических пород;

- 3) жильные тела альбититов.

Минеральный состав флюорит-полевошпатовых образований, преимущественно изученный В. В. Шибаевой, весьма разнообразен. Породообразующими минералами рудных тел являются альбит и флюорит, в меньшем количестве встречаются мусковит (серицит), калиевый полевой шпат, эпидот, турмалин, кальцит. Достаточно широко распространены касситерит, шеелит, апатит, различные сульфиды.

Главным бериллиевым минералом месторождения является фенакит. В гораздо меньшем количестве отмечаются бавенит, берилл и гельвин.

В полевошпатовых фенакитсодержащих прожилках, несмотря на их малую мощность, имеет место тенденция образования весьма характерной зональности, выражающейся в приуроченности мелких

(обычно доли миллиметра) зерен фенакита к внешней (призальбандовой) части прожилков. Далее располагается зона альбита, центральную часть прожилков составляет мусковит-флюоритовый агрегат, часто с арсенопиритом, галенитом и другими сульфидами. Последние в центральной части прожилков местами ассоциируют с мелкозернистым ортоклазом. Характерно, что во внешней части прожилков местами наблюдается наступление фронта альбитизации на эндоконтактовую фенакитовую оторочку и замещение фенакита альбитом. Бавенит в этом типе минерализации присутствует в виде весьма тонких (доли миллиметра) прожилков, секущих полевошпатовые прожилки. В качестве секущих прожилков отмечается также ортоклаз.

Линзы и гнезда фенакит-флюорит-альбитового состава, содержащие бавенит, развиваются по сланцеватости вмещающих метаморфических сланцев, прослеживаясь на расстоянии до 1 м при мощности до 35 см. Часто они непосредственно связаны с секущими прожилками, образуя с последними единую штокверковую систему. Альбит составляет 60—75% состава подобных линз. Фенакит (10—15%) и флюорит (около 10%) также являются важными компонентами рассматриваемого типа минерализации. Широко распространен касситерит. Обычны мусковит (серицит), турмалин, эпидот. Зерна фенакита, часто неправильной формы, обычно приурочены к границам зерен альбита. Среди альбита местами встречаются веерообразные сростки и крупные гнезда бавенита, в ряде случаев ассоциирующего с турмалином.

В экзоконтактах полевошпатовых линз и прожилков прослеживаются зоны измененных (биотитизированных, альбитизированных и флюоритизированных) сланцев мощностью до нескольких десятков сантиметров, также несущие бериллиевую (фенакитовую) минерализацию.

Жильные тела фенакитсодержащих альбититов в пределах месторождения незначительно распространены. Непокойные тектонические условия их формирования отразились в наличии нескольких генераций альбита, разделенных периодами дробления. Для альбитовых жил характерно присутствие небольших количеств кварца. Фенакит в альбититах встречается в виде нескольких морфологических разновидностей: чечевицепоподобных зерен, лучистых сростков или скелетных кристаллов, а также в виде сплошных тонкозернистых агрегатов. Бавенит в жильных альбититах не отмечался. Только лишь в прожилках наблюдались берилл (по которому интенсивно развивается фенакит) и редко гельвин.

Таким образом, подавляющая часть бериллия в пределах месторождения связана с фенакитом. О его месте в процессе минералообразования можно достаточно четко судить по приуроченности скоплений кристаллов фенакита к призальбандовой зоне полевошпатовых прожилков. Если рассматривать намечающуюся зональность прожилков как метасоматическую колонку с зоной максимальной кислотности в центральной части (флюорит-мусковитовая

зона), то и в рассмотренном случае максимальная концентрация бериллия происходит в наиболее щелочной зоне передового фронта, где фенакит образуется непосредственно в результате замещения сланцев. Обильные реликты минералов сланцев, различные под микроскопом (хлорита, биотита и др.) часто переполняют кристаллы фенакита. Особенности химического состава вмещающих пород повышенной основности и высокая активность сильных оснований во фторсодержащих растворах определили более высокую, чем в ранее рассмотренных примерах, щелочность процесса минералообразования, отразившуюся на характере парагенезиса и составе минералов бериллия.

Месторождения бериллия грейзеновой формации среди карбонатных пород

Явления грейзенизации известняков, сопровождающиеся образованием крупных месторождений флюорита и концентрацией ряда редких элементов в метасоматических флюоритсодержащих породах, детально изучены и описаны в работах ряда исследователей (Руб, 1957; Говоров 1958, 1960; Беус 1956₁, 1960₁ и др.). Наиболее полно вопросы грейзенизации карбонатных пород освещены в работе И. Н. Говорова (1960), рассмотревшего некоторые принципиальные геохимические аспекты процесса взаимодействия высокотемпературных растворов грейзеновой стадии с карбонатными породами.

Апокарбонатные метасоматические породы грейзеновой формации, несущие повышенные концентрации бериллия, пространственно тяготеют к экзоконтактовым зонам бериллиеносных гранитных массивов, в которых всегда в той или иной мере проявлены процессы высокотемпературного послемагматического метасоматоза. При этом образование флюоритсодержащих грейзенов распространяется и на эндоконтактные участки метасоматически измененных гранитов. И. Н. Говоров (1960) характеризует метасоматические колонки типичного месторождения бериллиеносных апокарбонатных грейзенов следующим образом.

В известняках

- 1) известняк;
- 2) слюдисто-флюоритовый грейзен — флюорит, мусковит, эфесит, фенакит или хризоберилл, турмалин;
- 3) топазо-флюоритовый грейзен — флюорит, топаз, мусковит, хризоберилл;
- 4) контакт с грейзенизированным гранитом.

В гранитах

- 1) контакт с грейзенизированным известняком;
- 2) диаспоро-топазо-флюоритовый грейзен — флюорит, топаз, диаспор или мусковит;
- 3) кварцево-топазовый грейзен;

- 4) грейзенизированный гранит — кварц, топаз, калиевый полевой шпат, мусковит;
- 5) грейзенизированный гранит — калиевый полевой шпат, кварц, топаз, альбит, мусковит.

Как видно, метасоматическая колонка в гранитах представляет собой типичную колонку выщелачивания с некоторым накоплением алюминия в головной части на фронте обогащения перемещенными компонентами (Беус и др. 1962). В то же время метасоматическая колонка в известняках является колонкой сопряженного отложения компонентов, вынесенных из гранитоидов на ранних этапах грейзенизации в процессе кислотного выщелачивания. В эндоконтакте гранитного массива в альбитизированных и грейзенизированных гранитах (апогранитах) широко распространен танталит-колумбит, который вблизи контакта с известняками сменяется танталовым рутилом.

Метасоматические апокарбонатные грейзеновые породы имеют сложное строение, обусловленное трещиноватостью экзоконтактовой зоны, использованной для продвижения послемагматических растворов. Маломощное жильное выполнение трещин в основной массе сложено слюдами — мусковитом и эфеситом (зона максимальной концентрации алюминия). Центральная зона трещины сменяется зоной мелкозернистых слюдисто-флюоритовых пород, в которых ассоциация эфесита с хризобериллом при удалении от трещины сменяется фенакит-мусковитовой ассоциацией. Мусковит-флюоритовые грейзены, содержащие фенакит, образуются также в виде трубчатых тел на некотором удалении от гранитного массива.

Помимо хризоберилла и фенакита характерным минералом слюдисто-флюоритовых образований является турмалин, менее характерны касситерит, скаполит, берилл, эвклаз, диаспор, селлаит, маргарит, кварц, апатит.

Дифференциация кремния и алюминия в грейзенизирующих растворах в процессе флюоритизации известняков, определяющаяся различной миграционной способностью этих элементов, явилась (подобно отмеченному ранее для месторождений грейзеновой формации, образованных среди ультраосновных пород) ведущим фактором, контролирующим выпадение из растворов фенакита (головная часть метасоматической колонки, обедненная алюминием) или хризоберилла (тыловая часть колонки, относительно обогащенная алюминием).

Таким образом, и в данном случае, химический состав минералов бериллия, образующихся в той или иной метасоматической зоне грейзенизированных известняков, зависит от изменения во времени и пространстве отношения активностей кремния и алюминия в растворах по мере развития процесса метасоматоза.

Диаграмма, характеризующая зависимость парагенетических ассоциаций апокарбонатных грейзенов от химических потенциалов

калия и фтора¹, составленная И. Н. Говоровым (рис. 23), свидетельствует о связи фенакита с наиболее щелочными фациями грейзенов, образованными в условиях минимального химического потенциала фтора, или, при повышенном потенциале фтора, в условиях максимального химического потенциала калия. В то же время хризоберилл является, несомненно, более «кислым» минералом, что и соответствует его приуроченности к тыловым частям метасоматической колонки.

В апокарбонатных грейзенах, связанных с массивами микроклинизированных субщелочных и щелочных гранитоидов, в отличие

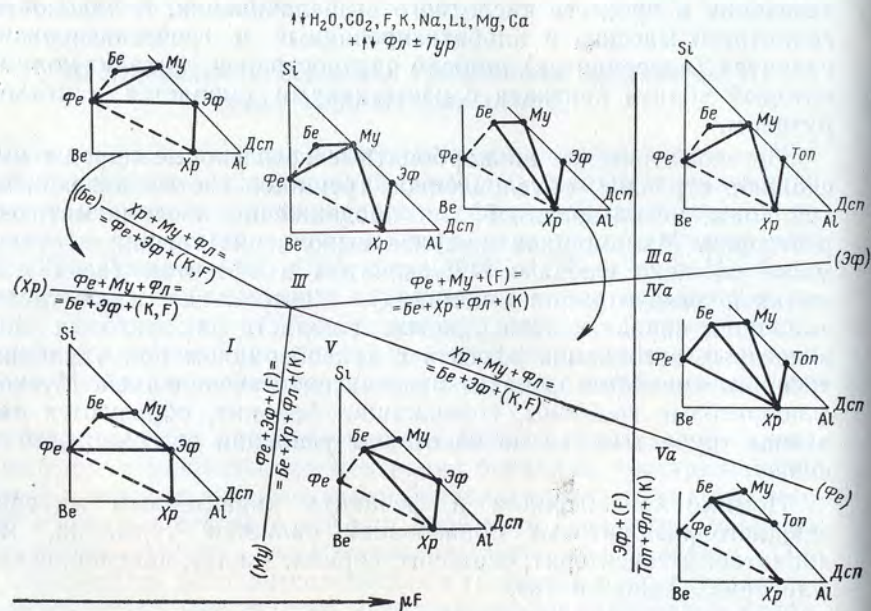


Рис. 23. Диаграмма химических потенциалов калия и фтора для апокарбонатных грейзенов топаз-слюдисто-флюоритовой фации. По И. Н. Говорову
Be — берилл; Вез — везувиан; Дсп — диаспор; Мар — маргарит; Му — мусковит; Топ — топаз; Тур — турмалин; Фе — фенакит; Фл — флюорит; Хр — хризоберилл; Эф — эфесит; Кв — кварц

от описанного выше примера, ведущее значение среди минералов бериллия приобретает берtrandит (хризоберилл весьма редок). Подобное явление, по всей вероятности, связано с весьма слабой активностью алюминия в процессах щелочного метасоматоза, которые резко преобладают в пределах массивов бериллиеносных щелочных гранитов, в ряде случаев приближающихся по составу к породам сиенитового ряда. При совместном нахождении в метасоматических породах берtrandита и фенакита, последний, как и

¹ Выделение И. Н. Говоровым кремния, алюминия и бериллия в качестве инертных компонентов в данном случае можно считать лишь условным методом, содействующим парагенетическому анализу.

в случае, описанном выше, характеризует более щелочные фации флюоритовых грейзенов.

Характерно, что при наличии в составе пород, вмещающих бериллиеносные гранитные массивы, наряду с карбонатными породами различных сланцев имеет место обогащение минералообразующих растворов алюминием. Это сказывается на составе апокарбонатных флюоритовых грейзенов в резко преобладании берилла над прочими бериллиевыми минералами (фенакит). В результате образующаяся парагенетическая ассоциация на диаграмме, составленной И. Н. Говоровым, соответствует полю дивариантного равновесия IIIa, образованному в условиях высоких химических потенциалов как фтора, так и калия.

При наложении грейзенизирующих растворов на силикатные и магнетитовые скарны, образованные на ранних стадиях послемагматического метасоматоза в экзоконтактной зоне гранитных массивов, происходит формирование апоскарновых метасоматических образований флюорит-гранатового, флюорит-везувианового, флюорит-магнетитового состава, содержащих гелвин, фенакит, хризоберилл, редко берилл, эвклаз (Джанс, 1955; Георгиевская, 1955; Беус, 1956, 1960).

Помимо образования собственно бериллиевых минералов для флюоритизированных скарнов характерна концентрация бериллия в виде изоморфной примеси в везувианах, вплоть до образования бериллиевой разновидности этого минерала (Беус, 1957, 1960).

Крайне своеобразные парагенетические ассоциации свойственны месторождениям апокарбонатных грейзенов, сформировавшихся среди доломитов содержащих карбонатных толщ.

Весьма интересное месторождение этого типа (Юго-Восточная Азия) приурочено к крупной брахиантиклинальной складке, ядро которой сложено додевонскими сланцами, песчаниками и кварцитами. Более молодые карбонатные породы девона и карбона, представленные известняками и доломитами, слагают крылья брахиантиклинали. В ядре складки на глубине, по-видимому, залегает крупное интрузивное тело гранитов. Его мелкие апофизы вскрываются современным эрозионным срезом в центральной части брахиантиклинали среди древних додевонских пород, а более крупные ответвления обнажаются в виде небольших массивов на крыльях складки в связи с зонами разломов (рис. 24).

Бериллиеносные массивы гранитоидов сложены калиевой разновидностью биотитовых гранитов, обогащенной кварцем и калиевым полевым шпатом. Граниты местами заметно альбитизированы и почти повсеместно в различной степени грейзенизированы. По данным наблюдений, альбитизированные граниты большей частью приурочены к апофизам и мелким куполовидным ответвлениям гранитного массива на границе с вмещающими карбонатными породами. Конечные продукты альбитизации микроклинов гранитов представлены кварцевыми альбититами, почти нацело состоящими из мелкопластинчатого альбита и небольшого количества кварца.

Появление кварцевых альбититов характерно также для участков, окружающих зоны грейзенизации, развитые среди альбитизированных гранитов.

При этом необходимо отметить, что интенсивное развитие явлений грейзенизации в пределах массива во всех случаях связано с

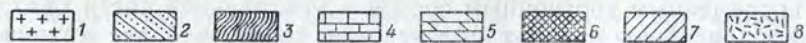
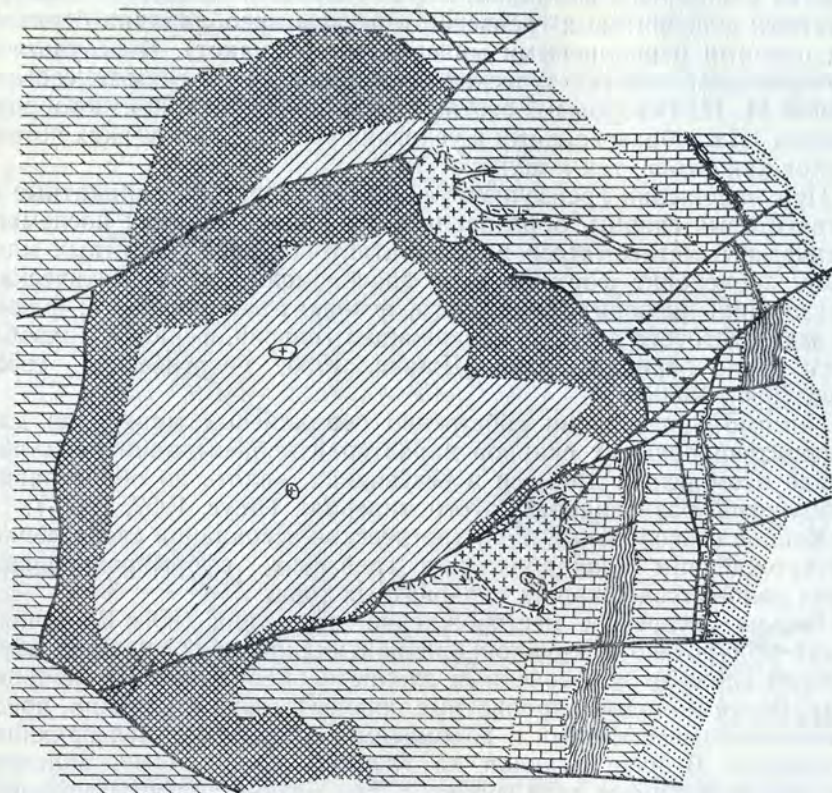


Рис. 24. Массивы метасоматически измененных гранитов, окруженные апокарбонатными флюоритовыми грейзенами (схематичный план)

1 — граниты альбитизированные и грейзенизированные; 2 — песчаники, сланцы, конгломераты; 3 — известняки; 4 — доломитизированные известняки; 5 — конгломераты, кварциты, сланцы, песчаники; 6 — кварциты; 7 — флюоритизация известняков и доломитов; 8 — флюоритизация известняков и доломитов

300—400 м крутопадающих существенно кварцевых грейзеновых тел, представляющих зону интенсивного выщелачивания, кварц-топазовыми и циннвальдитовыми грейзенами и прожилковыми образованиями. Последние обнаруживаются в пологих трещинах в пределах наиболее высоких участков горного массива, образуя мощные пологозалегающие зоны грейзенизации (рис. 25).

В пределах гранитного массива можно выделить два типа бериллиевой минерализации, соответствующие различным стадиям

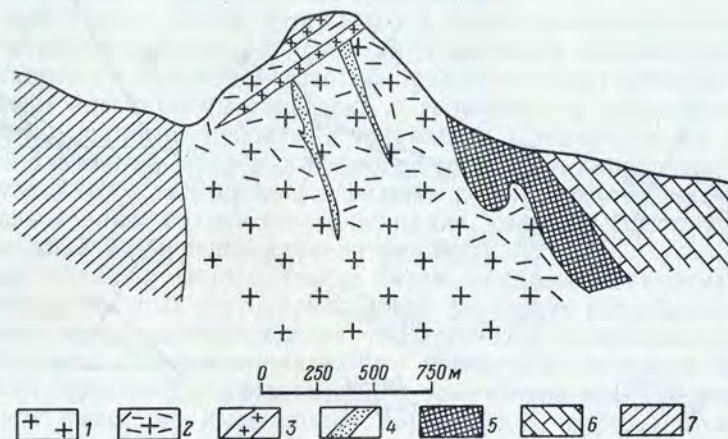


Рис. 25. Схематический разрез через массив метасоматически измененных гранитов и связанную с ним зону апокарбонатных флюоритовых грейзенов

1 — гранит биотитовый; 2 — гранит грейзенизированный и альбитизированный с аксессуарным бериллом; 3 — топазовый и циннвальдит-топазовый грейзен; 4 — кварцевый грейзен с касситеритом; 5 — зона флюоритизации с минералами бериллия и лития; 6 — известняки и доломиты; 7 — сланцы метаморфизованные

формирования метасоматически измененных гранитов (апогранитов):

а) рассеянная вкрапленность мелких кристаллов берилла в альбитизированных гранитах (в среднем 0,004—0,01 % Be);

б) сплошные выделения берилла и его отдельные кристаллы в трещинах апогранитов, связанные с заключительными этапами процесса грейзенизации.

Наиболее высокие концентрации бериллия обнаруживаются в апокарбонатных метасоматических флюоритовых породах (апокарбонатных грейзенах), которые залегают на контакте с гранитами, особенно в депрессиях гранитного массива, слагают ксенолиты замещенных известняков, заключенные среди гранитов, а также располагаются в зонах нарушений, секущих карбонатные породы. При этом имеет место наложение флюоритизации не только на вмещающие известняки и доломиты, но также и на более ранние силикатные скарны, развитые в экзоконтактовой зоне, и, как следствие

трещиноватостью, секущей измененные граниты. Трещинные тела кварцевых и кварц-топазовых грейзенов, окаймляющиеся грейзенами мусковит-кварцевого состава, являются характерным типом метасоматических образований массива, содержащих касситерит. Весьма типичны особенности вертикальной зональности грейзенов, достаточно четко проявляющиеся в смене по восстанию в интервале

этого, образование флюоритсодержащих апоскарновых грейзенов.

Широко распространены в пределах зоны флюоритизации зеленые флюорит-шпинелевые полосчатые метасоматические породы с таффеитом ($\text{Al}_4\text{MgBeO}_8$). Основная масса метасоматических тел этого типа сложена флюоритом, кальцитом, канкринитом, зеленой шпинелью, литиево-железистой слюдой и таффеитом. В незначительном количестве присутствуют хризоберилл и касситерит.

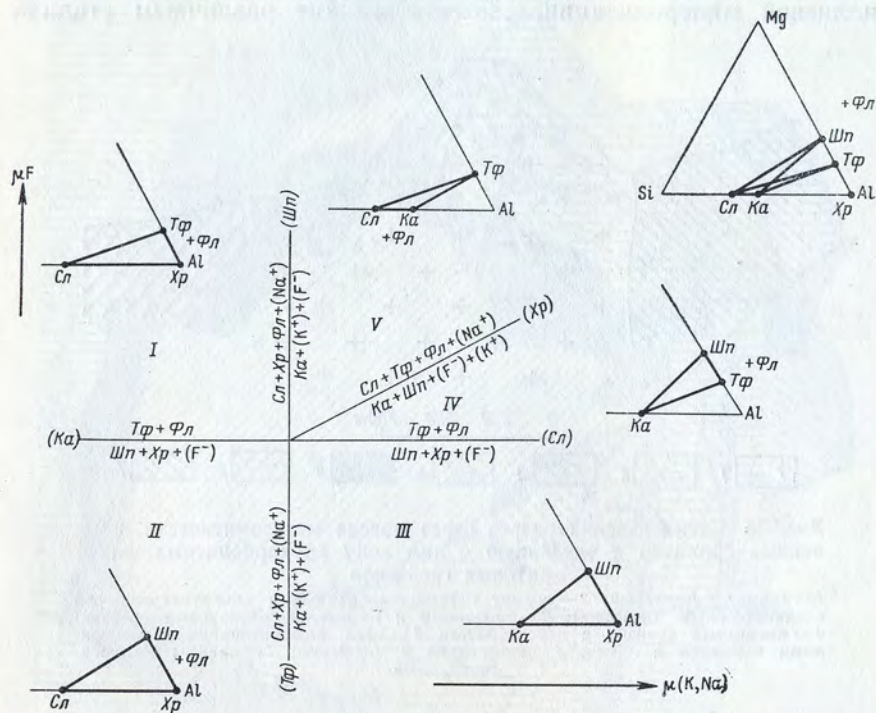


Рис. 26. Диаграмма зависимости парагенезисов апокарбонатных флюоритовых грейзенов, содержащих таффеит и хризоберилл, от химических потенциалов фтора и сильных оснований

Сл — литиевая слюда; Шп — шпинель; Ка — канкринит; Тф — таффеит; Хр — хризоберилл; Фл — флюорит

Характерной особенностью описываемых апокарбонатных грейзенов является присутствие значительных количеств зеленой шпинели и резкое преобладание таффеита над хризобериллом. Полосчатость руд определяется образованием симметричных полос — слоев различного минерального состава, окаймляющих маломощную центральную зону, сложенную литиево-железистой слюдой. К центральной зоне с обеих сторон примыкают слои, обогащенные таффеитом (и, в меньшей мере, хризобериллом). На границе между слюдяным трещинным выполнением и таффеитовой зоной часто обнаруживаются мелкие кристаллы касситерита. За зоной берил-

лиевых минералов следует зона шпинели, а затем измененная карбонатная порода, превращенная в агрегат канкринита, кальцита и флюорита. Зеленые флюорит-шпинелевые апокарбонатные грейзены с таффеитом формируются среди карбонатных пород, обогащенных магнием. В более удаленных от контакта с гранитами участках экзоконтактовой зоны, отличающихся чередованием известняков и доломитов, залегают белые флюорит-шпинелевые полосчатые метасоматические породы, в которых бериллиевая минерализация представлена исключительно хризобериллом.

Помимо этих наиболее интересных с точки зрения бериллиености метасоматических образований в пределах экзоконтактовой зоны гранитного массива встречены гранат-магнетит-флюоритовые полосчатые апоскарновые грейзены с гельвином и хризобериллом и хлорито-слюдяные грейзены с гельвином. Следует также отметить, что развитые в пределах рудного поля и контролируемые теми же структурами касситерит-сульфидные руды тоже характеризуются повышенным содержанием бериллия, связанным с присутствием гельвина и в меньшей степени фенакита.

Таким образом, формирование бериллиеносных метасоматических апокарбонатных пород грейзеновой формации в пределах охарактеризованного месторождения четко связано с мощным развитием процесса высокотемпературного послемагматического выщелачивания, проявившегося в пределах гранитного массива и обусловившего вынос во вмещающие карбонатные породы больших количеств лития, бериллия, олова и некоторых других элементов.

Карбонатные породы зоны экзоконтакта гранитного массива в силу своих нейтрализующих свойств явились прекрасными осадителями ряда элементов, вынесенных из гранитов кислыми фторсодержащими растворами (в том числе бериллия и лития). Состав парагенезисов, образованных в процессе подобного взаимодействия, всецело определялся составом вмещающих карбонатных пород и реагировавших с ними грейзенизирующих растворов.

Зависимость особенностей парагенезиса флюорит-шпинелевых апокарбонатных грейзенов (рис. 26) от химических потенциалов фтора и сильных оснований (в качестве инертных компонентов условно приняты кремний, алюминий и магний) позволяет сделать вывод о формировании парагенетических ассоциаций, содержащих таффеит, в условиях повышенного химического потенциала фтора по сравнению с парагенезисами, содержащими хризоберилл. Смену трехминеральных парагенезисов, характеризующих дивариантные поля устойчивости системы, по мере проникновения растворов в стороны от трещины и уменьшения химического потенциала фтора в растворах, можно представить в порядке: слюда, таффеит, хризоберилл (поле I) — слюда, шпинель, хризоберилл (поле II) — канкринит, шпинель, хризоберилл (поле III), что соответствует принципиальной зональности таффеитсодержащих апокарбонатных грейзенов. Флюорит, присутствующий во всех парагенезисах, является избыточным минералом системы; поле IV и V, соответствующ-

щее максимальным химическим потенциалом фтора и сильных оснований, в рассматриваемых апокарбонатных грейзенах не проявилось.

Примечательно, что пространственное положение флюорит-шпинелевых апокарбонатных грейзенов с хризобериллом, как правило, характеризуется большей удаленностью от контакта с гранитным массивом по сравнению с таффеитсодержащими грейзенами, что соответствует и более кислотным условиям формирования метасоматических пород, содержащих таффеит.

В заключение отметим, что рассмотренное месторождение представляет типичный пример образования значительных концентраций бериллия в связи с процессом кристаллизации гранитной магмы первично обогащенной бериллием. Последнее обусловило широкое участие бериллия в процессах послемагматического минералообразования, начиная с явлений высокотемпературной альбитизации гранитов и кончая процессом образования касситерито-сульфидных руд.

Таким образом, геохимические особенности апокарбонатных грейзенов так же как и флюоритизированных скарнов, позволяют считать ведущим фактором концентрации бериллия в характеризующих метасоматических образованиях резкое увеличение рН кислых фторсодержащих растворов в результате их взаимодействия с вмещающими породами, сопровождающегося выделением фтора в твердую фазу в составе флюорита.

5. МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КВАРЦЕВОЖИЛЬНОЙ ФОРМАЦИИ

Высокотемпературные кварцевые, полевошпато-кварцевые, слюдяно-кварцевые, флюорито-кварцевые жильные и штокверковые образования, содержащие минералы бериллия, пространственно и генетически обычно тесно связаны с гранитными массивами средних и малых глубин, в которых заметно развиты явления альбитизации и грейзенизации, в ряде случаев идущие вплоть до образования апогранитов. Часто в пределах материнских гранитных массивов, а также в их экзоконтактной зоне, развиваются типичные грейзены, содержащие кварц, слюды, топаз и минералы бериллия. Значительно реже кварцевые и флюорито-кварцевые жилы с бериллом наблюдаются в связи с гранитоидами, в которых широко проявлена микроклинизация, а альбитизация и грейзенизация развития не получили.

Как кварцевые жилы, так и штокверки пространственно тяготеют к апикальным частям гранитных массивов и располагаются в трещинах и зонах мелкой трещиноватости в пределах эндо- и экзоконтактных зон интрузивных тел (последнее более характерно). Часто корни кварцевых жил и штокверков, залегающих

в основном среди вмещающих пород кровли гранитного массива, непосредственно уходят в трещины эндоконтактной зоны гранитов (обычно в той или иной мере метасоматически измененных), где и выклиниваются обычно на глубине 50—100 м и редко более 100 м.

В ряде случаев жильная серия, развивающаяся в породах кровли интрузивного массива, является крайним верхним членом генетически связанного ряда: гранит — апогранит — грейзен — топаз — кварцевый или слюдяно-кварцевый — серия кварцевых жил или штокверк (Беус, Субботин, 1964). На отдельных месторождениях наблюдаются все постепенные переходы от бериллосодержащих кварцевых жил, сопровождающихся зонами околожильной грейзенизации, до жильных кварцевых тел, залегающих в практически неизменных породах.

В пределах бериллиеносных штокверков, состоящих из сложного комплекса пересекающихся прожилков, минеральный состав которых характеризует изменение минералообразующих растворов во времени, минералы бериллия накапливаются в кварц-флюорит-калишпатовых, кварц-мусковит-калишпатовых, кварцевых, молибденит-кварцевых прожилках, нередко образуя прожилки нацело сложенные бериллом. В кварцевых прожилках с сульфидами, характеризующих наиболее поздние стадии минералообразования, нередко вместо берилла или наряду с ним появляются фенакит, гельвин, берtrandит.

Бериллий в прожилках наиболее часто ассоциирует с кварцем и мусковитом, реже с флюоритом и топазом. Из рудных минералов в ассоциации с бериллом обычен вольфрамит, для некоторых месторождений характерны молибденит, шеелит, висмутин, сульфиды. Берилл в прожилках образует тонкошестоватые до игольчатых кристаллы бледно-зеленого до голубого цвета и нередко их плотные сростки. В существенно кварцевых прожилках кристаллы берилла тяготеют к зальбандам, в то же время в прожилках кварц-калишпатового состава намечается тенденция к концентрации кристаллов берилла на границе между калиевым полевым шпатом, слагающим призальбантовые участки прожилка, и кварцем, выполняющим его центральную часть. Между полевым шпатом и бериллом иногда образуется мусковитовая оторочка, свидетельствующая о развитии явлений гидролиза микроклина на фронте взаимодействия с более кислыми растворами, сформировавшими центральные участки прожилков.

Наряду с бериллом в штокверковых месторождениях обычно концентрируются вольфрамит или молибденит, либо оба эти минерала совместно. При этом, подобно отмеченному ранее для мусковит-кварц-альбитовых апогранитов, зона концентрации бериллия в вертикальном разрезе штокверков обычно располагается ниже зоны концентрации вольфрама (местами накладываясь на нее). При наличии в пределах штокверка молибденитового оруденения зона максимальной концентрации молибденита обычно занимает наиболее глубокое положение, располагаясь под зоной concentra-

Таблица 15
Парагенетические типы месторождений бериллия высокотемпературной кварцевожильной формации

Типы жильного выполнения	Минералы			
	главные жильные	рудные распространённые	жильные второстепенные	рудные второстепенные
Кварц-микроклиновый	Кварц, К-полево-шпат	Вольфрамит, берилл	Мусковит, топаз, флюорит	Шеелит, минералы висмута, сульфиды
Кварц-альбитовый	Кварц, альбит	Берилл	То же	Молибденит, шеелит
Вольфрамитово-кварцевый, берилл-вольфрамит-кварцевый	Кварц	Вольфрамит, берилл	Мусковит, К-полевошпат, топаз, флюорит	Касситерит, молибденит, висмутин, гельвин, сульфиды
Берилл-кварцевый	То же	Берилл	Мусковит, топаз	—
Касситеритово-кварцевый	" "	Касситерит, берилл	То же	Молибденит, халькопирит, пирит, висмутин
Молибденито-кварцевый	" "	Молибденит, берилл	Мусковит, топаз, флюорит	Касситерит, вольфрамит, висмутин, сульфиды
Шеелитово-кварцевый	" "	Шеелит	Флюорит	Берилл, висмут, пирит
Топазово-кварцевый	Кварц, топаз	Вольфрамит, берилл	Мусковит, флюорит	Касситерит, рутил
Мусковито-кварцевый	Кварц, мусковит	Берилл	Флюорит, топаз	Вольфрамит, касситерит, берtrandит
Берилл-мусковитовый	Мусковит, берилл	То же	Кварц, флюорит, топаз, турмалин	Вольфрамит, берtrandит
Флюорит-биотитовый	Биотит, флюорит	" "	Олигоклаз, мусковит	Пирит

ции бериллия. Концентрации висмута, в ряде случаев также характерные для бериллиеносных штокверков, пространственно ассоциируют с зоной концентрации вольфрама.

Обобщение имеющихся материалов позволяет сделать вывод, что концентрации бериллия в штокверках, начинаясь в ряде случаев на глубине до 70 м в пределах метасоматически измененных гранитов продолжают в надинтрузивном структурном ярусе в интервале до 500 м и редко более.

В пределах бериллиеносных штокверковых образований развиты практически все типы минеральных ассоциаций, характерные для собственно кварцевожильных месторождений бериллия (табл. 15). Месторождения бериллия в кварцевых жилах, отличаясь от штокверковых образований в структурном отношении, чрезвычайно близки последним по характеру парагенетических взаимоотношений минералов.

Не останавливаясь на подробном описании бериллиеносных кварцевых жил, приведенном в ряде опубликованных работ (Беус, 1956, 1960; Заболотная, Новикова, Шацкая, 1960; Щерба и др., 1964), целесообразно подчеркнуть лишь наиболее характерные особенности распределения берилла в кварцевожильных образованиях.

1. В кварц-полевошпатовых жилах с заметным проявлением околожильной грейзенизации скопления берилла тяготеют по простиранию к участкам, обогащенным калиевым полевым шпатом. При этом кристаллы берилла имеют тенденцию к накоплению в центральных участках жил, приконтактные части которых сложены калиевым полевым шпатом (рис. 27). В участках, лишенных полевого шпата, берилл концентрируется около зальбандов жильных тел. Его содержание обычно резко уменьшается в тех частях жил, где присутствуют скопления топаза. Распределение берилла в жилах неравномерное, гнездовое.

2. В кварцевых жилах, не сопровождающихся сколько-нибудь заметной околожильной грейзенизацией, кристаллы берилла и их сростки преимущественно образуются на контакте жилы с вмещающими породами, в ряде случаев слагая подобие берилловых оторочек жил, отделенных от вмещающей породы тонкой каемкой мусковита. Характерно, что обычно толщина берилловой оторочки от мощности кварцевой жилы не зависит. В результате уменьшение мощности жил часто определяет резкое повышение содержания бериллия в жильном теле. Наиболее высокие концентрации берил-

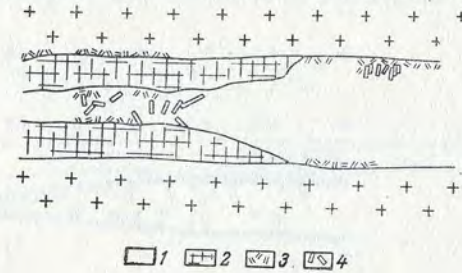


Рис. 27. Распределение берилла в кварц-полевошпатовой жиле (Казахстан)
1 — кварц; 2 — калиевый полевой шпат; 3 — мусковит; 4 — берилл

лия часто обнаруживаются на флангах жильных тел в участках их выклинивания (рис. 28), практически представляющих передовой фронт взаимодействия минералообразующих растворов с вмещающими породами, а также в участках пережима мощности и перегиба жильных тел. В общем распределение берилла в жилах крайне неравномерное, гнездовое. Среднее содержание бериллия по отдельным бериллоносным жильным полям колеблется от тысячных до десятых долей процента при коэффициенте вариации до 150%. Распределение бериллия в жильных телах обычно согласуется с логарифмически-нормальным законом.

3. Весьма типично накопление берилла в тонких ответвлениях и апофизах кварцевых тел, нередко представляющих собой соб-

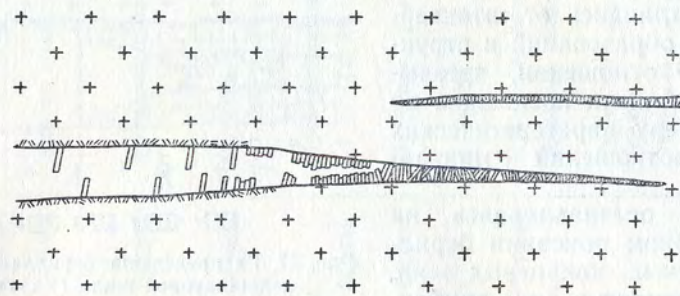


Рис. 28. Концентрация берилла в участках выклинивания кварцевых жил (Казахстан). Масштаб 1:25

ственно берилловые прожилки (рис. 29). Следует иметь в виду, что подобные апофизы в данном случае также представляют собой передовой фронт взаимодействия минералообразующих растворов с вмещающими породами.

4. При пересечении кварцевой жилой пород различного состава максимальные концентрации минералов бериллия образуются в участках пересечения пород, определяющих максимальную нейтрализацию кислых растворов (основные и ультраосновные, карбонатные породы). В то же время в участках пересечения пород, обогащенных кремнекислотой, минералы бериллия могут полностью отсутствовать (рис. 30).

5. В кварцевых жилах, залегающих в карбонатных породах, вместо берилла обычно образуются минералы из группы гельвина-даналита, берtrandит или фенакит. Гельвин и фенакит встречаются в этих случаях также в зонах флюоритизации, окаймляющих кварцевые жилы.

6. При переходе от высокотемпературных бериллсодержащих кварцевых жил к более низкотемпературным разностям, обогащенным сульфидами, в соответствии со снижением миграционной способности алюминия, берилл сменяется минералами бериллия, не

содержащими алюминия — фенакитом, берtrandитом и гельвином-даналитом. Именно эти минералы следует искать в относительно низкотемпературных представителях месторождений кварцевожильной формации, генетически связанных с бериллиеносными комплексами гранитондов.

Бериллсодержащие кварцевые жилы, судя по отдельным известным примерам, могут быть удалены от материнского гранитного массива на расстояние до 1200 м по вертикали. Известны бериллоносные кварцевые жилы, разведанные до глубины 500 м без тен-

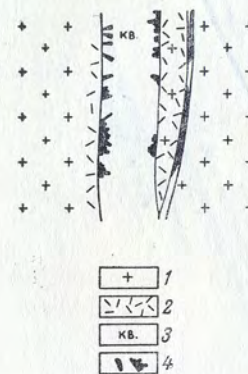


Рис. 29. Концентрация берилла в апофизе кварцевой жилы. Масштаб 1:10

1 — гранит; 2 — зона мусковитизированного гранита; 3 — кварц; 4 — берилл

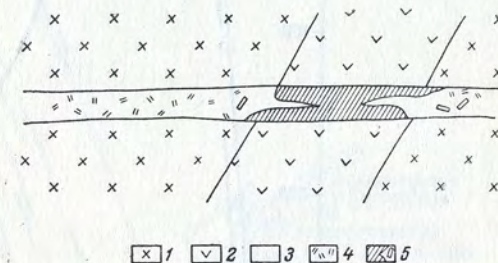


Рис. 30. Концентрация берилла в участке пересечения кварцевой жилой дайки основного состава

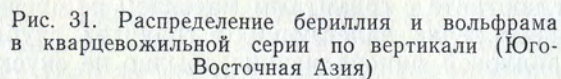
1 — кварцевые порфиры; 2 — дайка лампрофира; 3 — кварц; 4 — мусковит; 5 — берилл

денции к выклиниванию и резкому снижению содержания берилла. Однако в большинстве случаев удаление бериллсодержащих кварцевых жил от контакта с гранитным массивом не превышает 300—400 м. В жильных телах, залегающих в гранитах, глубина распространения берилловой минерализации обычно не спускается ниже 50—70 м.

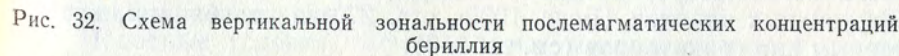
Берилл в месторождениях высокотемпературной кварцевожильной формации почти повсеместно ассоциирует с вольфрамитом, иногда в бериллсодержащих жильных телах присутствуют молибденит и минералы висмута. Подобно тому, что отмечалось для апогранитовых и штокверковых месторождений, зона максимальной концентрации вольфрама в кварцевожильных месторождениях занимает верхний ярус жильной серии. С вольфрамом ассоциируют концентрации висмута. Ниже располагается зона максимальной концентрации бериллия, верхняя часть которой в ряде случаев перекрывается с нижней частью вольфрамоносной зоны (рис. 31).

среза, оказывались обогащенными бериллом на глубине от 20 до 100 м от поверхности.

86



Таким образом, в пределах месторождений высокотемпературной кварцевожильной формации происходит концентрация бериллия, вынесенного высокотемпературными растворами из гранитоидов в процессе развития послемагматического метасоматоза гра-



1 — гранит; 2 — альбитизированный гранит; 3 — гранит с интенсивным проявлением высокотемпературного выщелачивания; 4 — трещинные тела грейзенов; 5 — штокверк; 6 — кварцевые жилы

нитов. Эта часть бериллия, не осажденная по тем или иным причинам в апогранитах и месторождениях грейзеновой формации, на высокотемпературных стадиях взаимодействия послемагматических растворов с гранитами в ряде случаев количественно преобладает и может иметь важное значение с практической точки зрения.

6. МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ФОРМАЦИЯМИ СРЕДНЕ- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Месторождения бериллия, связанные с гидротермальными месторождениями, образованными в условиях низких и средних температур, описаны в работах С. Т. Бадалова (1956) и А. А. Беуса (1956₁, 1960₁). В последней работе была произведена попытка геохимического анализа концентраций бериллия в рассматриваемых процессах, исходящая из оценки относительной миграционной способности кремния и алюминия в гидротермальном процессе (резкое преобладание силикатов бериллия в гидротермалитах над алюмосиликатами) и режима серы — кислорода, определяющего соотношение в месторождениях фенакита или берtrandита с одной стороны и минералов группы гельвина-даналита с другой. При этом учитывалось вероятное преобладание в условиях дефицита фтора на поздних стадиях процесса карбонатных форм переноса бериллия.

Принципиально новым в области геохимии бериллия в гидротермальном процессе является выявление в 1959 г. в США, в процессе проведения поисков с бериллометрами, совершенно нового типа промышленных концентраций бериллия, связанных с измененными кислыми эффузивными породами (Staat, Griffiths, 1961). Месторождения нового типа были выявлены в пределах хр. Томас в штате Юта, в районе широкого развития явлений грейзенизации, связанных с интрузиями гранитоидов.

Бериллиевая минерализация, ранее известная здесь только в месторождениях грейзеновой формации, была выявлена также в связи с неогеновыми вулканическими породами типа риолитов и риолитовых туфов. Геохимически наиболее интересны риолиты верхних залежей вулканогенной свиты, содержащие миндалины, выполненные топазом и гематитом, в которых присутствуют также турмалин, гранат, биксбит. Среднее содержание бериллия в риолитах составляет 7 г/т при колебаниях от 4 до 14 г/т, что практически соответствует среднему содержанию бериллия в кислых эффузивных породах (Беус, 1960₁, стр. 270) и колебаниям, характерным для гранитоидов (см. табл. 3).

Повышенные концентрации бериллия в риолитах и риолитовых туфах связаны с зонами флюоритизации, контролируемые субмеридиональным разломом. В пределах этих зон выделяются жильные и трубчатые собственно флюоритовые тела, а также окружающие их участки бериллиеносных вкрапленных руд, содержащих до 20% флюорита и минералы-новообразования: кварц, флюорит, топаз, кальцит, опал, халцедон, монтмориллонит, гипс, карнотит. Бериллиевые минералы представлены мелкоагрегатным берtrandитом и, возможно, его скрытокристаллическими и аморфными разновидностями (сфероберtrandит, гельберtrandит).

Геологические и минералогические описания месторождения нового типа убедительно свидетельствуют о его связи с процессами фтористого метасоматоза, по-видимому, проходившими в приповерхностных условиях при относительно низких температурах. Однако источник бериллиеносных растворов, обогащенных фтором и кальцием, до настоящего времени остается гипотетическим. Ясно только, что источник этот глубинный (связь минерализации с разломом). Статц и Гриффитс (1961) считают источником рудоносных растворов глубинные очаги плиоценовой риолитовой магмы, хотя какие-либо однозначные доказательства этого отсутствуют. Вне зависимости от решения данного вопроса охарактеризованное месторождение бериллия, образованное в условиях метасоматического взаимодействия фторсодержащих растворов с вмещающими породами, ведущего к нейтрализации кислых растворов, прекрасно иллюстрирует геохимические условия концентрации бериллия в природных процессах.

Таким образом, несмотря на существенные различия в геологическом положении и минералогических особенностях природных концентраций бериллия, все типы месторождений бериллия имеют общие принципиальные геохимические черты, определяющиеся достаточно единообразным, закономерным поведением элемента в природных процессах. Эти общие черты могут быть сведены к чрезвычайно четко проявленной способности бериллия к концентрации в условиях, которые по результатам геохимического анализа природных парагенетических ассоциаций могут уверенно рассматриваться, как условия достаточно резкого изменения химического состава послемагматических растворов в сторону увеличения их щелочности. Как видно из приведенного фактического материала, подобные условия осуществляются в природе в результате химического взаимодействия бериллиеносных послемагматических растворов с вмещающими породами, содержащими щелочные полевые шпаты или минералы кальция. При этом выпадение минералов бериллия происходит или на фронте замещения, являющемся одновременно фронтом резкого изменения химического состава растворов или же на заключительных этапах метасоматического процесса из нейтрализованных остаточных растворов, обогащенных сильными основаниями.

Подобные условия, обусловленные метасоматическим взаимодействием более кислых растворов с породами, обогащенными щелочами или кальцием, могут иметь место в весьма различных типах месторождений и на различных стадиях их формирования. Из фактического материала следует, что фактор температуры не играл сколько-нибудь существенной роли в процессах концентрации бериллия в месторождениях.

Более значительна роль фактора давления, хотя вопрос этот нуждается в дальнейшем детальном исследовании. Действительно, исходя из принципа смещения равновесия (принцип Ле-Шателье), можно предполагать закономерное изменение режима кислотности —

щелочности минералообразующего раствора в зависимости от изменения давления (Беус, 1961₂). В настоящее время начата экспериментальная проверка высказанного предположения (Беус, Наджарян, Пашутин, 1966). Из данных проведенных опытов следует, что с повышением давления от 100 до 500 атм в изученных растворах фторкомплексных соединений ($\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$, $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$, $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$) усиливаются щелочные свойства. Отмеченная тенденция особенно четко проявляется на изотермах 350° и 400°, т. е. в условиях наиболее высоких температур (эксперименты проводились на изотермах 100—400°).

Таким образом, физико-химические предпосылки и имеющиеся опытные данные позволяют сделать вывод, что любой высокотемпературный раствор, переходя из зоны высокого давления в зоны более низкого давления, в условиях постоянной или снижающейся температуры должен пройти через область максимальной кислотности. С рассматриваемых позиций резкое увеличение кислотности растворов, проникающих в трещинные зоны пониженного давления, является важным фактором, способствующим развитию в пределах этих зон процессов рудообразования.

Как следует из анализа фактического материала, для процесса формирования большинства типов месторождений бериллия характерно наличие двух (реже более) стадий концентрации этого элемента, в промежутках между которыми геохимические условия не способствовали его концентрации, благоприятствуя выносу бериллия из зон первоначальной концентрации и его широкой последующей миграции.

Геохимический анализ парагенетических ассоциаций, соответствовавших условиям выноса бериллия из зон его более ранней концентрации, позволил сделать вывод о повышении кислотности растворов в эти стадии, что соответствовало общей тенденции развития эволюции послемагматических растворов. Таким образом, обобщение результатов всестороннего изучения условий концентрации бериллия в месторождениях позволило обосновать следующую принципиальную схему, характеризующую геохимическую историю бериллия в высокотемпературном послемагматическом процессе.

1. Концентрация на фронте взаимодействия высокотемпературных растворов, характеризующихся высокой активностью натрия с калиевым полевым шпатом — гранитные пегматиты (в составе альбитового замещающего комплекса), апограниты (берилл первой генерации).

2. Вынос и миграция в процессе закономерного увеличения кислотности растворов при смене стадии ранней альбитизации явлениями кислотного выщелачивания, характеризующими начальные этапы грейзенизации (Беус, 1961₂) — апограниты, грейзены.

3. Концентрация на фронте взаимодействия кислых растворов, характеризующихся низкой активностью сильных оснований, с алюмосиликатными породами, обогащенными щелочными полевыми шпатами — гранитные пегматиты (в составе кварц-мусковитового

замещающего комплекса), апограниты (берилл второй генерации, берtrandит), грейзены (внешние зоны на границе с замещаемой алюмосиликатной породой), кварцевые жилы (в апофизах и мало-мощных флангах жил, на контакте с вмещающей породой или с калиевым полевым шпатом жильного выполнения).

4. Вынос и миграция при наложении (на зоны концентрации бериллия, образованные в предыдущие стадии) грейзеновых растворов тылового фронта, характеризующихся повышенной кислотностью — месторождения грейзеновой формации.

5. Концентрация из остаточных грейзеновых растворов в результате их нейтрализации и соответствующего увеличения активности щелочей — грейзены (трещинные выполнения грейзеновых тел, поздние существенно слюдяные зоны грейзенов, кварцевые жилы и штокверки, флюоритизированные эффузивные породы). С этим типом концентраций связаны наиболее высокие и значительные по масштабам концентрации бериллия в алюмосиликатных породах.

6. Концентрация из остаточных грейзеновых растворов в процессе их резкой нейтрализации при взаимодействии фторсодержащих растворов с породами, обогащенными кальцием — апокарбонатные грейзены, зоны взаимодействия грейзеновых растворов со средними, основными или ультраосновными породами, отличающимися повышенным содержанием кальция. С апокарбонатными грейзенами связаны весьма значительные по уровню и масштабам концентрации бериллия в земной коре.

В условиях формирования гранитоидных комплексов повышенной щелочности, отличающихся широким развитием высокотемпературного калиевого метасоматоза, вынос бериллия осуществляется в процессе микроклинизации гранитов совместно с натрием и кальцием.

В этом случае концентрация бериллия происходит в экзоконтактовой зоне гранитных массивов в процессе взаимодействия фтор-бериллийсодержащих щелочных растворов с вмещающими породами различного состава (аналогично пункту 5).

Таким образом, геохимические особенности различных типов бериллиевых месторождений позволяют связывать явления концентрации бериллия в природных процессах, сопровождающиеся выпадением в твердую фазу его минералов, с распадом мобильных нерекристаллизованных соединений бериллия в результате повышения щелочности минералообразующих растворов. Естественно, что без решения вопроса о формах переноса бериллия в природных растворах невозможно правильно оценить условия образования минералов бериллия.

Весьма постоянной закономерностью, свойственной всем месторождениям грейзеновой формации, является тесная парагенетическая связь бериллия с фтором, поэтому нет сомнений в важной роли фтористых соединений в переносе бериллия в высокотемпературных послемагматических растворах.

Вопрос об участии фторкомплексных соединений в переносе бериллия в послемагматических растворах неоднократно обсуждался ранее (Беус, 1954, 1958, 1960_{1,2}, 1961_{1,2}; Беус, Залашкова, 1956; Беус, Ситнин, 1959; Беус, Соболев, 1962; Соболев, Новоселова, 1959; Соболев, 1962; Соболев, Пашутин, 1963; Ганеев, 1961, 1962). В этом направлении были проведены успешные экспериментальные исследования (Соболев, 1962; Соболев, Пашутин, 1963; Щербина, 1962; Беус, Соболев, Диков, 1963). В то же время нельзя не отметить, что подобная связь бериллия с фтором не характерна, например, для пегматитовых месторождений.

Таким образом, фтористые соединения, как уже отмечалось ранее (Беус, 1960₁), не могут рассматриваться в качестве универсальных форм переноса бериллия в природных процессах. Для объяснения особенностей миграции и концентрации бериллия в условиях низкой активности фтора должны быть привлечены соединения иного типа, в частности, карбонатные. Возможность переноса бериллия в пегматитообразующих растворах в форме карбонатбериллатов рассматривалась ранее А. А. Беусом (1960₁), исходя из фактов широкого распространения включений углекислоты и присутствия гидрокарбонат-иона в газово-жидких включениях в кристаллах берилла из пегматитов. И. Н. Говоров и А. А. Стунжас (1963) рассматривают вопрос о карбонатных формах переноса бериллия более широко, предполагая значительное участие этих форм переноса бериллия во всех процессах, отличающихся низкой активностью фтора.

В настоящее время ведущая роль комплексных соединений в переносе бериллия в природных процессах вряд ли у кого-либо может вызвать сомнение. Однако вопрос о конкретных формах переноса уже давно вышел за рамки теоретической дискуссии. Вряд ли возможно, не изучая свойств конкретных комплексных соединений в условиях высоких температур и давления, реально судить об участии в переносе тех или иных конкретных соединений. Ясно, что в данном случае аналогии, основанные на свойствах тех или иных комплексных соединений в условиях нормального давления и температуры, не могут быть приняты в качестве основы для рассуждения.

В сложных физико-химических условиях, соответствующих процессам эндогенного высокотемпературного минералообразования, следует ожидать образования сложных комплексных соединений, которые вряд ли можно себе представить в условиях обычных лабораторных опытов¹. В обстановке непрерывно меняющегося состава минералообразующих растворов следует ожидать также

закономерной смены одних комплексных форм переноса элементов другими, более устойчивыми в данных условиях. Для обоснования геохимических гипотез, касающихся конкретных форм переноса элементов в эндогенных условиях, в настоящее время необходимо проведение комплекса химических и физико-химических экспериментальных исследований, затрагивающих сложную область кинетики химических реакций в условиях высоких температур и давления. Эти исследования в настоящее время проводятся в ряде научных учреждений.

В своей экспериментальной работе авторы поставили перед собой более ограниченную задачу — проверку изложенной выше геохимической гипотезы, характеризующей условия концентрации бериллия в природных процессах высокотемпературного минералообразования. Подобные исследования представляются необходимыми с точки зрения обоснования критериев, используемых ныне в практике поисковых работ на бериллий, а также для определения рационального направления более строгих физико-химических исследований с целью познания сущности химических процессов, результатом которых является образование природных нерастворимых соединений бериллия — его минералов.

¹ Обращаясь к проблеме использования данных классической химии для объяснения особенностей природных процессов, В. И. Вернадский более 30 лет тому назад писал: «При изучении природных химических процессов мы постоянно сталкиваемся с такими их чертами, которые не отвечают нашим химическим представлениям, основанным на опыте наших лабораторий, и возбуждают новые вопросы в химии». (Избр. соч., т. 4, 1959, стр. 311).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ БЕРИЛЛИЯ

1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с высокой стоимостью кристаллов берилла и особенно изумруда ювелирного качества с давних пор исследователей интересовала проблема синтеза берилла и его окрашенных разновидностей. В то же время подобные исследования ранее не проводились и с целью геохимического познания процессов концентрации бериллия в природе.

Попытки синтеза берилла, не прекращающиеся уже в течение более чем ста лет и не объединенные до сих пор какой-нибудь общей технологической идеей, можно подразделить на две группы:

- 1) получение берилла (или изумруда) сухим путем с помощью флюса или без него;
- 2) синтез берилла и его перекристаллизация в перегретых водных растворах щелочей и солей.

Первый синтез берилла был осуществлен в 1848 г. Жаком Жозефом Эбельменом (Ebelmen, 1848). Он сплавил порошок природного берилла с бурой и небольшой добавкой окиси хрома и получил мелкие кристаллы изумруда.

В дальнейшем пиросинтез берилла шел по пути модификаций опыта Эбельмена. В 1888 г. Готфейль и Перрей (Hautefeuille, Parguey, 1888) синтезировали изумруд из смеси окислов, используя в качестве плавня молибденовоокислый литий. В 1894 г. немецкий минералог Траубе (Traube, 1894) прокалил с борным ангидридом синтезированный им коллоидный осадок состава $Al_2Be_3Si_6O_{18} + nH_2O$ в фарфорообжигательной печи и получил мелкие кристаллики берилла. Обжиг происходил в смеси с борным ангидридом.

В 30-е годы нынешнего столетия Ягер и Эспиг (Jaeger, Espig, 1935) разработали метод синтеза изумруда из растворимых в расплаве молибденовоокислого лития окислов Al_2O_3 , SiO_2 и BeO . При этом синтез осуществлялся за счет встречной диффузии BeO и Al_2O_3 , растворяющихся в Li_2MoO_4 , помещенных на дне платиновой чашки, и SiO_2 , растворяющиеся куски которого плавали на поверхности расплава. В 1935 г. Армштутц и Борлоз (Armstutz, Borloz, 1935), изучив растворимость Al_2O_3 и SiO_2 в расплаве BeF_2 , предложили метод, по которому на затравку берилла скапывался раствор этих окислов в BeF_2 .

Вторая группа синтезов, осуществляемая в перегретых растворах, представляет для эксперимента в области природного бериллообразования значительно больший интерес, чем первая.

Синтезы такого рода стали возможными лишь в начале XX века, когда Накен (Naken) в 1912 г. разработал аппаратуру для гидротермальных экспериментов и провел первые опыты по выращиванию монокристаллов кварца. Он же в 1928 г. получил первый гидротермальный берилл (изумруд). По Ван-Праагу (Praag G. Van., 1947), Накен синтезировал берилл стандартным гидротермальным методом из стехиометрической смеси окислов, растворявшихся на дне автоклава и откладывавшихся в виде берилла на затравку. Растворителем служил слабый водный раствор щелочей.

О последующих синтезах берилла известно еще меньше. Наиболее интересны (по объемам синтезированного продукта) работы американского химика Кэролла Чатама, который в 1930 г. синтезировал берилл в гидротермальных условиях и с тех пор получает ежегодно до 2000 карат берилла (а с 1935 г. и изумруда).

Работы Чатама мало известны. О синтезах Чатама имеется множество толков и догадок и все они сходятся на том, что американскому химику удалось осуществить процесс, близкий к природному перетолжению берилла. В работе Джегерса и Сперисона (Gogers, Sperisen, 1942), исследовавших бериллы, синтезированные Чатамом, приведен их химический анализ (в %):

SiO_2	64,30	MgO	1,10
Al_2O_3	18,65	K_2O	0,21
BeO	13,20	Na_2O	0,56
Fe_2O_3	0,30	H_2O	0,14
Cr_2O_3	2,00	TiO_2	0,05
CaO	0,73	Сумма	100,24

Этот анализ позволяет сделать предположение о составе растворов, в которых шел процесс образования берилла. В первую очередь, наличие K и Na свидетельствует об участии в синтезе щелочных элементов; затем, необычно высокое содержание Ca и Mg предполагает, что эти элементы во время реакции образования берилла находились в растворе. Последнее косвенно указывает на отсутствие фтора, который, безусловно, высадил бы Ca в виде CaF_2 . В этой связи можно предположить, что Чатам синтезировал берилл в среде карбонатных растворов. Вебстер (Webster, 1955) в статье «Синтез изумруда», ссылаясь на устное сообщение Чатама, открывает еще одну деталь его технологии, а именно, что питательной средой служил мелкоизмельченный природный берилл.

В 1957 г. Виар и Шавничар (Wyart, Scoavnicar, 1957) синтезировали берилл при температуре $400-600^\circ$ и давлении паров воды $400-1500$ бар из стехиометрической смеси $BeCO_3$, Al_2O_3 и SiO_2 . Интересно, что добавление $0,06N$ раствора Na_2CO_3 (при 600°) приводит к связыванию соответствующего количества Al и Si в альбит.

В 1958 г. японские ученые Сейто, Кубота и Кунитоми (Saito a. other, 1958) осуществили гидротермальный синтез берилла в две стадии: сначала приготавливался исходный материал сплавлением стехиометрической смеси BeO , Al_2O_3 , SiO_2 с 20% Na_2CO_3 , а потом стекло раскristаллизовывалось в берилл под действием 3% NaOH при 320—360° и любом заполнении.

В последнее время в связи с определенным позитивным интересом квантовой электроники к бериллу, активизированному парамагнитными примесями, поиски возможностей получения монокристаллов берилла значительно интенсифицировались. Но, как правило, они ведутся в плане модернизации «сухих» технологий. Опубликовано немало сообщений (Gentile a. other, 1963; Anon, 1963 и др.) о выращивании берилла в расплавах различных солей, однако эти синтезы, как правило, не имеют отношения к процессу образования берилла в природных условиях. Что же касается синтеза берилла, проведенного в гидротермальных условиях, то имеющиеся по этому вопросу скудные литературные данные позволяют сделать вывод, что все гидротермальные синтезы берилла, которые могут интересовать нас, осуществлены в щелочных растворах, характеризующихся значительным содержанием карбонат-иона. Температура экспериментов колебалась от 320 до 600°.

В отличие от экспериментов, проводившихся ранее с целью непосредственного синтеза кристаллов берилла, задачей поставленного исследования являлась попытка экспериментальной проверки изложенных выше теоретических выводов, касающихся проблемы переноса и концентрации бериллия в природных процессах, а также изучения геохимических условий образования и изменения различных минералов бериллия в природе.

В связи с особо важной ролью фтора в миграции бериллия на ранних, высокотемпературных, этапах эволюции послемагматических растворов основное внимание было обращено на экспериментальное изучение вопросов, связанных с поведением бериллия во фторсодержащих средах. В то же время проведенными экспериментальными работами лишь в незначительной степени затронута часть проблемы, связанная с поведением бериллия в существенно карбонатных средах в условиях низкой активности фтора. Эти вопросы представляют самостоятельную интересную задачу и подлежат дальнейшему изучению.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Экспериментальные работы осуществлялись на базе стандартного оборудования лаборатории гидротермального синтеза института кристаллографии АН СССР. В оборудование входят два главных элемента: реактор и нагревательное устройство.

Реактором служили автоклавы, конструкция которых разработана в лаборатории гидротермального синтеза.

Основными узлами автоклава являются: корпус, затвор-обтюратор (конического профиля), медное уплотнительное кольцо, в которое вставляется стальное кольцо, и нажимная гайка, удерживающая затвор в рабочем положении.

Корпуса автоклавов изготовлялись из нержавеющей стали, а затвор из жаропрочной стали, что несколько расширило пределы (и температурные, и барические) гидротермальных реакций. Так, например, если предельные режимы, на которых мог работать автоклав Мори, не превышали 450°С и 1000 атм, то в автоклавах использованной конструкции можно было достигать рабочих параметров в 650°С и 2000 атм. Обычный объем автоклавов колебался в пределах 160—175 см³.

Давление внутри автоклавов достигалось разогревом находящегося там раствора. Непосредственных измерений давления с помощью манометра, как правило, не производилось — оно вычислялось по коэффициенту заполнения автоклава, т. е. по отношению объема раствора к свободному объему автоклава, при заданной температуре опыта интерполяцией на диаграмме Кеннеди для насыщенных паров воды.

Нагревательным устройством служила градиентная шахтная печь с двумя спиральными нагревателями: донным и боковым, способная вместить сразу до семи автоклавов. Это позволяло производить одновременно несколько опытов в одинаковых температурных условиях.

Конструкция печи весьма проста: стенки из шамотного кирпича, одетые снаружи в металлический кожух, в донной части над спиральным нагревателем из нихрома вмонтирована чугунная плита, на которую устанавливались автоклавы; в верхней части печи во внутренних ее стенках размещен второй нагреватель, позволяющий вести опыты без температурного перепада, а следовательно, и в условиях отсутствия конвекционного потока внутри автоклава.

Температурный контроль осуществлялся с помощью хромель-алюмелевых термопар. К печи были подведены две термопары, позволяющие регистрировать температуру в верхней и нижней частях автоклава. Показания термопар фиксировались на потенциометре ПП-1.

3. ПОСТАНОВКА ОПЫТОВ И МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Постановка опытов. При постановке опытов использовалась обычная схема гидротермального синтеза и выращивания монокристаллов.

На дно автоклава загружалась реагирующая шихта, автоклав заполнялся соответствующим раствором или водой, а к обтюратору в необходимых случаях подвешивалась затравка берилла. Раствор, реагируя с шихтой в горячей зоне автоклава, насыщался по отношению к ней и, при наличии температурного перепада, конвек-

тировал в верхнюю, холодную, зону, где оказывался пересыщенным и взаимодействовал с затравкой. Затем, возвращаясь в нагретую зону уже несколько недосыщенным, раствор вновь вступал во взаимодействие с шихтой, вновь насыщался всеми ее компонентами и снова поднимался к затравке, т. е. создавался непрерывный конвекционный поток, который по характеру взаимодействия раствора с шихтой и затравкой можно сравнить с инфильтрационным потоком в природных условиях.

Одновременно осуществлялись опыты без температурного перепада, где взаимодействие затравки и шихты происходило уже с помощью диффузионного механизма.

Главная схема постановки опытов подвергалась различным видоизменениям в зависимости от смысловых задач того или иного опыта. Такие видоизменения будут специально оговариваться при описании конкретных экспериментов.

Опыты осуществлялись или по сериям, когда от 4 до 7 автоклавов одновременно загружались в печь, или же в одном автоклаве, помещенном в «индивидуальной» печи, позволяющей вести более строгий температурный контроль за опытом, а также добиваться полного отсутствия температурного перепада. Опыты длились от 12 ч до 15 суток в режиме.

Методика обработки результатов. Обработка результатов эксперимента сводилась к фазовому анализу новообразованных продуктов, определению их количественных отношений, и в ряде случаев, к химическим анализам растворов, извлеченных из автоклава по окончании опыта.

Фазовый анализ. Фазовый анализ отреагировавшей шихты производился преимущественно рентгенографическим и оптическим методами. В некоторых случаях отдельные фазы и участки шихты исследовались с помощью химических анализов.

Рентгенографическое исследование всех фаз, оказавшихся в опытах, велось методом порошка на диффрактометре УРС-50И-м. Были получены стандартные диффрактограммы всех синтезированных фаз. Каждая стандартная диффрактограмма сверялась с эталонами, приведенными в отечественных и зарубежных справочниках.

Кроме того, для некоторых фаз, не имеющих природного аналога и впервые синтезированных, проводились определения параметров ячейки на камере РК ОП в рентгеноструктурной лаборатории института кристаллографии АН СССР.

Оптические определения в большинстве случаев ограничивались нахождением показателей преломления фаз в обычных иммерсионных средах; однако в некоторых случаях возникала необходимость более прецизионного оптического исследования фазы, которое и производилось на пятиосном столике Федорова методом вращающейся иглы.

Химические определения не носили систематического характера и проводились для определений некоторых компонентов в раство-

рах и установления химической индивидуальности отдельных новообразованных фаз. Химические анализы выполнялись в Центральной лаборатории прикладной геохимии Геолого-геохимического треста.

Количественные определения соотношения фаз. Одной из главных задач экспериментального исследования являлось определение количественных соотношений новообразованных фаз в различных опытах, связанных друг с другом едиными условиями. Количественные замеры велись двояким способом: визуальным и количественным рентгенографическим фазовым анализом, причем в подавляющем большинстве случаев эти определения осуществлялись параллельно. Визуальный способ применялся в случаях, когда новообразованные фазы были хорошо закристаллизованы, однородны и достаточно крупных размеров.

Поскольку конечные продукты реакций представляли собой рыхлый или даже сыпучий агрегат, количественные определения фаз производились под биноклем МБС-1 с сетчатым окуляром.

С целью контроля подсчета под биноклем из отреагировавшей шихты отбиралось десять проб по всему объему. Пробы заправлялись в канадский бальзам и из таких блоков изготовлялись прозрачные шлифы, по которым также производилась количественно-минералогическая оценка фаз уже под микроскопом.

Расхождение в количественных данных определений этими двумя способами не превышало 10%, обычно же оно составляло 5—6%.

Рентгенографический метод, взятый за основу количественных подсчетов новообразованных фаз, заключается в относительной оценке интенсивностей наиболее характерных отражений, полученных на рентгенограмме порошка отреагировавшего материала. Чтобы установить зависимость между интенсивностью отражения и процентным содержанием искомой фазы, в пробе предварительно были составлены эталонные смеси из тех фаз, которые наиболее часто и в больших количествах встречались среди новообразованных продуктов. Сначала были составлены двухфазовые смеси:

Берилл — слюда
Берилл — фенакит
Берилл — хиолит
Берилл — берtrandит
Берилл — кварц

Для первых трех смесей были заготовлены пробы с соотношением фаз: 10—90%, 30—70%, 50—50%, 70—30%, 90—10%. Для остальных двухфазовых смесей ограничились соотношениями в 30—70%, 50—50% и 70—30%. Далее выборочно были составлены соответственно две трехфазовые смеси, одна четырехфазовая смесь и одна пятифазовая:

Берилл — слюда — берtrandит (40—40—20% и 30—30—40%)
Берилл — фенакит — хиолит (50—30—20% и 20—50—30%)
Берилл — берtrandит — фенакит — слюда (25—25—25—25%)
Берилл — берtrandит — фенакит — слюда — кварц (по 20% — каждой).

Со всех этих проб, предварительно тонко растертых, были сняты диффрактограммы на диффрактометре УРС-50И-м со скоростью $1/4^\circ$ на гониометре. Сначала, изготовив эталонные диффрактограммы каждой фазы отдельно, мы отбирали затем области предполагаемого отражения и потом уже засекали эту область (характерного отражения) на диффрактограмме. Съемка происходила при вращающемся образце. Получив таким образом набор отражений для эталонных смесей, оценивали интенсивности, вырезая пики и взвешивая их на аналитических весах. В результате мы убедились, что относительная интенсивность наиболее характерных отражений вещества в наших эталонных смесях находится в прямой пропорциональной зависимости от его содержания в смеси.

Работами Митчелла (Mitchell, 1960) также подтверждается прямо пропорциональная зависимость относительной интенсивности от содержания вещества в смеси.

После установления этой зависимости мы приступили к оценке количественных соотношений фаз уже непосредственно в отреагировавшей шихте. Для этого из равномерно перемешанной шихты отбиралось восемь точечных проб и каждая проба исследовалась рентгенографическим способом, аналогично только что описанному.

Вопрос о равновесности фаз, полученных в эксперименте. Оценка равновесности полученных минеральных ассоциаций представляет довольно серьезную проблему.

В большинстве работ, посвященных экспериментальному изучению водо-силикатных систем, моновариантное равновесие считается достигнутым, если небольшое увеличение температуры при определенном давлении производит такое изменение в минеральной ассоциации, которое может быть восстановлено при аналогичном уменьшении температуры в условиях того же давления.

Эта обратимость не всегда доказуема, потому что скорость реакции в одном направлении не совпадает со скоростью реакции в другом (обычно в сторону понижения температуры скорость реакции столь медленна, что реакцию невозможно обнаружить в мыслимый для опыта отрезок времени). Кроме того, моновариантное равновесие в наших опытах обнаружить невозможно еще и потому, что изменение температуры влечет за собой изменение давления.

Единственно более или менее надежным критерием равновесия является соответствие числа фаз в опыте правилу фаз. Такие расчеты мы будем производить в применении к каждому отдельному опыту, когда это будет нужно. Соответствие числа фаз правилу фаз — признак необходимый, но не достаточный, так как нужно еще установить стабильность всех сосуществующих фаз, для определения которой нет достоверных критериев.

Мы пытались установить равновесность наших ассоциаций и стабильность входящих в них фаз многочисленными закалками опытов, проводившихся параллельно с обычными. Опыты ставили

в паре, и один охлаждали медленно, а другой моментально закаливали (3—4 мин под сильной струей воды), и затем сверяли результаты по этим опытам. Обычно никаких фаз дополнительно не появлялось и никакие фазы не исчезали. Есть еще одно обстоятельство, которое, по нашему мнению, подтверждает равновесность наших искусственных ассоциаций — это постоянная их воспроизводимость и повторяемость, даже при некоторых колебаниях температуры, давления и концентрации растворителя. Это обстоятельство говорит и в пользу стабильного характера новообразованных фаз.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ БЕРИЛЛИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ

В соответствии с выводами, полученными в результате исследования природных парагенетических минералов бериллия, в процессе экспериментов планировалось решение трех частных задач:

1) изучение условий образования (синтеза) минералов бериллия из растворов различного состава при их взаимодействии с щелочными полевыми шпатами;

2) изучение условий растворения и переотложения берилла (перекристаллизации) во фторсодержащих растворах;

3) исследование явлений изменения берилла высокотемпературными растворами разной щелочности и кислотности.

Всего было проведено 320 опытов, они распределяются следующим образом: синтетическим реакциям посвящено 120 опытов; реакциям перекристаллизации 110 опытов; реакциям изменения берилла 90 опытов.

Такого подразделения будем придерживаться и в описании результатов эксперимента. Нужно оговорить только одно обстоятельство: в указанное количество не входят специализированные опыты, проводившиеся со значительными изменениями в аппаратуре или в методике постановки для решения конкретных частных задач.

Опыты по синтезу берилла в гидротермальных условиях

Из анализа природных парагенезисов следует, что образование берилла в различных типах его месторождений во многих случаях происходит в процессе взаимодействия кислых высокотемпературных Be-содержащих растворов с полевыми шпатами.

Таким образом, одной из главных задач экспериментов было воссоздание общей схемы образования берилла на фронте взаимодействия Be-F-содержащих растворов с щелочными полевыми шпатами. С этой целью в несколько измененном виде повторен эксперимент, ранее описанный в работе авторов и Б. П. Соболева (Беус, Соболев, Диков, 1963).

В верхней зоне автоклава подвешивался тигель со спрессованным в столбик порошком микроклина в количестве 30 г. На дно автоклава загружался Na_2BeF_4 в виде лабораторного реактива марки х. ч. (10 г), 20 г аморфного SiO_2 и 10 г $\text{Al}(\text{OH})_3$ для насыщения раствора относительно Si и Al калиевого полевого шпата. Все это заливалось дистиллированной водой в объеме равном половине свободного объема автоклава.

Нижняя зона автоклава разогревалась до температуры 600°C , в верхней части, в районе тигля, устанавливалась температура в 550°C . Раствор Na_2BeF_4 , насыщенный Si и Al, в результате температурного градиента поступал в верхнюю зону автоклава и там взаимодействовал с микроклином. Продолжительность опытов колебалась от 24 ч до 8 суток. Всего было проведено 12 подобных опытов.

В зависимости от продолжительности опыта наблюдалась различная степень изменения микроклинового столбика, но всюду измененная часть проявляла отчетливую зональность. В общем виде характер этой зональности таков (снизу вверх):

- неизменная микроклиновая зона,
- промежуточная зона альбитизированного микроклина,
- альбитовая зона с бериллом,
- мономинеральная альбитовая зона,
- альбитовая зона с небольшим количеством мусковита,
- существенно слюдяная зона.

Две последние зоны проявлялись в опытах максимальной продолжительности (6—8 суток) и доминировали по всему измененному объему (в опыте, длившемся 8 суток, объем мусковитовой зоны, в которой присутствовал в небольших количествах хиолит, занимал 80% от всего объема тигля).

В опытах короткой и средней продолжительности (1—3 суток) слюдосодержащие зоны почти всегда отсутствовали — лишь самая верхняя корка (мощностью 0,5—2,0 мм) измененного микроклинового столбика отличалась присутствием небольших количеств мусковита и хиолита. Ниже располагались альбитовая, альбит-берилловая и альбитизированная микроклиновая зоны (рис. 33).

Исследование продуктов взаимодействия надкритических растворов, насыщенных по отношению к Na_2BeF_4 с микроклин-пертитом, находившемся в тигле — приемнике, позволяет сделать следующие выводы.

1. В результате взаимодействия надкритических натрий-фтор-содержащих растворов с микроклин-пертитом происходит альбитизация последнего, которая четко прослеживается при рентгенографическом и химическом анализе различных зон измененного микроклина:

неизменный микроклин	Na_2O 2,36%,
нижняя зона измененного микроклина	Na_2O 4,04%,
верхняя зона измененного микроклина	Na_2O 5,92%

2. Бериллий в виде фтористых соединений в течение опыта переносился в верхнюю часть автоклава и при реакции растворов с микроклином выделялся в твердую фазу в виде берилла, присутствие которого выявлено кристаллооптическими, рентгенографическими и химическими методами (рис. 34).

3. Бериллий в продуктах изменения микроклин-пертита распределен резко неравномерно и концентрируется в форме берилла

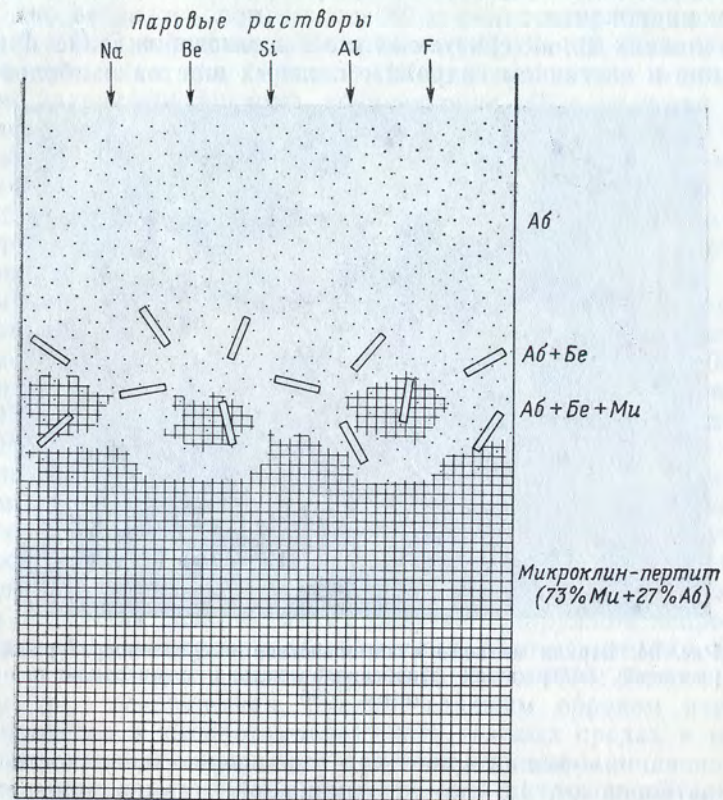


Рис. 33. Образование берилла (Бе) на передовом фронте альбитизации микроклин-пертита при реакции с высокотемпературным раствором, содержащим фтор-бериллиевые комплексы

Аб — альбит; Ми — микроклин-пертит; Бе — берилл

в узкой зоне передового фронта взаимодействия растворов с микроклином. Содержание бериллия (связанного с бериллом) в альбитизированном микроклине увеличивается более чем в 30 раз по сравнению со слабоизмененным микроклином нижней части тигля:

слабоизмененный микроклин	BeO 0,095%,
бериллсодержащая зона альбитизированного микроклина	BeO 3,3%.

Исходный же микроклин-пертит содержал лишь первые десятитысячные доли процента бериллия.

Ширина зоны максимальной концентрации бериллия невелика и по отдельным измерениям переходная зона от микроклин-пертита к альбиту составляла 2—5% от общего веса измененной части микроклинового столбика. Следует подчеркнуть, что в этой зоне фиксировалось до 40% бериллия, привнесенного в столбик измененного микроклина.

В условиях характеризуемых опытов высвобождение при альбитизации и частичном гидролизе полевых шпатов наиболее силь-



Рис. 34. Берилл из зоны взаимодействия высокотемпературных растворов, содержащих фторбериллат натрия, с микроклин-пертитом. $\times 90$

ного основания — калия приводит к увеличению щелочности исходных растворов от 1,6 до 12 единиц pH (замер производился в охлажденных до комнатной температуры растворах). Естественно предположить, что распад фтористых комплексов бериллия связан с увеличением щелочности растворов на фронте альбитизации микроклина, тем более, что зона чистого альбита, следующая за альбит-берилловой, обеднена Be и формировалась, по-видимому, в условиях более высокой кислотности растворов. Свежие порции растворов, вызывающие полное замещение микроклина альбитом, растворяют и берилл. В результате узкая альбит-берилловая зона с течением времени передвигается в глубь тигля, в направлении хода растворов. Наиболее продолжительные опыты, в которых весь микроклин превращен в слюдяно-хиолитовый агрегат, свидетельствуют о дальнейшей эволюции растворов в кислую область и уменьшении активности оснований.

Поведение берилла и сопутствующих ему фаз в условиях последовательно увеличивающейся кислотности растворов

С целью детального изучения изменения альбитизированной колонки с момента образования берилла на передовом фронте замещения (альбитизации) в условиях повышающейся кислотности среды, была поставлена серия опытов по следующей схеме.

На дно автоклава помещалось 50 г мелкоизмельченного альбита и 7 г BeO марки ч.д.а. (отношение Al : Be : Si было в шихте стехиометрическим для берилла). Шихта заливалась водным раствором плавиковой кислоты, концентрация HF в растворе увеличивалась от опыта к опыту с 0,5 до 30%¹.

С каждой из указанных концентраций было проведено по четыре опыта. Помимо этого проводились (на сечениях 5, 10, 15, 20 и 25% HF) контрольные опыты, где Be вводился вместо окиси бериллия в виде Na_2BeF_4 (марки ч.д.а.). При этом соответственно уменьшалась концентрация HF.

Учитывая, что при замене BeO на Na_2BeF_4 мы вводим в опыт дополнительные количества NaF, способного повлиять на ход реакции, были проведены контрольные опыты с 5, 10 и 20% HF с добавкой NaF, эквивалентной содержанию NaF в том количестве Na_2BeF_4 , которое употреблялось для опытов с заменой BeO на Na_2BeF_4 .

Существенной разницы между обычными и контрольными опытами обнаружено не было. Это свидетельствует о том, что в условиях проведенных гидротермальных опытов в присутствии Na, поступающего в раствор за счет растворения альбита, бериллий легко фторируется. В пользу этого свидетельствует и следующее: в продуктах реакций мы ни разу не обнаружили непрореагировавшей BeO и гидроокислов бериллия. Многочисленная литература по фторировости окиси бериллия (Рысс, 1956; Sense a. other, 1958 и др.), посвященная, правда, главным образом изучению этого процесса в высокотемпературных газовых средах в присутствии щелочных металлов, подтверждает этот вывод.

К обтюратору автоклава подвешивался затравочный кристалл берилла. Низ автоклава во всех этих опытах нагревался до температуры 600°С, верх до 540—560°. Коэффициент заполнения 0,5. Продолжительность опытов до 8 суток. Перепад температур обеспечивал конвекционное движение раствора, реагирующего с шихтой и насыщенного всеми ее компонентами, в затравке. В районе затравки раствор оказывался пересыщенным по отношению к бериллу.

Таким образом, затравка оказывалась в положении того берилла, который образовывался в метасоматической колонке на передовом фронте альбитизации, а затем подвергался действию

¹ Концентрация HF в опытах составляла (в вес., %): 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0; 25,0 и 30,0.

свежих порций все более и более кислых растворов, фильтрующихся сквозь альбит. В результате в такой схеме совмещаются процессы взаимодействия альбита с кислыми Be-F-содержащими растворами и взаимодействия этих растворов, уже насыщенных Si и Al, с бериллом.

Все результаты опытов можно классифицировать по синтетическим «парагенезисам», содержащим берилл и лишенным его, причем среди последних выделяются еще две группы:

1) парагенезисы, возникшие в условиях незначительной (по сравнению с общим количеством натрия в опыте) концентрации фтора (сюда входят опыты с 0,5, 1,0 и 2,5 вес. % концентрацией HF);

2) парагенезисы, наблюдаемые в условиях очень высоких концентраций фтора (опыты с 20, 35 и 30 вес. % концентрацией HF).

Затравка берилла в условиях, когда в шихте отмечается новообразованный берилл, или не изменяется вовсе, или даже разрастается. В крайних же состояниях значительного недосыщения раствора фтором по отношению к натрию альбита, или наоборот, резкого избытка фтора затравка берилла оказывается неустойчивой, разлагается этими растворами, и состав продуктов разложения аналогичен «парагенезисам» шихты.

Краткая характеристика парагенезисов. Экспериментальный материал по взаимодействию альбита с Be-F-содержащими растворами, постепенно увеличивающейся кислотности, позволяет выделить три главные «парагенетические» группы: а) фенакит-слюдяную, б) берилл-слюдяную и в) берtrandит-«топазо»-кварцевую, развивающиеся последовательно друг за другом по мере увеличения кислотности среды.

Фенакит-слюдяной парагенезис характеризуется, как и два других, постоянным набором фаз, среди которых неизменно выделяются следующие: слюды, фенакит и хиолит.

Слюды наблюдались в виде крупных (до 2 мм) изолированных гексагональных кристаллов зеленого цвета или их сростков, покрывающих рыхлой крупнокристаллической коркой стенки автоклава. Мощность корки увеличивается по направлению к холодной зоне автоклава.

Рентгенографическими и кристаллооптическими исследованиями удалось установить, что в наших условиях регулярно присутствуют (причем в постоянных отношениях) две самостоятельные разновидности слюд: парагонит и мусковит (ЗН).

Кристаллы мусковита, изученные на столике Федорова, характеризуются следующими константами: $2V = -41^\circ$; $Ng = 1,602 \pm 0,003$; $Nm = 1,596 \pm 0,003$; $Np = 1,575 \pm 0,003$.

В толстых пластинках плеохроирует по $Np = Ng$ — зеленовато-бурый, по Nm — светло-бурый. Эти данные позволяют отнести слюду к железистым разновидностям мусковита. По рентгенографическим данным мусковит определяется как «трехслойный» (ЗН).

Парагонит отличается следующими оптическими свойствами: $2V = -44^\circ$; $Ng = 1,608 \pm 0,003$; $Nm = 1,603 \pm 0,003$; $Np = 1,561 \pm 0,003$. Слабо плеохроирует в толстых пластинках. Несколько завышенные по сравнению со справочными данными оптические показатели парагонита также позволяют предположить в нем высокое содержание железа. Рентгенографическое исследование парагонита показало близость его к природным образцам.

Фенакит наблюдается в отреагировавшей шихте в виде многочисленных мелких (не более 1 мм) хорошо образованных кристалликов и их сростков (рис. 35). Фенакит вместе со слюдой покрывает прерывистой рыхлой коркой стенки автоклава, но уже главным образом в донной его части.

Показатели преломления фенакита: $No = 1,668 \pm 0,003$; $Ne = 1,654 \pm 0,003$. Диффрактограмма фенакита соответствует эталону.

Хиолит в виде крупных (до 3 мм) дипирамидальных изолированных кристаллов скапливается в верхней части автоклава, усеивая затравку, стенки автоклава и обтюратор. В небольших количествах встречен и в донной части.

Измерения показателей преломления хиолита в низкопреломляющих, иммерсионных жидкостях дали значения: $No = 1,347$; $Ne = 1,338$. Диффрактограмма хиолита показала полное его соответствие с хиолитом из Ивигтута (Михеев, 1959).

Описанные три фазы являются постоянными новообразованиями в опытах, где концентрация HF в исходном растворе не превышала 2,5%, т. е. отношение в исходных продуктах F:Na не превышало 1:4 (за Na принималось валовое содержание щелочей в альбите).

Кроме мусковита, парагонита, фенакита и хиолита в опытах с концентрацией HF 0,5; 1,0; 2,5% никаких других фаз не наблюдалось. С изменением содержания HF в растворе менялись лишь количественные соотношения этих фаз (табл. 16).

Количественное соотношение мусковита и парагонита оставалось приблизительно постоянным во всех трех группах опытов.

Затравка берилла в этих условиях неустойчива и интенсивно разлагается, что приводит к образованию на месте затравки мощного футляра из продуктов разложения (рис. 36), в котором



Рис. 35. Кристаллы фенакита из фенакит-слюдяного парагенезиса. $\times 90$

Таблица 16

Соотношение фаз в фенакит-слюдяном парагенезисе

Концентрация HF	Фенакит	Слюды (сумма)	Хиолит
Проценты			
0,5	53	24	23
1,0	46	32	22
2,5	41	39,5	19,5

изредка сохраняется сильно изъеденное реликтовое ядрышко берилла, обычно же футляр полый.

Среди продуктов разложения берилла оказались те же фазы, что и в шихте: слюды и фенакит, расположенные зонально — внешнюю зону реакционной корки слагает плотный мелкокристаллический агрегат фенакита, а пространство между фенакитовой зоной и реликтовым ядром берилла занято рыхлым крупночешуйчатым слюдяным агрегатом. С поверхности футляр покрыт одиночными кристаллами хиолита.

Берилл-слюдяной парагенезис объединяет все синтетические минеральные ассоциации, неизменным членом которых является берилл. Фазовый состав этого парагенезиса более разнообразен, чем предыдущего: кроме берилла и слюд здесь обнаружены фенакит, берtrandит, кварц и хиолит.

Берилл наблюдается в нижней части автоклава среди шихты в виде мелких (до 1,5—2 мм в длину) игольчатых кристаллов синевато-зеленого и светло-зеленого цвета. На некоторых из них можно разглядеть головку, образованную хорошо развитой гексагональной дипирамидой и пинакоидом. Примечательно отсутствие в шихте одиночных кристаллов берилла — он всегда образует рыхлые поликристаллические агрегаты, возникшие на месте альбитовых обломков исходной шихты. При этом сохраняются и форма и размеры обломка, но только вместо поликристаллического агрегата альбита — поликристаллический агрегат берилла. Следует подчеркнуть, что мономинеральные агрегаты берилла редки, чаще вместе с ним в сростании находятся фенакит, берtrandит и слюды.

Оптические измерения, произведенные на столике Федорова, показали $N_o = 1,583 \pm 0,003$; $N_e = 1,577 \pm 0,003$, оптический знак — отрицательный.

Диффрактограммы берилла, снятые на образцах из разных опытов, показали полное их соответствие друг с другом и с эталонами, приводимыми у Михеева и Шибольда (Михеев, 1959). Индифференцирование диффрактограммы дало параметры элементарной ячейки искусственного гидротермального берилла: $a = 9,21 \text{ \AA}$; $c = 9,17 \text{ \AA}$; $c : a = 0,996$.

Слюды те же самые, что и в фенакит-слюдяном парагенезисе.

Фенакит по своим оптическим и рентгенометрическим характеристикам тот же, что и в предыдущем парагенезисе, но здесь он редко наблюдается в виде одиночных кристаллов и очень часто образует сферолитоподобные сростки и друзовые агрегаты.

Берtrandит сменяет фенакит в опытах с высокой концентрацией фтора. Он образует тонкие пластинчатые кристаллы и сростки, облепляющие берилловые агрегаты. Размер кристаллов берtrandита — обычно 1—2 мм, редко до 3 мм. Оптические измерения берtrandита дали следующие результаты: $N_g = 1,612 \pm 0,003$; $N_m = 1,603 \pm 0,003$; $N_p = 1,586 \pm 0,003$; $2V = -72^\circ$.

Диффрактограмма полученного нами берtrandита соответствует диффрактограмме природного берtrandита из пегматитов Монгольского Алтая.

Кварц появляется в опытах с большей исходной концентрацией HF. Обнаруживается среди отреагировавшей шихты в донной части автоклава в виде мелких короткопризматических, веретенообразных кристалликов размером до 0,5—1 мм. Оптические показатели кварца: $N_o = 1,554 \pm 0,003$; $N_e = 1,543 \pm 0,003$. Диффрактограмма кварца соответствует эталону.

Хиолит ничем не отличается от описанного ранее.

Берилл-слюдяной парагенезис отчетливо прослеживается по всем опытам с концентрацией HF от 5 до 17,5%, где отношения атомных количеств F к атомным количествам Na в исходных продуктах менялись от 1 : 2 до 2 : 1.

Количественными определениями фазового состава в опытах (табл. 17—19) была установлена интересная подробность фазовых отношений в группе берилл-слюдяных парагенезисов, а именно, содержание берилла проходит через максимум, в среднем 30 вес. % от всех новообразований (в двух опытах берилл составлял даже 49 и 52%). Этот максимум приходится на опыты с концентрациями HF в исходных растворах 10%, в которых молярное отношение фтора к натрию близко единице.

Вместе с увеличением доли берилла среди новообразований в этой области отмечается тенденция к обеднению фазового состава: 90—95% шихты представляют слюды и берилл. Фенакит и берtrandит присутствуют в незначительных количествах (4—5%), хиолит же отсутствует вовсе. В обе стороны от бериллового максимума содержание хиолита в опытах возрастает очень быстро и уже начиная с отношений $F : Na = 1 : 1,5$ и $1,5 : 1$ становится довольно постоянным вплоть до крайних значений ($F \ll Na$ и $F \gg Na$).

Если при отношениях $F : Na$ близких единице главным коллек-

Рис. 36. Фенакит-слюдяной комплекс, замещающий за-
травку берилла. $\times 5$



тором бериллия является берилл, то при отклонениях в более «щелочную» или более «кислую» области бериллий наряду с бериллом фиксируется в виде фенакита или берtrandита. При последовательном увеличении содержания фтора в исходном растворе количество фенакита, максимальный выход которого приходится на 0,5—2,5% HF, постоянно уменьшается, и фенакит исчезает совсем вблизи бериллового максимума.

Приблизительно такое же положение, но уже по другую сторону от максимума, занимает берtrandит. Наиболее значительные количества берtrandита в отреагировавшей шихте связаны с опытами, где отношение атомных количеств F : Na равно 2—2,5, здесь же впервые появляется и кварц. Берилл и слюды при значительном избытке фтора ($F : Na = 2 : 1$) исчезают. В общем, в берилл-слюдяном парагенезисе выделены три самостоятельные группы:

а) берилл-фенакит-слюдяная, представленная в опытах с концентрацией HF от 5 до 9%. Количественные соотношения фаз этой группы приведены в табл. 17.

Таблица 17

Берилл-фенакит-слюдяной парагенезис

Концентрация HF	Берилл	Слюды	Фенакит	Берtrandит	Хиолит
Проценты					
5	8	62	18	—	12
6	14	63	16	—	7
7	18	62	15	—	5
8	23	65	10	—	2
9	26,5	65	7	1	0,5

б) берилл-слюдяная, связанная с концентрациями HF 9, 10 и 12,5% (табл. 18);

Таблица 18

Берилл-слюдяной парагенезис

Концентрация HF	Берилл	Слюды	Фенакит	Берtrandит	Хиолит
Проценты					
9	26,5	65	7	1	0,5
10	32	60	4	4	—
	(54)	(41)	(2)	(3)	(—)
12,5	31	60	3	4	2

в) берtrandит-берилл-слюдяная, начинающаяся с концентраций HF 12,5% и прослеживающаяся вплоть до 20% HF (табл. 19).

Берилловая затравка в опытах с концентрацией HF 9, 10 и 12,5% оказывалась устойчивой и на ней даже появлялся слой

Таблица 19

Берtrandит-берилл-слюдяной парагенезис

Концентрация HF	Берилл	Слюды	Фенакит	Берtrandит	Кварц	Хиолит
Проценты						
12,5	31	60	3	4	—	2
15	26	57	1	10	1	5
17,5	20	38	—	29	4	9
20	12	9	—	42	16	21

новообразованного берилла. В опытах с концентрацией плавиковой кислоты <9% и >12,5%, несмотря на присутствие в отреагировавшей шихте берилла, затравка разлагалась: при отношении



Рис. 37. Фигуры травления на затравке берилла. $\times 5$

F : Na меньше единицы на затравке образовывался фенакит-слюдяной каркас из продуктов разложения берилла. При отношении атомных количеств F : Na больше единицы затравка берилла замещается берtrandит-слюдяно-кварцевым агрегатом.

В опытах с концентрациями HF 7, 8 и 15% разложения затравки не происходило, она или оставалась неизменной, или, что значительно чаще, покрывалась фигурами травления (рис. 37). В области же концентраций HF 9, 10 и 12,5% берилловая затравка регенерировала всегда. Наросший слой при концентрации HF 10% (т. е. $F : Na = 1$) достигал на пирамиде и пинакоиде толщины

1—2 мм, тогда как опыты с концентрациями HF 9 и 12,5% давали прирост на затравках не толще 0,1—0,5 мм¹.

Берtrandит-«топазо»-кварцевый парагенезис проявляется во всех опытах с очень высокой концентрацией (выше 20%) плавиковой кислоты. Как и в предыдущих парагенезисах фазовый состав здесь постоянен, но количественные соотношения фаз резко меняются в зависимости от содержания фтора. Постоянными фазами этой искусственной минеральной ассоциации являются кварц, берtrandит, F-содержащий силикат Al, Fe и Be и хиолит.

Кварц образует сростки мелких дипирамидальных, короткопризматических кристалликов размером до 0,1—0,2 мм.

Берtrandит тот же, что и в берилл-слюдном парагенезисе.

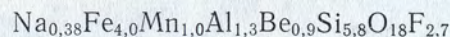
F-содержащий силикат Al и Fe наблюдается в виде крупных (до 7 мм) изолированных кристаллов, крестообразных их стростков и друз. Кристаллы призматического габитуса, с сильной продольной штриховкой на гранях призмы. Цвет силиката — от светло-желтого до темно-бурого; прозрачен. Спайность ясная по (010) и (100).

Оптическое изучение на столике Федорова дало следующие результаты: $2V = -60-64^\circ$; $Ng = 1,709 \pm 0,003$; $Nm = 1,705 \pm 0,003$; $Np = 1,699 \pm 0,003$; $Ng - Np = 0,010$.

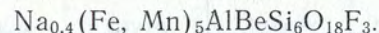
Химический состав, определенный Т. М. Макаровой (Институт химии силикатов АН СССР), таков, %:

SiO ₂ — 40,66	Na ₂ O — 1,35
Al ₂ O ₃ — 7,68	Pt* — 1,02
FeO — 34,03	F — 6,01
BeO — 2,62	Сумма
MnO — 8,47	102,02—2,52=99,50

Пересчет химического анализа без учета платины дает следующую формулу:



или



Расчет и индиферирование рентгенограммы порошка, снятой на диффрактометре УРС-50И, дает следующие межплоскостные расстояния для вновь синтезированной фазы (табл. 20).

Параметры элементарной ячейки (в Å), определенные на камере РКОП (Mo-излучение), следующие: $a_1 = 9,5$; $a_2 = 6,9$; $a_3 = 12,3$.

¹ В некоторых опытах в шихту добавлялось небольшое количество солей хрома и тогда выросший слой окрашивался в ярко-зеленый цвет. Интересно, что интенсивность окраски новообразованного берилла на затравке была выше, чем в шихте.

* Платина присутствует в результате механического захвата обломков Pt проволоки, на которой подвешивалась затравка.

Индиферирование проводилось при условно принятых: $a_1 = a$, $a_2 = b$, $a_3 = c$.

Таблица 20

Межплоскостные расстояния
синтезированного фторсодержащего
силиката Al, Fe и Be
(Fe-излучение, нефильрованное)

I^*	d/n	hkl
2,4	5,67	110
4,2	5,15	111
1,4	4,51	012
5,0	4,38	201
7,2	4,25	112
42,8	3,76	103
9,0	3,54	013
77,0	3,08	004
19,2	2,89	310
100,0	2,58	204
6,0	2,45	005
16,8	2,38	105
10,0	2,32	401
12,0	2,18	402
8,4	2,10	412
3,9	2,04	006
26,0	1,94	305
28,0	1,88	500
13,8	1,77	423
8,0	1,70	333
7,0	1,66	520

* I — пропорционально площади под пиками

В аналогичных опытах, но проведенных в автоклавах, футерованных платиной, на месте описанной фазы появляется обычный топаз. Он образует очень мелкие (0,005—0,1 мм) бесцветные кристаллики короткопризматического облика.

Оптические свойства топаза: $Ng = 1,620 \pm 0,003$; $Nm = 1,611 \pm 0,003$; $Np = 1,611 \pm 0,003$; $2V = +58^\circ$. Они свидетельствуют о значительном превышении F над OH в его составе. Диффрактограмма топаза соответствует диффрактограмме природного топаза с Шерловой горы.

Таким образом, можно предположить, что искусственный F-силикат Al, Be и Fe является генетическим аналогом топаза в специфических условиях высокой активности железа и марганца, вызванных экстракцией этих элементов из стенок автоклава высокоагрессивными растворами.

Хиолит образует крупные призматические кристаллы, размером до 5 мм (рис. 38). Оптические и рентгенографические исследования показали полную идентичность этого хиолита ранее описанному.

Соотношение фаз в опытах берtrandит-«топазо»-кварцевого парагенезиса приведено в табл. 21.

Таблица 21

Берtrandит-топазо-кварцевый парагенезис						
Концентрация HF	Берилл	Слюды	Берtrandит	Кварц	Топаз	Хиолит
Проценты						
20	12	9	42	16	—	21
22,5	—	—	33	42	7	18
25	—	—	25	48	10	17
30	—	—	2	61	20	17

Берилловая затравка во всех опытах, где появляется этот парагенезис, оказывается неустойчивой и покрывается кварц-берtrandитовой и кварц-«топазовой» коркой продуктов разложения.

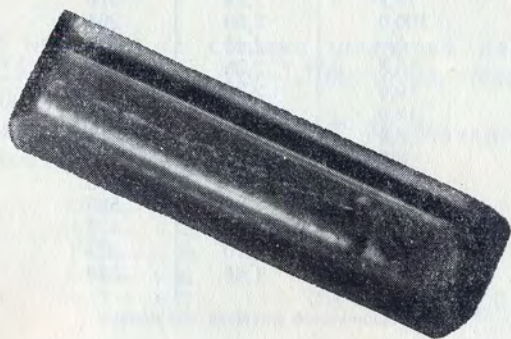


Рис. 38. Кристалл хиолита из опыта с 25% HF.
×20

Морфология корок наследует первоначальную микротрещиноватость затравки: вдоль трещин следуют кварцевые гребешки, ячейки между которыми выполнены рыхлым порошком берtrandита с погруженными в него кристаллами топаза.

Взаимодействие калий-фторбериллатных растворов с альбитом

Получив некоторые представления о характере взаимодействия $\text{Na}=\text{F}=\text{Be}$ -содержащих растворов с калиевым полевым шпатом и $\text{Be}=\text{F}$ -содержащих растворов с альбитом, мы провели опыт, в котором схема реакции, происходившей в опытах с альбитизацией микроклина, была несколько видоизменена. Теперь в качестве алюмосиликатного реагента был взят альбит и на него действо-

вали растворы фторбериллата калия (параллельно был собран опыт по схеме: $\text{BeO} + \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{KF} = \text{раствор} + \text{HF} = \text{раствор}$).

При постановке этих опытов мы исходили из условия равного отношения $\text{F} : \text{Na} + \text{K}$, для чего было взято 20 г альбита, а на нейтрализацию содержащегося в нем Na в реакцию было введено 12 г K_2BeF_4 . Содержание бериллия в этом количестве фторбериллата калия оказалось достаточным для насыщения раствора относительно берилла в расчете, если весь Al и Si израсходуются на берилл.

Дублирующий опыт также строился на условии соблюдения стехиометрических отношений $\text{Al} : \text{Be} : \text{Si}$ относительно берилла в исходной шихте и равного отношения $\text{F} : \text{Na} + \text{K}$ в реагирующем материале (20 г $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 3,5$ г $\text{BeO} + 4,8$ г $\text{KF} + 5$ см³ 40% HF).

В донной части автоклава помещалась шихта из 15 г альбита и 12 г K_2BeF_4 (в дублирующем опыте соответственно 20 г альбита, 3,5 г BeO и 4,8 г KF) и заливалась водой (для параллельного опыта 6,6% раствором HF). В верхней части автоклава в первом случае подвешивался тигель с 5 г альбита, во втором — затравка берилла.

Температура опытов внизу автоклава 600°С, в верхней части 550°. Заполнение 50%. Длительность опытов — 6 суток в режиме.

Изучение фазового состава отреагировавшей шихты показало, что альбит в обоих случаях полностью заместился калиевым полевым шпатом. При этом никаких бериллийсодержащих силикатов не возникло, а весь Be, введенный в виде BeO или K_2BeF_4 , обнаружился в форме фторбериллата натрия.

Калиевый полевой шпат является главным новообразованием. Наблюдается он в виде довольно крупных (до 3,5—5 мм) хорошо образованных кристаллов, содержащих, как правило, ядрышко из непереработанного полностью альбита. Рентгенографические измерения, проведенные на УРС-50И-м, показали, что калиевый полевой шпат представлен адуляром. Определение оптических свойств калиевого полевого шпата дало: $N_g = 1,523 \pm 0,003$; $N_m = 1,521 \pm 0,003$; $N_p = 1,518$; $aN_p = 4^\circ$.

Фторбериллат натрия присутствует в шихте и на затравке в виде длиннопризматических кристаллов гексагонального облика и лучистых их сростков размеров до 2 мм. Кристаллы прозрачные, двупреломляющие, с низкими показателями преломления.

Качественные химические реакции показали присутствие Na и Be, количественные определения, проведенные Л. И. Когарко, дали содержание фтора $54 \pm 4\%$, что близко к теоретическому содержанию фтора в Na_2BeF_4 .

Диффрактометрическое исследование показало близость полученного фторбериллата к высокотемпературной модификации $x\text{—Na}_2\text{BeF}_4$. Однако совпадение не было полным. Для более тщательной рентгеновской идентификации синтезированного фторбериллата были сняты его лауэграмма и вейсенбергограмма.

Оказалось, что фторбериллат натрия гексагональный с параметрами $a=12,725\text{\AA}$ и $c=5,281\text{\AA}$; $z=9$.

В тигле с альбитом, помещенном в верхней зоне автоклава, произошли те же изменения, что и в шихте, находящейся на дне.

Количественные измерения, произведенные взвешиванием характерных пиков на диффрактограммах отреагировавших смесей, показали некоторое преобладание Na_2BeF_4 в тигле над его количеством в шихте. В тигле: KAlSi_3O_8 72%, Na_2BeF_4 28%; в шихте: KAlSi_3O_8 79%, Na_2BeF_4 21%.

Для опыта, где вместо тигля с альбитом подвешивалась берилловая затравка, соотношение фаз в шихте оказалось следующим: KAlSi_3O_8 80%, Na_2BeF_4 20%. Сама же берилловая затравка оказалась разъеденной и покрылась коркой, состоящей из адуляра (внешняя зона) и радиально-лучистых скоплений фторбериллата натрия (внутренняя зона).

Взаимодействие фтор-бериллийсодержащих растворов с калиевым полевым шпатом

Четвертая группа опытов по синтезу берилла на основе взаимодействия фтористых растворов, содержащих бериллий, с щелочными полевыми шпатами объединяет опыты, при которых изучалась реакция взаимодействия Be-F-содержащих растворов с микроклином. Эти опыты ставились по той же схеме, на основе которой изучалось взаимодействие Be-F-содержащих растворов с альбитом. Было проведено восемь опытов на сечениях содержания HF в растворе 5, 10, 15 и 20%.

Хотя, как и в случае реакции $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{BeO} + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ (или $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{BeF}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$), обработка микроклина F-Be-содержащими растворами приводит к его разложению, фазовый состав продуктов реакции здесь иной. Рентгенографическими и оптическими исследованиями по всем группам опытов устанавливаются следующие фазы.

Мусковит 3Н — светло-зеленые и бесцветные гексагональные пластинки размером до 1,5 мм. Оптические данные: $2V=-44^\circ$; $N_g=1,598\pm 0,003$; $N_m=1,593\pm 0,003$; $N_p=1,570\pm 0,003$. Предполагают незначительное содержание железа в этом мусковите по сравнению с мусковитом 3Н, полученном за счет разложения альбита. Порошкограмма мусковита близка к эталону.

Фенакит образует длиннопризматические бесцветные кристаллы размером до 0,2 мм. Синтезированные кристаллы и их агрегаты чрезвычайно схожи с природными кристаллами низкотемпературного фенакита из пегматитов, обнаруживаемыми на резорбированной поверхности микроклина в мелких занорышах (рис. 39). Рентгенограмма синтезированного фенакита аналогична приводимым в справочниках.

Берtrandит дает большие (до 3 мм) желтоватые пластинчатые кристаллы, собранные в розетки и выстилающие нижнюю часть

автоклава. Часто берtrandит обнаруживается в срастании с мусковитом и кварцем. Наряду с крупночешуйчатым во всех опытах образуются рыхлые скопления тонкочешуйчатого берtrandита, в которых рассредоточены мелкие чешуйки слюды.

Оптические и рентгенографические исследования показали полную идентичность этого берtrandита с полученным при обработке альбита F-Be-содержащими растворами.

Эвклаз устанавливается в отреагировавшей шихте лишь рентгенографически в берtrandит-слюдяных комочках. Различимых

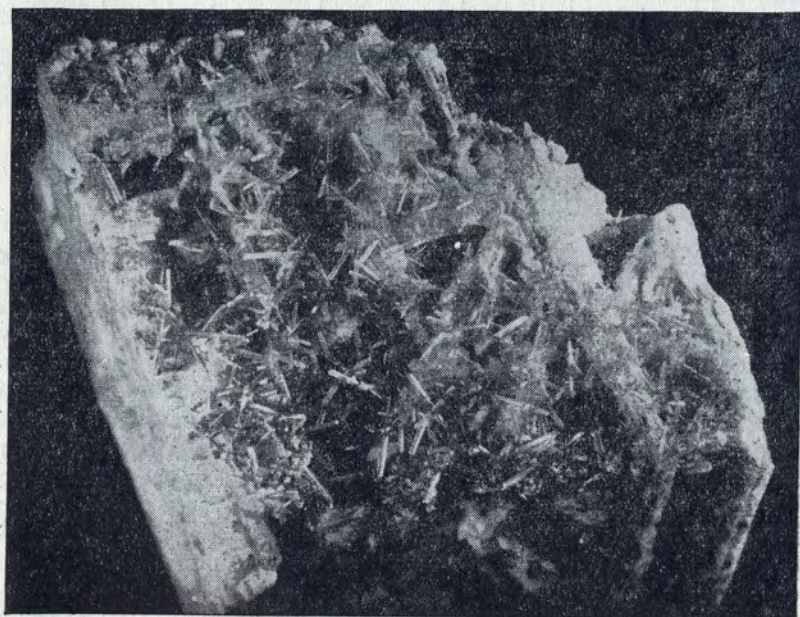


Рис. 39. Щетки длиннопризматических кристаллов фенакита в полости резорбированных кристаллов микроклина из пегматитов (Казахстан). $\times 4$

глазом кристалликов даже при самых больших увеличениях выделить не удалось.

Кварц образует крупные (до 2 мм) короткопризматические одиночные кристаллы и мелкокристаллические корки на стенках автоклава. В корках кварц сростается с мусковитом 3Н и берtrandитом. Оптические и рентгенографические исследования подтвердили принадлежность кварца к его α -модификации.

Эльпазолит образует крупные (до 2,5 мм) кубооктаэдрические бесцветные низкопреломляющие кристаллы главным образом на стенках автоклава, а также на обтюраторе. Грани и ребра кристаллов эльпазолита, как правило, сильно изъедены. Диффрактограмма синтетического эльпазолита совпадает с дебаграммой

природного эльпазолита, приведенной в справочнике «Минералы» (т. II, 1963).

В зависимости от концентрации HF эти фазы распределяются по опытам в следующих количественных соотношениях (табл. 22).

Таблица 22

«Парагенезисы», возникающие при взаимодействии F-Be-содержащих растворов с микроклин-пертитом

Концентрация HF	Мусковит	Фенакит	Берtrandит	Эвклаз	Кварц	Эльпазолит
Проценты						
5	47	41	—	—	—	12
10	52	31	3	—	6	8
15	44	17	10	9	14	6
20	18	15	16	10	30	11

Взаимодействие берилла с высокотемпературными растворами, содержащими различные анионы

Этот раздел экспериментального исследования посвящен изучению устойчивости берилла и возможности его переотложения фторсодержащими растворами различной щелочности.

При разборе парагенезисов берилла в грейзеновых месторождениях обращалось внимание на явления переотложения его при повышении щелочности грейзенизирующих растворов на заключительных этапах стадии кислотного выщелачивания. При этом предполагалось, что вместе с фтором большое значение приобретают более слабые анионы типа $[\text{CO}_3]^{2-}$. Для проверки этого предположения была предпринята серия опытов по взаимодействию берилла с NaF и Na-F-CO₃-содержащими растворами различной концентрации.

Взаимодействие берилла с растворами Na-F. Первой группе опытов было задано преемственное условие выравненных соотношений F и Na в растворе. Оно основывалось на факте максимальной концентрации берилла в реакции $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{BeO} + \text{HF}$, когда соотношение F и Na в исходных продуктах оказывалось приблизительно равным. Продолжая рассуждение, мы пришли к предположению, что «нейтральный» раствор окажется благоприятной средой для переотложения берилла.

Опыты для изучения реакции $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ были собраны по той же стандартной схеме, что в предыдущие: на дно автоклава загружалась шихта из берилла и фтористого натрия, потом заливалась дистиллированная вода из расчета 50% свободного объема автоклава, а к обтюрату подвешивалась заправка берилла. Температура в донной части автоклава держалась 600° С, в верхней зоне 550—570° С.

Количество берилла в шихте оставалось постоянным во всех опытах — 50 г, содержание же NaF менялось от опыта к опыту следующим образом: 0,5; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 г. Всего было проведено 10 опытов — по два на каждую концентрацию фтористого натрия. Продолжительность опытов — 7 суток в режиме.

Результаты опытов показали, что в присутствии любых опробованных количеств фтористого натрия перекристаллизации берилла не происходит, и даже наоборот — перегретые водные растворы NaF вызывают инконгруэнтное разложение берилла.

Среди продуктов разложения берилла во всех опытах постоянно отмечаются четыре фазы: парагонит, фенакит, берtrandит и хиолит. При диагностическом их исследовании установлено полное подобие перечисленных фаз изученным ранее и поэтому здесь не приводим их описания.

Количественные исследования отреагировавшей шихты велись двумя способами — визуальным и рентгенографическим.

Для визуальной оценки количественных взаимоотношений новообразованных фаз была рассмотрена вся шихта, в том числе и реликтовые зерна берилла, покрытые полностью и частично коркой продуктов его разложения. Затем все реликты берилла из шихты были удалены, а оставшийся материал был использован для рентгенофазового количественного изучения. Сравнение двух способов оценки количественных соотношений фаз показало довольно хорошую их сходимость (максимальные расхождения 5—8% для слюд и фенакита). В табл. 23 приведены усредненные данные по рентгенофазовому и визуальному количественным анализам.

Таблица 23

Продукты обработки берилла раствором фтористого натрия

Содержание NaF	Парагонит	Фенакит	Берtrandит	Хиолит
Проценты				
0,5	—	81	13	6
2,5	24	63	6	7
5,0	32	48	14	6
7,5	36	45	16	3
10,0	43	38	14	5

Берилловая заправка во всех перечисленных опытах оказалась неустойчивой и покрывалась коркой, состоящей из фенакита при содержании NaF 0,5 и 2,5%, при всех остальных содержаниях корка состояла из фенакита и парагонита.

pH растворов, замеренный на выходе, равнялся 7,2—7,4. С изменением растворов в более щелочную или более кислую области (добавлением соответственно или NaOH или HF) инконгруэнтный характер растворения берилла не изменялся, менялся лишь фазо-

вый состав продуктов разложения. Опыты были собраны по следующим схемам:

- 1) 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 5 г NaF + 1%-ный раствор NaOH
 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 5 г NaF + 3%-ный раствор NaOH
 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 5 г NaF + 5%-ный раствор NaOH
- 2) 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 5 г NaF + 1%-ный раствор HF
 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 5 г NaF + 3%-ный раствор HF
 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 5 г NaF + 5%-ный раствор HF

Разложение берилла в растворах повышенной щелочности происходит с образованием альбита, фенакита, берtrandита, парагонита и хиолита. Последние четыре фазы были описаны ранее и никаких новых свойств у них не обнаружено, остановимся на описании только альбита.

Альбит покрывает мелкокристаллической коркой, состоящей из небольших друзочек мелких и прозрачных кристаллов, поверхность обломков берилла, употреблявшихся в качестве шихты, и внедряется глубоко внутрь по трещинам этих обломков.

Показатели преломления ($N_g = 1,534 \pm 0,003$; $N_m = 1,531 \pm 0,003$ и $N_p = 1,527 \pm 0,003$) и рентгенографические данные свидетельствуют о сходстве полученного альбита с высокотемпературной модификацией его, синтезированной и описанной Боуэном и Татлом (Bowen and Tuttle, 1950).

В опыте с 3%-ным NaOH были обнаружены редкие иглы рибекита.

Распределение фаз по опытам в количественных отношениях приведено в табл. 24.

Таблица 24

Продукты изменения берилла в растворах повышенной щелочности

Концентрация NaOH	Альбит	Парагонит	Фенакит	Берtrandит	Хиолит
Проценты					
1	23	31	30	4	12
3	46	12	29	—	13
5	61	—	21	—	18

В растворах с избыточным по отношению к натрию фтором изменение берилла происходит аналогично изменению альбита F-Be -содержащими растворами. Среди продуктов разложения берилла постоянно присутствуют: фенакит, берtrandит, парагонит, кварц, $\text{F-силикат Fe, Al и Be}$ и хиолит.

Количественные соотношения этих фаз приведены в табл. 25.

Взаимодействие берилла с углекислыми Na-F -содержащими растворами. При обработке берилла Na-F -содержащими растворами, в которых отношение Na к K менялось в довольно широком диапазоне, выяснилось, что берилл в них неустойчив и раство-

Продукты изменения берилла в растворах повышенной кислотности

Концентрация HF	Парагонит	Фенакит	Берtrandит	Кварц	F-силикат	Хиолит
Проценты						
1	56	8	25	—	—	11
3	51	3	32	4	—	10
5	37	—	36	10	6	11

ряется инконгруэнтно, хотя характер изменения фазового состава продуктов разложения берилла подобен последовательной смене «парагенезисов» в реакции $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{BeO} + \text{HF}$.

Обращаясь к результатам изучения природного берилла второй генерации, кристаллизующегося на заключительных этапах грейзенового процесса (Беус, 1960₁), необходимо отметить весьма высокую в ряде случаев концентрацию углекислоты в газожидких включениях этой генерации. Рассматриваемый факт свидетельствует о присутствии значительных количеств углекислоты в растворах, с которыми связаны перенос бериллия и кристаллизация позднего берилла. Некоторым подтверждением этого предположения могут служить исследования по синтезу берилла в карбонатных средах, упомянутые выше в обзоре экспериментальных работ по синтезу берилла.

С целью выяснения влияния углекислоты на переотложение и изменение берилла Na-F -содержащими растворами была осуществлена серия опытов по схеме: $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{NaF} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Задаваясь постоянным содержанием берилла и воды во всех опытах серии (50 г берилла и 75 см³ воды), мы меняли только относительные содержания NaF и Na_2CO_3 :

50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$	+10 г Na_2CO_3
" "	+8 г Na_2CO_3 + 2 г NaF
" "	+7 г Na_2CO_3 + 3 г NaF
" "	+6 г Na_2CO_3 + 4 г NaF
" "	+5 г Na_2CO_3 + 5 г NaF
" "	+4 г Na_2CO_3 + 6 г NaF
" "	+3 г Na_2CO_3 + 7 г NaF
" "	+2 г Na_2CO_3 + 8 г NaF
" "	+10 г NaF

Всего было проведено 18 опытов — по два на каждую реакцию.

Условия опытов этой серии (как и предыдущих): температура нижней части автоклава 600°С, верхней 550°С; заполнение 50%; время опытов в режиме 10 суток.

Исследование отреагировавшей шихты показало, что и в этих растворах берилл неустойчив и растворяется с разложением. Среди продуктов разложения постоянно отмечались следующие

вый состав продуктов разложения. Опыты были собраны по следующим схемам:

- 1) 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 5 г NaF + 1%-ный раствор NaOH
 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 5 г NaF + 3%-ный раствор NaOH
 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 5 г NaF + 5%-ный раствор NaOH
- 2) 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 5 г NaF + 1%-ный раствор HF
 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 5 г NaF + 3%-ный раствор HF
 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 5 г NaF + 5%-ный раствор HF

Разложение берилла в растворах повышенной щелочности происходит с образованием альбита, фенакита, берtrandита, парагонита и хиолита. Последние четыре фазы были описаны ранее и никаких новых свойств у них не обнаружено, остановимся на описании только альбита.

Альбит покрывает мелкокристаллической коркой, состоящей из небольших друзочек мелких и прозрачных кристаллов, поверхность обломков берилла, употреблявшихся в качестве шихты, и внедряется глубоко внутрь по трещинам этих обломков.

Показатели преломления ($N_g = 1,534 \pm 0,003$; $N_m = 1,531 \pm 0,003$ и $N_p = 1,527 \pm 0,003$) и рентгенографические данные свидетельствуют о сходстве полученного альбита с высокотемпературной модификацией его, синтезированной и описанной Боуэном и Татлом (Bowen and Tuttle, 1950).

В опыте с 3%-ным NaOH были обнаружены редкие иглы рибекита.

Распределение фаз по опытам в количественных отношениях приведено в табл. 24.

Таблица 24

Продукты изменения берилла в растворах повышенной щелочности

Концентрация NaOH	Альбит	Парагонит	Фенакит	Берtrandит	Хиолит
Проценты					
1	23	31	30	4	12
3	46	12	29	—	13
5	61	—	21	—	18

В растворах с избыточным по отношению к натрию фтором изменение берилла происходит аналогично изменению альбита F-Be -содержащими растворами. Среди продуктов разложения берилла постоянно присутствуют: фенакит, берtrandит, парагонит, кварц, $\text{F-силикат Fe, Al и Be}$ и хиолит.

Количественные соотношения этих фаз приведены в табл. 25.

Взаимодействие берилла с углекислыми Na-F -содержащими растворами. При обработке берилла Na-F -содержащими растворами, в которых отношение Na к K менялось в довольно широком диапазоне, выяснилось, что берилл в них неустойчив и раство-

Продукты изменения берилла в растворах повышенной кислотности

Концентрация HF	Парагонит	Фенакит	Берtrandит	Кварц	F-силикат	Хиолит
Проценты						
1	56	8	25	—	—	11
3	51	3	32	4	—	10
5	37	—	36	10	6	11

ряется инконгруэнтно, хотя характер изменения фазового состава продуктов разложения берилла подобен последовательной смене «парагенезисов» в реакции $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{BeO} + \text{HF}$.

Обращаясь к результатам изучения природного берилла второй генерации, кристаллизующегося на заключительных этапах грейзенового процесса (Беус, 1960₁), необходимо отметить весьма высокую в ряде случаев концентрацию углекислоты в газово-жидких включениях этой генерации. Рассматриваемый факт свидетельствует о присутствии значительных количеств углекислоты в растворах, с которыми связаны перенос бериллия и кристаллизация позднего берилла. Некоторым подтверждением этого предположения могут служить исследования по синтезу берилла в карбонатных средах, упомянутые выше в обзоре экспериментальных работ по синтезу берилла.

С целью выяснения влияния углекислоты на переотложение и изменение берилла Na-F -содержащими растворами была осуществлена серия опытов по схеме: $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{NaF} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Задаваясь постоянным содержанием берилла и воды во всех опытах серии (50 г берилла и 75 см^3 воды), мы меняли только относительные содержания NaF и Na_2CO_3 :

50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$	+10 г Na_2CO_3
" "	+8 г Na_2CO_3 + 2 г NaF
" "	+7 г Na_2CO_3 + 3 г NaF
" "	+6 г Na_2CO_3 + 4 г NaF
" "	+5 г Na_2CO_3 + 5 г NaF
" "	+4 г Na_2CO_3 + 6 г NaF
" "	+3 г Na_2CO_3 + 7 г NaF
" "	+2 г Na_2CO_3 + 8 г NaF
" "	+10 г NaF

Всего было проведено 18 опытов — по два на каждую реакцию.

Условия опытов этой серии (как и предыдущих): температура нижней части автоклава 600° С, верхней 550° С; заполнение 50%; время опытов в режиме 10 суток.

Исследование отреагировавшей шихты показало, что и в этих растворах берилл неустойчив и растворяется с разложением. Среди продуктов разложения постоянно отмечались следующие

фазы: альбит, фенакит, берtrandит, парагонит, рибекит, кварц и хиолит.

Альбит — весьма характерная составная часть отреагировавшей шихты. Представлен средними и крупными кристаллами (0,1—5,0 мм) и сростками этих кристаллов. Выделено два вида кристаллов альбита:

а) водянпрозрачные, обычно небольшие хорошо образованные кристаллики (максимум до 1 мм) пластинчатого габитуса; большая часть их обнаруживается отдельно от реликтовых обломков берилла, значительно реже этот альбит образует друзовые корки на берилле;

б) крупные (иногда даже до 7 мм) плохо образованные мутные кристаллы, обрастающие обломки берилла.

Оптические исследования обеих морфологических разновидностей альбита показали преимущественное полисинтетическое двойникование у первой, у второй оно значительно слабее. Оптические константы альбита, измеренные на обеих разностях, одни и те же и сходны с константами альбита, приведенными выше, а именно: $N_g = 1,534 \pm 0,003$; $N_p = 1,526 \pm 0,003$; $N_m = 1,531 \pm 0,003$; $2V = -45-49^\circ$.

Такой угол оптических осей, измеренный на столике Федорова, указывается Боуэном и Татлом (Bowen, Tuttle, 1950) в качестве характернейшего признака чисто натровой разности высокотемпературной модификации синтетического альбита.

Погасания в кристаллах альбита по (010), по (001) и максимальное в зоне $\perp$ (010) равны соответственно 9° , 3° и $31-34^\circ$. Двойникование происходит по карлсбадскому закону. При этом для кристаллов альбита, содержащих реликтовое ядро берилла, отмечена интересная закономерность: оптическая ось берилла совпадает или очень близка к острой биссектрисе альбита, т. е. наблюдаем случай ориентированного замещения берилла альбитом (ось a альбита параллельна оси c берилла).

Для альбита и берилла вообще, по-видимому, характерно некоторое структурное родство, которое мы не беремся сейчас оценивать, обратив однако более детальное внимание на некоторые моменты, позволяющие высказать такое предположение.

1. Кратное соотношение $Al:Si$ в формулах берилла и альбита ($Al:Si$ в альбите, $Al_2:Si_6$ в берилле), а в элементарных ячейках обоих минералов вообще одинаковое количество атомов Al и Si , так как Z альбита равно 4, а Z берилла 2.

2. Наиболее характерные отражения на порошкограммах альбита и берилла очень близки по своим угловым значениям и относительной интенсивности. Сходны также и индексы этих отражений.

3. Взгляд на структуру берилла как на каркасную (бериллий-кремнекислородные тетраэдры в структуре берилла образуют непрерывный трехмерный каркас) выделяет наличие четверных

колец из SiO_4 и BeO_4 тетраэдров, сходных с четверными кольцами из тетраэдров AlO_4 и SiO_4 в структурах щелочных полевых шпатов.

4. Часто обнаруживаются тесные срастания кристаллов этих минералов, а иногда даже закономерные переслаивания берилла и альбита (Беус, Залашкова, 1956).

Фенакит, берtrandит и парагонит по своим физическим свойствам не отличаются от ранее описанных. Интересно только, что в этих опытах кристаллы фенакита часто образуют сферолитоподобные, шарообразные агрегаты размером до 2 мм.

Щелочной волокнистый амфибол (рибекит) наблюдается в виде отдельных светло-зеленых иголок до 4 мм в длину. Чаще всего



Рис. 40. Рибекит в альбит-фенакитовой ассоциации. $\times 15$

иглы амфибола нарастают на кристаллы альбита или заключены в альбитовые друзочки (рис. 40).

Результаты оптического исследования: $2V = +64^\circ$; угол погасания $2-4^\circ$; $N_g = 1,691 \pm 0,003$; $N_m = 1,691 \pm 0,003$; $N_p = 1,687 \pm 0,003$; $N_g - N_p = 0,004$. Микрохимический анализ: SiO_2 50,48% (теоретическое содержание SiO_2 в рибеките 50,21%); отношение $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,63$. Диффрактограмма сходна с природными образцами рибекита и позволяет отнести полученный амфибол к рибекитовому ряду.

Кварц в незначительных количествах регулярно появляется среди новообразований большинства опытов. Представлен он здесь крупными (до 5 мм) плохо образованными кристаллами короткопризматического облика.

Хиолит образует дипирамидальные со слабо развитой призмой кристаллы размером до 3 мм, нарастающие безотносительно на все новообразованные фазы и стенки автоклава. Очень часто в кристаллах хиолита можно наблюдать газово-жидкие включения,

причем пузырек газа всегда занимает не более 10—15% объема всего включения, нередко он и вовсе отсутствует, что подтверждает появление хиолита только при остывании автоклава.

Распределение фаз по опытам приведено в табл. 26.

Таблица 26

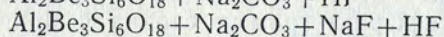
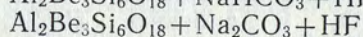
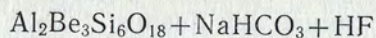
Продукты изменения берилла в растворах, содержащих карбонат-ион

Содержание $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaF}$, г	Альбит	Фенакит	Берtrandит	Парагонит	Рибекит	Кварц	Хиолит
Проценты							
10—0	73	—	20	—	3	4	—
8—2	63	—	23	5	4	2	3
7—3	60	4	21	7	2	1	5
6—4	52	7	26	10	1	2	2
5—5	42	12	23	16	—	2	5
4—6	36	8	24	21	—	3	8
3—7	23	20	21	26	3	—	7
2—8	14	31	15	32	2	—	6
0—10	—	41	12	40	2	—	5

Затравка в этих условиях, естественно, оказывалась неустойчивой, разъедалась и покрывалась альбит-берtrandит-фенакитовой коркой.

Сравнивая эти результаты с опытами по поведению берилла в растворах NaF и NaOH можно увидеть, что в обоих случаях фазовый состав продуктов изменения берилла сходен, однако «эволюция» парагенезисов при увеличении концентрации NaOH и Na_2CO_3 несколько отлична. В последнем случае увеличение концентрации карбоната натрия сопровождается уменьшением количества фенакита и устойчиво высоким содержанием берtrandита.

Для изучения взаимодействия берилла с нейтральными и слабокислыми натрий-фтор-карбонатными растворами было проведено три группы опытов по схемам:



Подбор исходных реактивов производился так, чтобы во всех случаях Na и F были уравнены, а высвободившийся карбонат-ион создавал слабокислую среду.

Для каждой реакции было поставлено по два опыта. Условия для всех опытов соблюдались следующие: температура дна 600° С; температура верхней части автоклава 550° С; заполнение 50%; продолжительность 5 и 10 суток в режиме.

Результаты опытов по всем группам близки, и набор фаз среди новообразований одинаков (табл. 27). В отреагировавшей шихте

Таблица 27

Продукты взаимодействия берилла с фтор-карбонатными растворами

Состав смеси	Фенакит	Берtrandит	Парагонит	Хиолит
	Проценты			
40 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + 10$ г $\text{NaHCO}_3 + 5$ см ³ HF	16	51	28	3
40 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + 10$ г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10$ см ³ HF	11	36	48	5
40 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + 5$ г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5$ г NaF + 5 см ³ HF	20	38	37	5

постоянно диагностировались следующие фазы: фенакит, берtrandит, парагонит и хиолит. Но вместе с тем часть берилловой шихты подверглась перекристаллизации: обломки берилла, находившиеся в верхней зоне самой шихты, несли на себе явные следы регенерации. Отчетливые фигуры роста были замечены и на отдельных затравочных кристаллах берилла, но устойчивого воспроизведения регенерации затравки добиться не удалось; в отдельных опытах, наоборот, затравочный кристалл берилла растворялся и покрывался тонкой берtrandит-фенакитовой пленкой. Перечисленные в продуктах разложения берилла фазы по своим диагностическим признакам не отличаются от описанных ранее.

В этих соотношениях не учитывается переотложение берилла, но доступными нам средствами такой учет произвести вообще довольно затруднительно. Можно лишь оценить отношение общего объема новообразованных фаз, за исключением берилла, к неразложившейся шихте, куда входит и переотложенный берилл. Во всех опытах оно колебалось от 1 : 5 до 1 : 4.

С другой стороны, на затравке берилла, несущей следы нарастания, в нарощем слое наблюдались обильные включения фенакита, берtrandита и парагонита. Из такой затравки был изготовлен шлиф и подсчет в нарощем слое дал следующие результаты: берилл 61%, фенакит 13%, берtrandит 15%, парагонит 11%. Хиолит, находящийся на поверхности затравки, в расчет не принимался.

Введение избытка фтора в разобранные опыты меняет фазовый состав следующим образом:

а) для 40 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + 10$ г $\text{NaHCO}_3 + 10$ см³ HF — фенакит 4%, берtrandит 43%, кварц 16%, парагонит 26%, хиолит 11%;

б) для 40 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + 10 г Na_2CO_3 + 15 см³ HF — берtrandит 45%, кварц 22%, парагонит 21%, хиолит 12%.

Здесь также отмечалось переотложение берилла в шихте, хотя затравка во всех опытах оказывалась разъяденной.

С учетом результатов предыдущих опытов была поставлена новая серия экспериментов по изучению условий переотложения берилла. За основу были взяты опыты, в которых устанавливалось некоторое переотложение берилла, а именно $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + Na_2CO_3 + HF, но вместо HF было введено некоторое количество AlF_3 , тем самым создавался значительный избыток алюминия в растворе.

Было поставлено 36 опытов со следующим отношением компонентов:

50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$	+16 г Na_2CO_3 + 8 г AlF_3
" "	+12 г Na_2CO_3 + 12 г AlF_3
" "	+8 г Na_2CO_3 + 16 г AlF_3
50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$	+10 г Na_2CO_3 + 5 г AlF_3
" "	+7,5 г Na_2CO_3 + 7,5 г AlF_3
" "	+5 г Na_2CO_3 + 10 г AlF_3
50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$	+6,6 г Na_2CO_3 + 3,3 г AlF_3
" "	+5 г Na_2CO_3 + 5 г AlF_3
" "	+3,3 г Na_2CO_3 + 6,6 г AlF_3

По каждой из этих групп было осуществлено 12 опытов (4 на опыт) на четырех температурных сечениях: 500, 550, 600 и 650°С; температура верха при этом, соответственно, была: 450, 500, 550 и 600°С. Заполнение автоклавов менялось в зависимости от температуры и составляло 70, 60, 50 и 40%. Продолжительность опытов 6 суток в режиме.

При исследовании отреагировавшей шихты все опыты подразделились на две подгруппы:

- опыты, в которых переотложения берилла не произошло;
- опыты с переотложением берилла.

В первой подгруппе опытов отмечается полное или частичное разложение берилла, на месте которого возникли альбит, парагонит, фенакит, берtrandит и хиолит. Такой набор новообразований характерен для реакции с отношением $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{AlF}_3$ равным 2 : 1.

Качественных изменений в фазовом составе продуктов разложения берилла на разных температурных сечениях не отмечалось, так же как не отмечалось их при переходе от более концентрированных растворов к менее концентрированным — менялись только количественные соотношения фаз. В установленных фазах никаких новых свойств по сравнению с ранее описанными из предыдущих опытов не обнаружено.

Подсчеты, произведенные визуальным и рентгенографическим способами, показали следующие количественные отношения (табл. 28).

Продукты реакции внутри автоклава распределены неравномерно: верхняя зона отреагировавшей шихты обогащена альбитом

Таблица 28

Продукты взаимодействия берилла с фтор-карбонатными растворами, обогащенными алюминием ($\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{AlF}_3 = 2 : 1$)

Темпера- тура, °C	Состав смеси	Альбит	Фена- кит	Бертрандит	Парагонит	Хиолит
500	16 г Na_2CO_3 + 8 г AlF_3	19	27	25	16	13
	10 г Na_2CO_3 + 5 г AlF_3	27	17	32	14	10
	6,6 г Na_2CO_3 + 3,3 г AlF_3	21	10	38	20	11
550	16 г Na_2CO_3 + 8 г AlF_3	23	25	13	26	13
	10 г Na_2CO_3 + 5 г AlF_3	27	18	33	13	9
	6,6 г Na_2CO_3 + 3,3 г AlF_3	29	26	28	8	9
600	16 г Na_2CO_3 + 8 г AlF_3	38	15	20	17	10
	10 г Na_2CO_3 + 5 г AlF_3	36	20	16	21	7
	6,6 г Na_2CO_3 + 3,3 г AlF_3	34	25	12	18	11
650	16 г Na_2CO_3 + 8 г AlF_3	48	15	11	16	10
	10 г Na_2CO_3 + 5 г AlF_3	42	19	12	19	8
	6,6 г Na_2CO_3 + 3,3 г AlF_3	40	20	14	13	13

и хиолитом, а нижняя — берtrandитом, фенакитом и парагонитом. Затравка берилла в условиях этих опытов с поверхности постоянно замещается альбитом.

Взаимодействие берилла с углекислыми Na-F-содержащими растворами, обогащенными Al. В опытах при отношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{AlF}_3 \leq 1$ наступает частичное, а в отдельных случаях и полное переотложение берилла, причем наиболее чисто процесс идет при отношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{AlF}_3 = 1 : 2$. Однако ни один опыт не свободен от идущего параллельно с переотложением частичного разложения берилла; причем обычными продуктами разложения являются фенакит, берtrandит, парагонит и хиолит.

Так как исходной шихтой служил сам берилл, то определение количественных соотношений фаз затруднено. В опытах со значительным переносом мы выходили из положения, устанавливая внутри автоклава перегородку, отделяющую зону растворения от зоны роста. Весь новообразованный материал, накопившийся в верхней части автоклава (на его стенках и на самой перегородке, но не на затравке) подвергался количественным обсчетам. В опытах же, где перенос не был столь значителен, приходилось просто оценивать общее отношение продуктов разложения к частично переотложенному бериллу, а также проводить количественные определения для самих продуктов разложения. Эти затруднения возникали лишь при количественных подсчетах рентгенографическим способом, так как для определения объема переотложенного берилла использовалась визуальная микроскопическая оценка.

Свойства полученных в этих опытах фенакита, берtrandита, парагонита и хиолита не изменились по сравнению с такими же фазами из предыдущих опытов. Остановимся лишь на описании переотложенного берилла.

Раздельно опишем группы опытов с отношениями $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{AlF}_3$ равными 1 : 1 и 1 : 2.

В опытах с равными весовыми количествами карбоната натрия и фтористого алюминия переотложение берилла наблюдалось преимущественно в верхней части шихты и значительно слабее оно шло в зоне роста. Вместе с заметным переотложением берилла в нижней части шихты шел довольно мощный процесс разложения берилла. Количественные отношения продуктов разложения приведены в табл. 29.

Таблица 29

Продукты взаимодействия берилла с фтор-карбонатными растворами, обогащенными алюминием ($\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{AlF}_3 = 1 : 1$)

Темпера- тура, °C	Состав смеси	Фена- кит	Берtrandит	Парагонит	Хиолит
		Проценты			
500	12 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 12$ г AlF_3	14	30	51	5
	7,5 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7,5$ г AlF_3	17	28	49	6
	5 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5$ г AlF_3	11	25	57	7
550	12 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 12$ г AlF_3	12	26	58	4
	7,5 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7,5$ г AlF_3	14	22	60	4
	5 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5$ г AlF_3	12	20	62	6
600	12 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 12$ г AlF_3	15	21	59	5
	7,5 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7,5$ г AlF_3	14	15	64	7
	5 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5$ г AlF_3	13	18	63	6
650	12 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 12$ г AlF_3	15	25	54	6
	7,5 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7,5$ г AlF_3	12	30	51	7
	5 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5$ г AlF_3	13	29	52	6

Хотя выросший слой на затравке берилла во всех опытах, независимо от их продолжительности, не превышал 0,3 мм, его отчетливо можно было разглядеть благодаря большому количеству твердых включений, а следовательно, и оценить количественные соотношения новообразованных продуктов в зоне роста. Минералогический подсчет, произведенный в шлифе, изготовленном из затравки, показал, что содержание включений по всему периметру выросшего слоя составляет 27%, причем среди включений выделялись следующие фазы: берtrandит 53%, фенакит 21%, парагонит 26%.

Кроме того, минералогический подсчет в шлифах применялся и для отдельных проб из отреагировавшей шихты. Для этого

отбирались небольшие, сцементированные в процессе опыта кусочки отреагировавшей шихты, дополнительно укреплялись канадским бальзамом и из этих блоков готовились шлифы. Подсчеты в шлифах позволили производить и количественную оценку переотложенного берилла, так как выросший слой на обломках берилла в шихте устанавливался очень четко: граница его всегда отмечена тонким пунктиром мелких газовой-жидких включений. Количественный минералогический подсчет был сделан для группы опытов с содержанием Na_2CO_3 и AlF_3 в исходных продуктах реакции равным 7,5 г каждого (табл. 30).

Таблица 30

Соотношение фаз в шихте, содержащей новообразованный берилл (после реакции 50 г $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + 7,5$ г $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7,5$ г AlF_3)

Температура, °C	Берилл	Фенакит	Берtrandит	Парагонит	Хиолит
	Проценты				
500	21	8	26	39	6
550	29	7	18	41	5
600	32	10	13	43	2
650	23	12	20	39	6

Соотношение $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{AlF}_3 = 1 : 2$ в исходных продуктах реакции в наших условиях оказывается наиболее благоприятным для переотложения берилла. Перенос оказывался настолько значительным, что помимо отложения берилла на затравку, в верхней части автоклава появлялись даже мелкие кристаллики берилла, возникшие в результате спонтанного зарождения. Интенсивное переотложение берилла отмечалось и в шихте, особенно в верхней ее части и на перегородке, причем нередко наблюдались случаи нарастания друзочек переотложенного берилла на изъеденные обломки исходного.

Количественный подсчет твердых продуктов реакции производился рентгенографическим и визуальным (минералогическим) способами. Количественной оценке подвергались шихта, новообразования, осевшие на перегородке и вблизи нее, и затравки. Рентгенофазовыми исследованиями в шихте удалось установить только отношения объема продуктов разложения берилла к объему неразложившейся шихты, а также количественные отношения среди самих продуктов разложения, которые представлены во всех опытах берtrandитом, фенакитом, парагонитом и хиолитом. Результаты этих подсчетов приведены в табл. 31.

Вместе с тем шихта была подвергнута дифференцированному минералогическому анализу, отдельно проводился подсчет для нижней зоны шихты и для верхней ее зоны. С этой целью изготавливались шлифы из проб, взятых в разных частях отреагировавшей шихты опытов с содержанием AlF_3 10 г и Na_2CO_3 5 г. Исследовались все температурные сечения этого опыта (табл. 32).

Продукты взаимодействия берилла с фтор-карбонатными растворами, обогащенными алюминием ($\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{AlF}_3 = 1 : 2$)

Темпера- тура, °C	Состав смеси	Фена- кит	Берtrandит	Пара- гонит	Хиолит	% новообразо- ванных продук- тов от объема неизмененного берилла
		Проценты				
500	16 з $\text{AlF}_3 + 8$ з Na_2CO_3	8	23	66	3	12
	10 з $\text{AlF}_3 + 5$ з Na_2CO_3	5	22	73	—	14
	6,6 з $\text{AlF}_3 + 3,3$ з Na_2CO_3	9	24	63	4	14
550	16 з $\text{AlF}_3 + 8$ з Na_2CO_3	12	20	64	4	17
	10 з $\text{AlF}_3 + 5$ з Na_2CO_3	9	21	66	4	11
	6,6 з $\text{AlF}_3 + 3,3$ з Na_2CO_3	13	26	56	5	12
600	16 з $\text{AlF}_3 + 8$ з Na_2CO_3	10	17	70	3	8
	10 з $\text{AlF}_3 + 5$ з Na_2CO_3	11	19	65	5	11
	6,6 з $\text{AlF}_3 + 3,3$ з Na_2CO_3	8	19	67	6	9
650	16 з $\text{AlF}_3 + 8$ з Na_2CO_3	14	19	65	2	18
	10 з $\text{AlF}_3 + 5$ з Na_2CO_3	15	22	69	4	23
	6,6 з $\text{AlF}_3 + 3,3$ з Na_2CO_3	11	20	65	4	20

Таблица 32

Соотношение фаз в шихте по зонам

Темпера- тура, °С	Зоны	Берилл	Фенакит	Парагонит*	Хиолит	Берtrandит
		Проценты				
500	Верхняя	52	3	29	4	12
	Нижняя	16	15	46	—	23
550	Верхняя	60	5	21	6	8
	Нижняя	18	12	50	2	18
600	Верхняя	73	3	10	5	9
	Нижняя	21	16	37	1	25
650	Верхняя	65	7	14	4	10
	Нижняя	25	21	41	3	10

Новообразованный берилл фиксировался только в нарощенном слое на обломках шихты.

Следующая группа количественных определений связана с новообразованиями, сосредоточенными на перегородке и на стенках автоклава вблизи нее (табл. 33). Здесь отмечаются следующие фазы: берилл, в виде мелких (0,1—0,3 мм) хорошо образованных кристалликов, парагонит, фенакит, берtrandит и хиолит.

Таблица 33

Соотношение новообразованных фаз на перегородке автоклава

Темпера- тура, °C	Состав смеси	Берилл	Фена- кит	Берtrandит	Парагонит	Хиолит
		Проценты				
500	16 з $\text{AlF}_3 + 8$ з Na_2CO_3	32	5	7	45	11
	10 з $\text{AlF}_3 + 5$ з Na_2CO_3	39	7	7	37	10
	6,6 з $\text{AlF}_3 + 3,3$ з Na_2CO_3	31	5	8	47	9
550	16 з $\text{AlF}_3 + 8$ з Na_2CO_3	37	3	9	40	11
	10 з $\text{AlF}_3 + 5$ з Na_2CO_3	42	—	10	35	13
	6,6 з $\text{AlF}_3 + 3,3$ з Na_2CO_3	39	5	11	34	11
600	16 з $\text{AlF}_3 + 8$ з Na_2CO_3	49	7	14	16	14
	10 з $\text{AlF}_3 + 5$ з Na_2CO_3	54	5	12	18	11
	6,6 з $\text{AlF}_3 + 3,3$ з Na_2CO_3	51	4	16	20	9
650	16 з $\text{AlF}_3 + 8$ з Na_2CO_3	43	3	12	35	7
	10 з $\text{AlF}_3 + 5$ з Na_2CO_3	40	6	13	32	9
	6,6 з $\text{AlF}_3 + 3,3$ з Na_2CO_3	36	6	15	36	7

На затравках берилла нарощий слой достигал 1—1,5 мм в направлении максимальной скорости роста (в данном случае в направлении нормали к грани гексагональной дипирамиды) и содержал некоторое количество твердых включений. Выборочные срезы через затравочные кристаллы показали, что количество твердых включений не превышает 8%, а чаще всего составляет 1—3%. Включения представлены берtrandитом, реже чешуйками парагонита.

Переотложенный берилл образует призматические кристаллы, на которых отчетливо различаются грани призмы, гексагональная дипирамида и пинакоид. Интересно, что если в качестве затравки использовались кристаллы, на которых отсутствовала дипирамида, то все равно в процессе регенерации она появляется.

Грани кристаллов берилла покрыты весьма сложной скульптурой, свойственной кристаллам, выросшим в условиях значительных пересыщений. Оптические измерения дали следующие результаты: $N_o = 1,582 \pm 0,003$; $N_e = 1,576 \pm 0,003$; $N_o - N_e = 0,006$.

В результате индифференцирования диффрактограммы этого берилла определено, что параметр $a_0=9,21$, а параметр $c_0=9,17$. Установленные свойства характерны для берилла с низким содержанием щелочей (не выше 1,5%).

В результате изучения продуктов взаимодействия берилла с Na-F-карбонатными растворами при избытке Al в реагирующем объеме мы можем констатировать, что эта среда благоприятна для переотложения берилла. При этом отмечается мини-

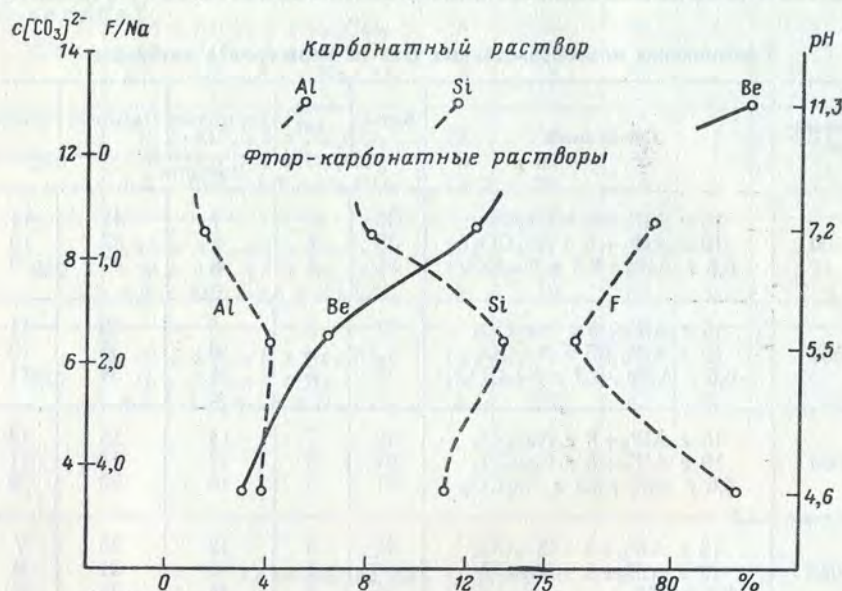


Рис. 41. Распределение бериллия, алюминия и кремния во фторкарбонатных растворах с различным соотношением карбонат-иона, фтора и натрия (в относительных процентах)

мум фторируемости алюминия. В этом смысле весьма показательны результаты химических определений растворов¹ из следующих опытов, проводимых при температуре 600°С и охлажденных закалкой:

1) 50 г $Al_2Be_3Si_6O_{18}$ + 10 г Na_2CO_3 + 5 г AlF_3 (pH раствора на выходе 7,2). В растворе обнаружено: Be 0,117 мг/мл; Al 0,0015 мг/мл; Si 0,085 мг/мл; F 0,750 мг/мл.

2) 50 г $Al_2Be_3Si_6O_{18}$ + 7,5 г Na_2CO_3 + 7,5 г AlF_3 (pH раствора на выходе 5,5). В растворе обнаружено: Be 0,101 мг/мл; Al 0,064 мг/мл; Si 0,21 мг/мл; F 1,20 мг/мл.

3) 50 г $Al_2Be_3Si_6O_{18}$ + 5 г Na_2CO_3 + 10 г AlF_3 (pH раствора на выходе 4,6). В растворе обнаружено: Be 0,054 мг/мл; Al 0,068 мг/мл; Si 0,215 мг/мл; F 1,613 мг/мл.

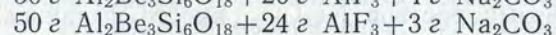
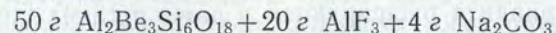
¹ Определение состава растворов производилось Центральной лабораторией прикладной геохимии Геолого-геохимического треста.

Для сравнения приведем результаты определения состава раствора после реакции 50 г $Al_2Be_3Si_6O_{18}$ + 15 г Na_2CO_3 (pH раствора на выходе 11,3): Be 1,35 мг/мл; Al 0,0090 мг/мл; Si 0,19 мг/мл.

Построенный на основе этих данных график распределения Al, Be и Si в высокотемпературных растворах в зависимости от отношения атомов F к Na и содержания $[CO_3]^{2-}$ в исходных продуктах (рис. 41) ясно показывает минимальную фторируемость и, соответственно, подвижность алюминия в подобных растворах при отношении Na : F близком единице, или даже меньшем, и относительно высокой концентрации карбонат-иона. Для этой же области характерна минимальная подвижность кремния.

В твердых продуктах реакции при таком отношении компонентов отмечается разложение берилла, несмотря на избыток алюминия, тогда как максимум переотложения приходится на избыток фтора по сравнению с натрием по крайней мере втрое. Тенденция поведения бериллия во фторкарбонатных растворах в противоположность алюминию и кремнию характеризуется резким увеличением его миграционной способности при увеличении концентрации карбонат-иона и уменьшении фтор-натриевого отношения. Особенно заметно увеличение подвижности бериллия в натриево-карбонатных растворах свободных от фтора.

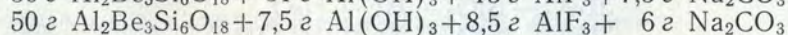
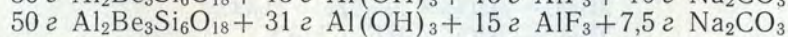
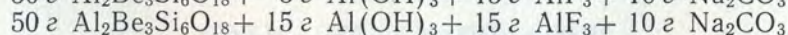
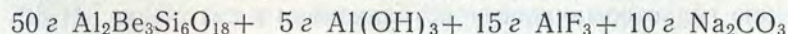
Были проведены несистематические опыты, в которых отношение $AlF_3 : Na_2CO_3$ задавалось очень высоким:



и опыт с чистым AlF_3 : 50 г $Al_2Be_3Si_6O_{18}$ + 12 г AlF_3 .

Берилл в этих опытах интенсивно разлагался с образованием «парагенезиса»: берtrandит + кварц + топаз + (AlF_3) — в случае чистого фтористого алюминия, и берtrandит + кварц + топаз + (хиолит + AlF_3)¹ — в присутствии небольших количеств соды.

Замена части AlF_3 на гидроокись алюминия или добавление $Al(OH)_3$ к AlF_3 в опытах с отношением $Na_2CO_3 : AlF_3 = 1 : 2$ резко меняли ход реакции, а соответственно, и состав ее продуктов. Были проделаны опыты, собранные по следующим схемам:



Температура 600°С, заполнение 50%.

В первых двух случаях наблюдалось интенсивное растворение берилловой шихты с образованием на ее месте ассоциации: берtrandит + берилл (переотложение в самых верхних участках шихты и на затравке) + парагонит + (хиолит). В третьем и чет-

¹ Хиолит и AlF_3 выпадают из раствора при остывании.

вертом случаях растворение берилла незначительно, но и всякое переотложение отсутствует, отмечалось лишь образование мелких друзочек берtrandита и появление отдельных кристалликов корунда.

Таким образом, во всех опытах, характеризующих взаимодействие берилла с гидротермальными растворами, так или иначе наблюдалось частичное или полное его разложение. Причем постоянно в зависимости от условий опыта отмечается две группы ассоциаций:

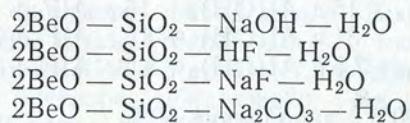
1) возникшая в условиях значительной щелочности исходных растворов,

2) характерная для кислых и очень кислых сред.

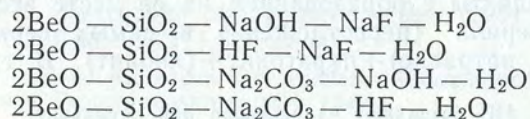
Главными составными частями этих ассоциаций являются берtrandит и фенакит, сопровождаемые в разных случаях альбитом, слюдами, кварцем и топазом. В табл. 34 сведены данные по всем опытам, где отмечались эти продукты разложения берилла высокотемпературными растворами, позволяющие составить достаточно четкое представление о зависимости между составом растворов и характером образующейся парагенетической ассоциации.

Таким образом, берtrandитсодержащая ассоциация проявляется при обработке берилла довольно кислыми растворами, тогда как фенакитсодержащие парагенезисы — результат воздействия на берилл щелочных растворов. Однако в присутствии наряду с F^- значительных количество ионов $[CO_3]^{2-}$ в растворе границы существования берtrandита расширяются и даже в таких щелочных средах, как 10%-ный раствор Na_2CO_3 , вместо фенакита появляется берtrandит. Те же щелочные растворы, но лишенные карбоната-иона и вместе с тем отмеченные присутствием фтора, отдают предпочтение фенакиту. В нейтральных условиях, или слабощелочных, но в присутствии F^- и $[CO_3]^{2-}$, концентрации которых в исходных растворах были приблизительно уравнианы, фенакит и берtrandит сосуществуют и даже в сравнимых отношениях.

Характеристика гидротермальной кристаллизации в системах, содержащих BeO , SiO_2 , NaF , Na_2CO_3 и $NaOH$. Чтобы освободить намеченную зависимость от дополнительных влияний (присутствие алюминия в растворе), нами была поставлена серия опытов по изучению гидротермальной кристаллизации в системах:



Кроме того, изучались поля кристаллизации в системах:

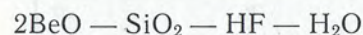


Для всех перечисленных систем была взята единая схема проведения эксперимента, а именно: исходная шихта, составленная из эквимолекулярной для фенакита и берtrandита смеси окислов BeO и SiO_2 ($2BeO + SiO_2$), помещалась в медную ампулу, объемом 1 см^3 . Вес шихты составлял $0,5\text{ г}$. Оставшийся после засыпки шихтой объем заполнялся раствором. Ампулы запаивались и погружались в автоклав, свободный объем которого заполнялся на 50% водой. Все системы изучались при температуре 600°C .

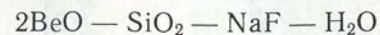
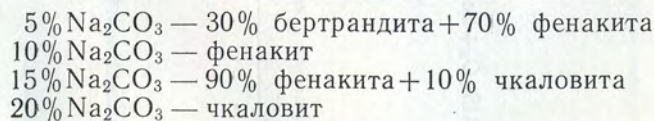
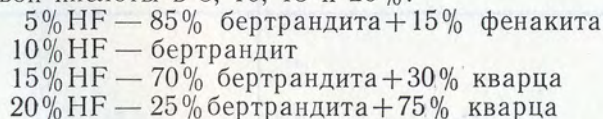
Отреагировавшая шихта исследовалась на УРС-50И-м, что позволило одновременно оценить фазовый состав продуктов реакции и их количественные отношения.



Были проведены опыты с растворами $NaOH$ следующих концентраций: 5, 10, 15 и 20%. В 5%-ном растворе единственным продуктом реакции был фенакит. Растворы 10, 15 и 20% концентрации $NaOH$ вызвали появление чкаловита. Других фаз в этих опытах не обнаружено. Чтобы получить достаточное для диагностического изучения количество чкаловита, были поставлены опыты с концентрацией $NaOH$ 10 и 15% в объеме целого автоклава. И здесь чкаловит оказался единственным продуктом реакции. Он образует крупные (до 5 мм) псевдотетрагональные кристаллы, водянопрозрачные или слегка белесые от обилия захваченных включений. Оптическое изучение чкаловита дало следующие результаты: двусный, положительный, угол оптических осей равен приблизительно $65-70^\circ$. Показатели преломления: $Ng=1,550$; $Np=1,545$. Диффрактограмма чкаловита соответствует его рентгенограмме, приведенной в монографии К. А. Власова и др. (1959).



Так же было проведено четыре опыта на концентрациях плавиковой кислоты в 5, 10, 15 и 20%.



NaF загружался в ампулу в нерастворенном виде из расчета 5, 10, 15 и 20% от объема раствора.

Сводные данные о фазовом составе синтезированных «парагенезисов», содержащих фенакит и берtrandит

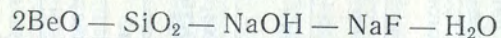
Опыты (схема)	Соотношение компонентов	Парагенезисы		
		фенакитовый	берtrandитовый	
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{BeO} + \text{HF}$	Na:F	4:1	53 % фенакита + 24 % слюд + + 23 % хиолита	—
		2:1	18 % фенакита + 62 % слюд + + 8 % берилла + 12 % хиолита	
		1:1	берилловый „парагенезис“	
		1:2	—	42 % берtrandита + 12 % бе- рилла + 9 % слюд + 16 % квар- ца + 21 % хиолита
		1:3	—	2 % берtrandита + 61 % квар- ца + 20 % топаза + 17 % хио- лита
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{BeO} + \text{HF}$	K:F	2:1	41 % фенакита + 46 % муско- вита + 13 % эльпазолита	—
		1:1	30 % фенакита + 52 % муско- вита + 7 % кварца + 3 % бертран- дита + 8 % эльпазолита	—
		2:4 1:2	16 % фенакита + 18 % мусковита + 16 % берtrandита + 10 % эвклаза + 33 % кварца + 8 % эльпазолита	

$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{NaF} + \text{попеременно NaOH или HF}$	Na:F	4:1	61 % альбита + 21 % фенакита + 18 % хиолита	—
		3:1	46 % альбита + 29 % фенакита + 11 % парагонита + 14 % хиолита	—
		2:1	23 % альбита + 30 % фенакита + 31 % парагонита + 4 % берtrandита + 12 % хиолита	—
		1:1	48 % фенакита + 14 % берtrandита + 32 % парагонита + 6 % хиолита	—
		1:2	8 % фенакита + 25 % берtrandита + 56 % парагонита + 11 % хиолита	—
		1:3	—	33 % берtrandита + 51 % парагонита + 4 % кварца + 12 % хиолита
		1:4	—	36 % берtrandита + 37 % парагонита + 10 % кварца + 7 % топаза + 10 % хиолита
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaF}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaF}, 2$	10—0	—	73 % альбита + 20 % берtrandита + 4 % кварца + 3 % рибекита
		8—2	—	63 % альбита + 23 % берtrandита + 5 % парагонита + 2 % кварца + 4 % рибекита + 2 % хиолита

Опыты (схема)	Соотношение компонентов	Парагенезисы	
		фенакитовый	берtrandитовый
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaF}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaF}, 2$	7—3	— 60 % альбита+4 % фенакита+24 % берtrandита+6 % парагонита+1 % кварца+2 % рибекита+5 % хиолита
		6—4	52 % альбита+7 % фенакита+26 % берtrandита+10 % парагонита+2 % кварца+1 % рибекита+2 % хиолита
		5—5	42 % альбита+12 % фенакита+23 % берtrandита+14 % парагонита+1 % кварца+8 % хиолита
		4—6	36 % альбита+8 % фенакита+24 % берtrandита+21 % парагонита+1 % кварца+9 % хиолита
		3—7	22 % альбита+20 % фенакита+21 % берtrandита+25 % парагонита+3 % рибекита+9 % хиолита
		2—8	14 % альбита+31 % фенакита+15 % берtrandита+32 % парагонита+2 % рибекита+7 % хиолита
		6—10	41 % фенакита+12 % берtrandита+39 % парагонита+1 % рибекита+5 % хиолита
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{NaHCO}_3 + \text{HF}$		1:1	16 % фенакита+51 % берtrandита+27 % парагонита+4 % хиолита
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HF}$		1:1	11 % фенакита+36 % берtrandита+48 % парагонита+4 % хиолита

$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaF} + \text{HF}$	Na : F	1:1	20 % фенакита+38 % берtrandита+31 % парагонита+4 % хиолита
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{NaHCO}_3 + \text{HF}$ — (избыток)		1:2	— 43 % берtrandита+17 % кварца+27 % парагонита+11 % хиолита
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HF}$ — (избыток)		1:2	— 45 % берtrandита+22 % кварца+21 % парагонита+11 % хиолита
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{AlF}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{AlF}_3$	2:1	20 % фенакита+16 % берtrandита+21 % парагонита+30 % альбита+7 % хиолита
		1:1	32 % берилла+9 % фенакита+14 % берtrandита+43 % парагонита+2 % хиолита
		1:2	47 % берилла+10 % фенакита+23 % берtrandита+17 % парагонита+3 % хиолита
		1:5	— Берtrandит+кварц+топаз+хиолит+фтористый алюминий
		1:8	— То же
		0:12	Берtrandит+кварц+топаз+фтористый алюминий
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{AlF}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{AlF}_3 : \text{Al}(\text{OH})_3$	1:1,5:0,5	— Берилл+берtrandит+парагонит+хиолит
		1:1,5:1,5	— То же
		1:2:4	— Берtrandит+ Al_2O_3
		1:1:8	— То же

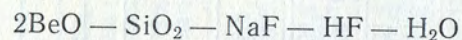
5% — 60% берtrandита + 40% фенакита
 10% — фенакит
 15% — фенакит
 20% — 80% фенакита + 20% чкаловита



0,5 5% NaOH + 0,5 5% NaF — фенакит
 0,5 5% NaOH + 0,5 10% NaF — фенакит
 0,5 5% NaOH + 0,5 15% NaF — 70% фенакита + 30% чкаловита

0,5 10% NaOH + 0,5 5% NaF — чкаловит
 0,5 10% NaOH + 0,5 10% NaF — чкаловит
 0,5 10% NaOH + 0,5 15% NaF — чкаловит

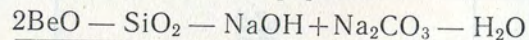
0,5 15% NaOH + 0,5 5% NaF — чкаловит
 0,5 15% NaOH + 0,5 10% NaF — чкаловит
 0,5 15% NaOH + 0,5 15% NaF — чкаловит



0,5 5% HF + 0,5 5% NaF — 20% фенакита + 80% берtrandита
 0,5 5% HF + 0,5 10% NaF — 60% фенакита + 40% берtrandита
 0,5 5% HF + 0,5 15% NaF — фенакит

0,5 10% HF + 0,5 5% NaF — берtrandит
 0,5 10% HF + 0,5 10% NaF — 70% берtrandита + 30% фенакита
 0,5 10% HF + 0,5 15% NaF — 50% берtrandита + 50% фенакита

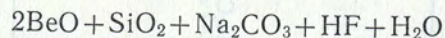
0,5 15% HF + 0,5 5% NaF — 90 берtrandита + 10% кварца
 0,5 15% HF + 0,5 10% NaF — берtrandит
 0,5 15% HF + 0,5 15% NaF — берtrandит



0,5 5% NaOH + 0,5 5% Na₂CO₃ — фенакит
 0,5 5% NaOH + 0,5 10% Na₂CO₃ — 70% фенакита + 30% чкаловита
 0,5 5% NaOH + 0,5 15% Na₂CO₃ — чкаловит

0,5 10% NaOH + 0,5 5% Na₂CO₃ — чкаловит
 0,5 10% NaOH + 0,5 10% Na₂CO₃ — чкаловит
 0,5 10% NaOH + 0,5 15% Na₂CO₃ — чкаловит

0,5 15% NaOH + 0,5 5% Na₂CO₃ — чкаловит
 0,5 15% NaOH + 0,5 10% Na₂CO₃ — чкаловит



0,5 5% HF + 0,5 5% Na₂CO₃ — 45% берtrandита + 55% фенакита
 0,5 5% HF + 0,5 10% Na₂CO₃ — 40% берtrandита + 60% фенакита
 0,5 5% HF + 0,5 15% Na₂CO₃ — фенакит

0,5 10% HF + 0,5 5% Na₂CO₃ — берtrandит
 0,5 10% HF + 0,5 10% Na₂CO₃ — 65% берtrandита + 35% фенакита

0,5 10% HF + 0,5 15% Na₂CO₃ — 30% берtrandита + 70% фенакита

0,5 15% HF + 0,5 5% Na₂CO₃ — 80% берtrandита + 20% кварца
 0,5 15% HF + 0,5 10% Na₂CO₃ — берtrandит
 0,5 15% HF + 0,5 15% Na₂CO₃ — берtrandит

Предположение о преимущественном развитии берtrandита в кислых средах и фенакита в щелочных подтверждается исследованиями гидротермальной кристаллизации в разобранных выше

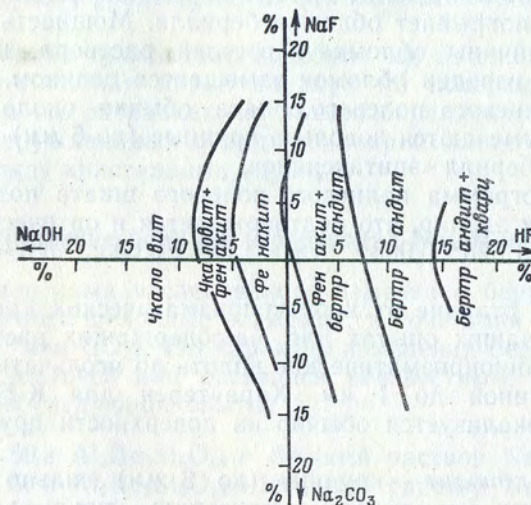


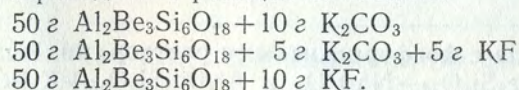
Рис. 42. Зависимость состава кристаллизующихся минералов берилля от содержания в растворе HF, NaF, Na₂CO₃, NaOH

системах. Результаты этих исследований сведены в диаграмму (рис. 42).

Взаимодействие берилла с K-F-CO₃-содержащими растворами. Следует отметить, что в условиях этой группы опытов не во всех случаях отмечается расширение поля кристаллизации берtrandита в присутствии карбонат-иона. Подобное расширение имеет место лишь при одновременном присутствии карбонат- и фтор-иона.

Наблюдения авторов над особенностями появления берtrandита и фенакита в продуктах разложения берилла касаются существенно натрийсодержащих сред. Поэтому, для расширения представлений о поведении берилла в различных по составу средах, было осуществлено несколько опытов по взаимодействию берилла с K-F-содержащими и K-F-CO₃-содержащими растворами.

Проводились реакции по схемам:



Температура опытов 600° С на низу и 550° С в верхней части автоклава; заполнение 50%; продолжительность опытов 7 суток в режиме.

Берилл шихты и затравок в растворах KF и в растворах K₂CO₃ оказывался неустойчивым, но в растворах K₂CO₃ кроме калиевого полевого шпата никаких других новообразованных фаз на месте берилла не наблюдалось, тогда как в K-F-содержащих растворах вместе с калиевым полевым шпатом появляется фенакит.

Калиевый полевой шпат сплошной мелкокристаллической друзовой коркой покрывает обломки берилла. Мощность корки, независимо от величины обломка и состава раствора, не превышает 1,5—2 мм, но изредка обломок замещается целиком. Размер кристалликов калиевого полевого шпата обычно около 0,1—0,2 мм, хотя иногда отмечаются довольно крупные (до 6 мм) кристаллики, замещающие берилл «эпитаксично».

Диффрактограмма калиевого полевого шпата позволяет определить его как адуляра, что подтверждается и оптическими измерениями: $Ng=1,523\pm 0,003$; $Nm=1,521\pm 0,003$; $Np=1,517\pm 0,003$; $\alpha Np=4^\circ$.

Фенакит в отличие от короткопризматических кристаллов, характерных в наших опытах для Na-содержащих растворов, образует здесь длиннопризматические вплоть до игольчатых небольшие кристаллы длиной до 1 мм. Характерен для K-F-содержащих растворов. Локализуется обычно на поверхности друзовой адуляровой корки.

Калиевый криолит — крупные (до 3 мм) сильно изъеденные, часто скелетные изометричные кристаллы, покрывающие стенки автоклава в «холодной» зоне. Диффрактограмма калиевого криолита позволяет отнести его к α -разности.

Затравки берилла во всех опытах с поверхности покрываются коркой адуляра, но уже более крупнокристаллической.

Количественные определения фаз по опытам дали следующие соотношения (табл. 35).

Таблица 35

Продукты взаимодействия берилла с калиевыми карбонатными и фтор-карбонатными растворами

Состав смеси	Адуляр	Фенакит	К-криолит
	Проценты		
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{K}_2\text{CO}_3$	100	—	—
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KF}$	76	20	4
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} + \text{KF}$	58	31	11

Взаимодействие берилла с фосфорнокислыми растворами. Были проведены реакции: Al₂Be₃Si₆O₁₈+Na₃PO₄ и Al₂Be₃Si₆O₁₈+K₃PO₄.

Растворы фосфата натрия вызвали мощную альбитизацию берилла, проявившуюся в образовании мелкокристаллических альбитовых корок на поверхности обломков берилла и по трещинам в этих обломках. Вместе с альбитом образуются небольшие друзочки бериллонита.

Бериллонит представлен мелкими короткостолбчатыми кристалликами с очень богатой огранкой. Микроскопическое изучение показало: $Ng=1,559\pm 0,003$; $Nm=1,557\pm 0,003$; $Np=1,553\pm 0,003$; $2V=65-70^\circ$. Диффрактограмма бериллонита соответствует эталону.

Фосфат калия производит подобное же изменение берилла — мелкокристаллическая корка адуляра на поверхности обломков берилла и на его затравках, но вместо бериллонита — фосфат бериллия, обнаруживаемый в виде тонкокристаллического порошка, осевшего между кристаллами адуляра.

Изменение берилла в растворах NaOH и KOH

До сих пор нами исследовалось изменение берилла в растворах, содержащих щелочные элементы, в сочетании с какими-либо анионами (F или CO₃). Но характер изменения берилла в растворах чистых щелочей нам оставался неизвестным. Поэтому были осуществлены следующие опыты:

50 г Al₂Be₃Si₆O₁₈+ 5%-ный раствор NaOH
 50 г Al₂Be₃Si₆O₁₈+10%-ный раствор NaOH
 50 г Al₂Be₃Si₆O₁₈+ 5%-ный раствор KOH
 50 г Al₂Be₃Si₆O₁₈+10%-ный раствор KOH

Изменение берилла этими растворами шло следующим образом (табл. 36).

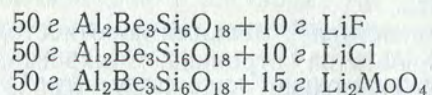
Таблица 36

Продукты взаимодействия берилла с растворами щелочей

Концентрация щелочей	Состав парагенезисов
5% NaOH	53% альбита+19% парагонита+28% берtrandита
15% KOH	100% адуляра
10% NaOH	67% анальцима+14% парагонита+19% чкаловита
10% KOH	83% кальсилита+17% фенакита

Изменение берилла литийсодержащими растворами

При температуре 600° С и заполнении 50% было проведено три опыта по взаимодействию берилла с Li-содержащими растворами:



В первых двух случаях отмечалось разложение берилла, причем характер разложения во фтористых средах резко отличался от хлористых. В продуктах разложения берилла растворами LiF были обнаружены:

фенакит — ромбоэдрические светло-розовые кристаллы, совершенно лишенные призмы; размер кристаллов до 1 мм;

хольмквистит — спутанные агрегаты тонких иголок темно-синего цвета. Оптические измерения показали: $N_g = 1,655 \pm 0,003$; $N_m = 1,647 \pm 0,003$; $N_p = 1,628 \pm 0,003$; $cN_g = 3^\circ$; плеохроирует в синевато-фиолетовых тонах, формула абсорбции $N_g > N_m > N_p$. Расчет диффрактограммы хольмквистита показал его подобие природному;

Li_3AlF_6 — мелкие изометричные кристаллы с низким показателем преломления.

В растворах LiCl на месте берилла возникли:

фенакит — такой же, как и в растворах LiF;

сподумен — небольшие пластинчатые и клиновидные кристаллы, прозрачные или слегка розовые;

хольмквистит — в опыте развит весьма обильно в виде плотных лепешковидных агрегатов темно-синих иголок;

кварц — довольно крупные (до 3 мм) друзочки длиннопризматических кристаллов, часто в сростании с хольмквиститом.

Растворы Li_2MoO_4 вызвали небольшое переотложение берилла на затравку и в верхней части шихты. Разложения берилла не наблюдалось.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований условий образования и изменения минералов бериллия в условиях взаимодействия фторбериллатных растворов различной щелочности с полевыми шпатами и характер изменения берилла в растворах различного состава.

Экспериментальные данные по синтезу и изменению минералов бериллия при взаимодействии фторбериллатных растворов последовательно увеличивающейся кислотности с полевыми шпатами позволяют с уверенностью говорить о ведущей роли режима кислотности — щелочности минералообразующих растворов в формировании различных минералов бериллия.

В начальную фазу взаимодействия берилл появляется в результате нейтрализации кислых F-Be-содержащих растворов, реагирующих с калиевым полевым шпатом. Повышенная активность натрия в кислых растворах вызывает альбитизацию калиевого полевого шпата. Узкая зона передового фронта альбитизации, представляющая собой зону максимального увеличения щелочности прореагировавших растворов, является местом концентрации берилла. За ней следует зона альбита стерильная в отношении берилла. Для берилла рассматриваемой первой фазы бериллообразования характерна тесная парагенетическая связь с альбитом.

Наблюдавшееся в экспериментах перемещение зоны, обогащенной бериллом, по мере продвижения фронта метасоматоза в связи с поступлением новых порций кислых растворов, свидетельствует о крайней чувствительности берилла к изменению кислотности в сторону ее увеличения в условиях высокой активности натрия и достаточно узком поле устойчивости берилла в этой геохимической обстановке.

В процессе обработки альбита бериллийсодержащими растворами с различным содержанием фтора было получено семь самостоятельных ассоциаций:

- 1) парагонит — фенакит — (хиолит);
- 2) парагонит — фенакит — берилл — (хиолит);
- 3) парагонит — берилл — фенакит — берtrandит — (хиолит);
- 4) парагонит — берилл — берtrandит — кварц — (хиолит);
- 5) парагонит — берилл — берtrandит — кварц — (хиолит);
- 6) берtrandит — кварц — топаз — (хиолит);
- 7) кварц — топаз — (хиолит).

В данном случае хиолит, который выпадает из растворов при охлаждении, должен рассматриваться как избыточный минерал, присутствующий во всех ассоциациях.

В исследованной системе условно инертными компонентами могут быть приняты кремний, алюминий и бериллий. Активность этих компонентов меняется в процессе минералообразования в связи с формированием и распадом ацидокомплексов, однако мы условно можем выбрать сечения, в которых факторами равновесия будут лишь массы избранных компонентов.

Исходя из правила фаз $n = K_i + 2 - \Phi$ (Коржинский, 1957), в системе при определенных химических потенциалах вполне подвижных натрия и фтора и при постоянстве и произвольности других внешних условий возможна ассоциация до 5 минералов: парагонит — берилл — берtrandит (или фенакит) — кварц — топаз, аналогичная природной ассоциации, рассматривавшейся при анализе парагенезисов грейзеновых месторождений (см. рис. 16). В природной парагенетической ассоциации уменьшение химических потенциалов оснований и увеличение химического потенциала фтора выражалось в смене трехминеральных ассоциаций, характеризующих поля дивариантных равновесий, в порядке: слюда, берилл,

берtrandит — слюда, берtrandит, кварц — топаз, берtrandит, кварц.

Не трудно заметить, что указанная диаграмма полностью характеризует парагенезисы экспериментально моделированные в процессе взаимодействия фторбериллатных растворов различной кислотности с альбитом. При этом совершенно четко устанавливается зависимость между степенью кислотности растворов и характером парагенезисов, образующихся из них (рис. 43).

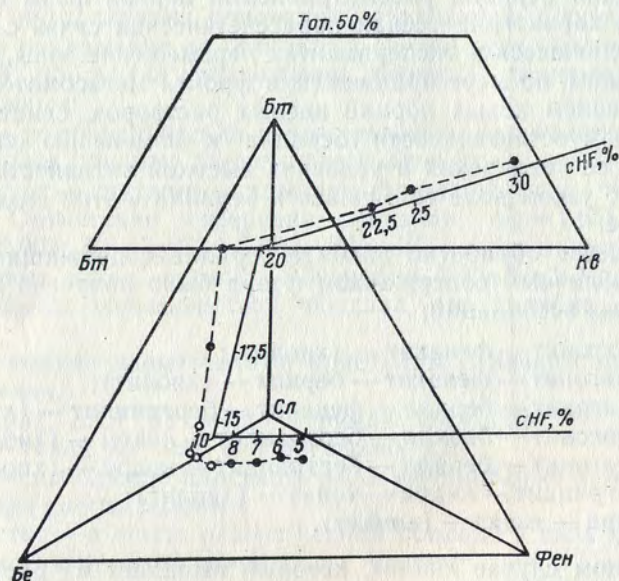


Рис. 43. Зависимость парагенезиса и состава минералов берилла от концентрации HF во фторбериллатных растворах, реагирующих с альбитом (экспериментальные данные). Черные точки — на границах тетраэдра

В общих чертах по данным эксперимента могут быть выделены четыре фации, характеризующие поля устойчивости минералов берилла в зависимости от кислотности растворов:

- 1) щелочная (концентрация HF 5—8%; отношение F/Na 0,5—0,9) — слюдяно-фенакитовая и слюдяно-берилл-фенакитовая;
- 2) нейтральная (концентрация HF 9—14%; отношение F/Na 1,0—1,5) — слюдяно-берилловая;
- 3) умереннокислая (концентрация HF 15—20%; отношение F/Na 1,7—2,3) — слюдяно-кварц-(берилл)-берtrandитовая;
- 4) кислая (концентрация HF 22—30%; отношение F/Na 2,7—3,3) — кварц-топаз-берtrandитовая.

Весьма характерно, что максимум образования берилла наблюдается при отношении F:Na близком к 1:1 и этим условиям

минералообразования соответствует практическое отсутствие хиолита (см. табл. 18).

Присутствие хиолита во всех опытах по синтезу и перекристаллизации берилла предполагает происходящее в условиях высокотемпературных гидротермальных реакций связывание алюминия в прочные неореакционноспособные ацидокомплексы типа $\text{Na}_m[\text{Al}_n\text{F}_{3n+m}]$.

Таким образом, условия минералообразования, соответствующие отношению F:Na=1:1, характеризуются максимальной активностью алюминия, т. е. в этих условиях фторалюминиевые комплексы, присутствующие в растворах, наименее устойчивы.

Наиболее полная сводка результатов исследования алюмофторидных комплексов дана Рыссом (1956). Из обобщенных им данных можно сделать ряд весьма ценных для анализа поведения алюминия во фторсодержащих растворах выводов:

а) при малой концентрации фтора в растворе преимущественной формой нахождения алюминия будет $[\text{AlF}]^{2+}$, в то время как избыток фтора вызывает накопление $[\text{AlF}_5]^{2-}$ и, особенно, $[\text{AlF}_6]^{3-}$;

б) Куник и Пульсон (Cuonick, Poulson, 1957), изучавшие алюминиевые фторкомплексы в водных растворах методом ядерного магнитного резонанса, считают наиболее устойчивыми $[\text{AlF}_2]^{1+}$; AlF_3 ; $[\text{AlF}_4]^{1-}$ и $[\text{AlF}_5]^{2-}$. Их устойчивость настолько высока, что концентрация свободного фтора в растворе оказывается крайне малой, даже если изначально задавался некоторый избыток фтора над алюминием.

Следует отметить, что характер диссоциации природных алюмофторидных комплексов — хиолита и криолита — изучен недостаточно, но, по-видимому, она носит ступенчатый характер и в зависимости от условий может идти в разных направлениях. Известно, однако, что растворимость и хиолита, и криолита растет с ростом pH и падает с повышением концентрации ионов фтора и натрия. В присутствии даже 0,1M NaF растворимость криолита снижается до $5,6 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

Диссоциация $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ происходит по уравнению $\text{Na}_3[\text{AlF}_6] \rightleftharpoons 3\text{Na}^+ + 3\text{F}^- + \text{AlF}_3 \cdot \text{AlF}_3$ в свою очередь диссоциирует ступенчато. По Тананаеву и Талипову (Рысс, 1956) $\text{PP Na}_3[\text{AlF}_6] = 5,6 \cdot 10^{-17}$.

Измерения устойчивости фторалюминатных комплексов в выполненных ранее исследованиях проводились преимущественно в стандартных условиях, нам же, однако, приходится иметь дело с высокотемпературными растворами, находящимися под достаточно высокими давлениями. Тем не менее, имеются серьезные основания полагать, что в высокотемпературных растворах, находящихся под высокими давлениями, прочность комплексов сохраняется и даже увеличивается. С одной стороны это объясняется тем, что при повышении температуры воды резко снижается диэлектрическая проницаемость (например, при 600°С и плотности водяных паров $\rho = 0,5$ г/см³ ε снижается до 2,5). В этих условиях вода перестает быть нонизирующим растворителем, гидратирующую

щая способность ее делается ничтожной, главными формами существования вещества в растворе являются ионные пары, молекулы, комплексные ионы (Мартынова, 1964).

Увеличение прочности комплексов в растворах в области высокого давления вытекает из принципа смещения равновесия (принцип Ле-Шателье), на что указывалось ранее (Беус, 1961₂).

Данные об устойчивости ацидокомплексных соединений в условиях высоких температур были обобщены А. А. Беусом и Б. П. Соболевым (1962) в работе, посвященной галоидному переносу металлов в процессах эндогенного минералообразования. Выполненное Б. П. Соболевым (1964) специальное изучение устойчивости фторбериллатных комплексов, показало значительные пределы устойчивости последних в высокотемпературных растворах в широком диапазоне температур.

Учитывая, что в растворах, находящихся в условиях стандартного давления и температур ниже 100°С, фторалюминиевые комплексы более устойчивы, чем фторбериллиевые, можно предположить подобные же отношения и для области высоких температур.

Проведенные эксперименты, в частности, подтверждают и это положение, позволяя считать степень закомплексованности (а соответственно, и активности) алюминия одним из решающих факторов при образовании тех или иных минералов бериллия.

При оценке роли различных факторов для образования минералов бериллия различного состава следует также иметь в виду возможное влияние неравномерного распределения растворимых соединений кремния, алюминия и бериллия между паровой и жидкой фазами высокотемпературного раствора¹.

По данным О. И. Мартыновой (1964) показатель n в значении K_p (коэффициент распределения) для SiO_2 , BeO и Al_2O_3 при температуре 400—500°С и $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 0,50—1,17 равен: для SiO_2 1,8; для BeO 1,87; для Al_2O_3 0,77. По сравнению с алюминием наблюдается преимущественно накопление в паровой фазе кремния и бериллия. Однако, интересно, что коэффициент распределения для Al_2O_3 значительно зависит от pH , достигая значений, близких к K_p для SiO_2 и BeO при $pH=7,5-8$ (Мартынова, 1964) и резко падая в обе стороны от этого значения pH .

Таким образом, можно предположить, что неравномерное распределение компонентов между различными фазами в проведенных экспериментах также является одним из факторов, определяющих состав минералов бериллия, кристаллизующихся из растворов различной кислотности.

Сопоставляя результаты опытов по взаимодействию Be-F -содержащих растворов с различными щелочными полевыми шпатами, можно выделить две противоположные тенденции, связанные с преобладающей ролью калия или натрия в реагирующей среде.

¹ При T 600°С и заполнении автоклава 0,5% удельный объем воды, судя по диаграмме Кеннеди, колеблется между 2,0 и 2,2, т. е. в данном случае имеет место сосуществование паровой и жидкой фаз.

1. Повышение активности натрия в растворах, обрабатываемых калиевый полевой шпат, благоприятствует образованию берилла, так как переход калия из микроклина в раствор вызывает резкое ошелочение его и распад фторбериллатных комплексов натрия.

При прочих равных условиях обработка альбита фторбериллатом калия приводит к простому обмену основаниями в щелочных полевых шпатах, и высвободившийся при этом натрий из альбита расходуется на образование прочного в этих условиях фторбериллата натрия. Таким образом, бериллий в условиях микроклинизации остается в растворе.

2. Повышение активности фтора в существенно натровой или существенно калиевой обстановке, хотя и приводит к разложению полевых шпатов будь то микроклин или альбит, но в отношении берилла процесс идет по разному: гидролиз альбита в условиях умеренной кислотности вызывает интенсивное накопление берилла, тогда как разложение калиевого полевого шпата в чисто фторидных растворах не приводит к образованию берилла.

Иными словами, для образования берилла необходимо значительное преобладание активности натрия по отношению к калию в минералообразующем растворе.

Растворимость берилла во фторсодержащих средах во всех изученных случаях носит инконгруэнтный характер и, в зависимости от режима кислотности — щелочности минералообразующего раствора, сопровождается кристаллизацией силикатов бериллия — фенакита или берtrandита.

Интересно, что опыты по растворимости структурного аналога берилла — кордиерита, проведенные Шрейером и Йодером (Shreyer, Yoder, 1958—1959) также свидетельствуют об инконгруэнтном растворении последнего (при 600°С и давлении 2000 бар отношение $\text{Al}:\text{Si}$ в паровой фазе равно 1:8).

Обращаясь к экспериментам, характеризующим взаимодействие берилла с гидротермальными растворами, содержащими карбонат-ион, фтор и натрий, необходимо отметить, что в этих условиях прочность фторалюминиевых комплексов, по-видимому, уменьшается, сопровождаясь увеличением активности алюминия во фторкарбонатных растворах. Судить об этом можно хотя бы по тому, что в продуктах взаимодействия берилла с углекислыми Na-F -содержащими растворами количество хиолита весьма невелико и оно тем меньше, чем выше содержание углекислоты.

На возможность такого явления указывает Торкар (Torkar, 1962), исследовавший скорость перехода AlF_3 в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в струе перегретого водяного пара в присутствии Na_2CO_3 и Li_2CO_3 и без них. Обе эти добавки снизили температуру гидролиза AlF_3 с 670 до 320°С. Причем эффект значительно усиливался, если вместо Na_2CO_3 вводили CaCO_3 и фтор выводился из реакции осаждением CaF_2 .

Для поведения бериллия во фторкарбонатных натрийсодержащих растворах (по сравнению с собственно фторидными растворами) характерны достаточно существенные отличия. Миграционная способность бериллия резко увеличивается по мере увеличения концентрации карбонат-иона и уменьшении фтор-натриевого отношения в растворе, достигая максимума в карбонатных растворах, свободных от фтора. Если во фторидных натриевых растворах максимум кристаллизации берилла приходился на отношение фтора к натрию близкое 1 : 1, то во фтор-карбонатных растворах подобные условия характеризуют относительно высокую подвижность бериллия при низкой фторируемости алюминия и кремния (см. рис. 41).

Берилл в таких условиях растворяется инконгруэнтно, при этом значительная часть алюминия выводится из реакции, связываясь в прочные алюмофторидные комплексы. В результате на месте берилла возникают силикаты бериллия и слюды. Для переотложения, а следовательно, и для кристаллизации берилла из фторкарбонатных растворов наиболее благоприятны относительно кислые условия, характеризующиеся отношением атомных количеств фтора к натрию 3,5 и выше в исходных продуктах. Для этих условий характерна минимальная фторируемость бериллия при максимальной фторируемости алюминия (см. рис. 41).

Специальные эксперименты, проведенные для исследования влияния F/Na отношения в растворах на состав кристаллизующихся минералов бериллия, подтвердили установившиеся представления о связи берtrandита с наиболее кислыми фторсодержащими растворами и фенакита с наиболее щелочными. При этом поле устойчивости берtrandита во фторсодержащих растворах повышенной щелочности значительно увеличивается в случаях присутствия в растворах карбонат-иона.

В этой серии опытов были изучены также условия кристаллизации типичного бериллиевого минерала щелочных пегматитов — чкаловита. Чкаловит образуется из существенно щелочных карбонатных натриевых растворов, характеризующихся низкой активностью или полным отсутствием фтора.

Характерно следующее: при разложении берилла под воздействием калиевых карбонатных растворов активность бериллия в растворе оказывается настолько низкой, что никаких бериллиевых минералов при этом не образуется. Появление в подобных растворах фтора сопровождается образованием фенакита, это свидетельствует о сохранении тенденции к увеличению активности бериллия в карбонатных растворах при увеличении содержания в них фтора.

Анализируя возможность миграции бериллия в форме карбонатных соединений И. Н. Говоров и А. А. Стунжас (1963) отмечают, что растворимость и летучесть комплексных карбонатов бериллия возрастает, если в анионную группу входят фтор или хлор.

Заключительная группа экспериментов, характеризующих взаимодействие берилла с натрий- и фосфорсодержащими растворами, подтверждает представление о формировании природных фосфатов бериллия в процессе альбитизации берилла в обстановке повышенной щелочности растворов. Синтезированный в этих условиях бериллонит-альбитовый агрегат свидетельствует о достаточно легком прохождении подобной реакции в случае присутствия фосфора в альбитизирующих щелочных растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завершая рассматриваемый этап экспериментального изучения условий образования и изменения минералов бериллия авторы далеки от мысли утверждать его в качестве исчерпывающего решения поставленной проблемы.

Произведенный в первой части предлагаемой работы разбор природных парагенезисов берилла свидетельствует о значительном разнообразии генетических ситуаций, в которых появляются минералы бериллия, а следовательно, и о чрезвычайном обилии факторов, влияющих на их образование в природе. Поскольку даже самый совершенный эксперимент не позволяет в полной мере воспроизвести картину любого природного процесса, всякая лабораторная попытка изучения процессов минералообразования является в итоге только моделью этого процесса со строго ограниченным набором изучаемых факторов. Но, с другой стороны, ограничения в выборе экспериментально изучаемых факторов, регулирующих процессы минералообразования, позволяют более наглядно представить, пусть и в приближенном виде, весь ход того или иного процесса, тем более что эти факторы отбираются по степени их максимальной представительности, общности и однозначности на основе всестороннего анализа как можно большего числа природных фактов.

Предлагаемая работа не представляет собой исключения из этого правила, являясь лишь попыткой моделирования отдельных деталей миграции и концентрации берилла в природных процессах.

В свете проведенных экспериментов в значительной мере уточнены высказывавшиеся ранее представления о выносе бериллия, содержащегося в качестве примеси в плагиоклазах гранитоидов, в процессе высокотемпературного калиевого метасоматоза кислых интрузивных пород.

Во всех опытах взаимодействие калиевых высокотемпературных растворов, содержащих бериллий и фтор, с альбитом не сопровождалось образованием бериллиевых минералов. Напротив, взаимодействие фтор-калиевых и карбонатно-калиевых растворов с бериллом постоянно сопровождается замещением берилла калиевым полевым шпатом и выносом всего бериллия, содержавшегося в твердой фазе, в раствор. Таким образом, повышение активности калия в растворах благоприятствует переходу бериллия в раствор.

где он сохраняется в виде подвижных кислотных или щелочных комплексов.

В процессе микроклинизации гранитоидов бериллий переходит в раствор вместе с натрием и кальцием, которые сменяют в растворе наиболее сильное среди петрогенных элементов основание — калий. При интенсивном развитии калиевого метасоматоза гранитоидов, первично обогащенных бериллием, на этой стадии послемагматического процесса имеет место вынос значительных количеств бериллия. В рассматриваемом случае возможно образование практически интересных концентраций бериллия в зонах экзоконтакта гранитных массивов с широко проявленной микроклинизацией.

Анализ природных парагенезисов минералов бериллия, проведенный в первой части работы, позволил сделать вывод, что во всех высокотемпературных типах его месторождений решающим фактором концентраций бериллия, т. е. образования бериллиевых минералов, является резкое увеличение щелочности минералообразующих растворов при их взаимодействии с вмещающими силикатными или карбонатными породами.

Таким образом, моделирование образования берилла при взаимодействии растворов, содержащих мобильные комплексы Be, с различными типами пород и являлось первой задачей экспериментального исследования.

Обработывая калиевый полевой шпат кислотными растворами, содержащими фторбериллат натрия, а затем воздействуя на альбит бериллий-фтор-содержащими растворами последовательно увеличивающейся кислотности, мы получили две фазы концентрации берилла, характеризующиеся собственными парагенезисами:

- 1) на фронте взаимодействия $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$ -содержащих растворов с микроклином, в условиях повышения щелочности растворов;
- 2) при взаимодействии бериллий-фтор-содержащих растворов с альбитом.

Гидролитическое разложение альбита сопровождалось образованием берилл-слюдяного парагенезиса. Последний в условиях максимальной кислотности растворов сменялся «топазо-кварцевым».

Между первой и второй фазами концентрации берилла постоянно возникала стерильная в отношении берилла зона альбита.

Парагенетическая ассоциация, полученная в опытах, иллюстрировавших взаимодействие натриевых фторбериллатных растворов с микроклином, практически аналогична природным парагенезисам, наблюдавшимся в апогранитовых и пегматитовых месторождениях берилла, в которых берилл образуется на фронте замещения микроклина альбитом. Правда, если в случае апогранитов имеется основание предполагать ведущую роль фторидных форм переноса бериллия, то для пегматитов, обычно не отличающихся сколько-нибудь значительной ролью фтора в процессах замещения, следует (несмотря на полную аналогию реакции образования берилла)

предполагать участие в переносе бериллия и кристаллизации берилла мобильных комплексных соединений иного состава (карбонатных, хлоридных).

Парагенетические ассоциации, синтезированные при взаимодействии альбита с бериллий-фторсодержащими растворами, являются достаточно четкой моделью природных парагенезисов бериллия в грейзеновых месторождениях. Это проявилось, в частности, в значительной близости экспериментальных парагенезисов природным парагенетическим ассоциациям грейзенов, образованным в условиях высокой активности фтора. При этом эксперименты доказали закономерную связь состава кристаллизующихся бериллиевых минералов с режимом кислотности — щелочности минералообразующих растворов. Диаграмма зависимости парагенезиса бериллиеносных грейзенов от химических потенциалов фтора и сильных оснований, разработанная по результатам анализа природных парагенетических ассоциаций, для части, характеризующей парагенезисы, образованные в условиях высокого химического потенциала фтора, оказалась вполне пригодной и для анализа синтетических парагенезисов.

Проведенные эксперименты позволяют по-новому подойти к анализу явлений переотложения берилла, крайне характерных для заключительных этапов стадии грейзенизации в алюмосиликатных породах. Значительную роль в этом процессе, несомненно, играет уголекислота, активность которой на заключительных этапах грейзенового процесса должна возрастать по мере уменьшения активности фтора. При этом экспериментально вновь подтверждена роль комплексобразования в кристаллизации минералов бериллия различного состава. В настоящее время не вызывает сомнения, что ведущим фактором, определяющим кристаллизацию из алюмосиликатного водного раствора берилла или простых силикатов бериллия — фенакита и берtrandита, является степень прочности алюминатных ацидокомплексов, они, несомненно, служат главной формой переноса алюминия в высокотемпературных растворах.

Установлено, что берилл в натрий-фторсодержащих растворах различной щелочности (разные отношения $\text{Na}:\text{F}$ в исходных растворах) растворяется инконгруэнтно с преимущественным выносом в раствор бериллия и кремния. Присутствие в растворе свободного фтора дополнительно осложняет картину разложения берилла, так как часть алюминия связывается с фтором в устойчивые, нереакционноспособные комплексы, в результате чего активность алюминия приближается к нулю.

Поэтому вопрос о переотложении берилла был связан с проблемой устойчивости фторалюминатных комплексов. Сама по себе эта проблема представляет предмет самостоятельного изучения и затрагивалась нами лишь в крайне ограниченной степени. Однако удалось выяснить, что присутствие в растворе карбонат-иона отрицательно влияет на устойчивость алюмофторидных комплек-

сов, и в присутствии $[\text{CO}_3]^{2-}$, а также при некотором избытке алюминия относительно состава берилла, удалось добиться устойчивого его переотложения.

$\text{K}^+ - \text{F}^-$ и $\text{K}^+ - [\text{CO}_3]^{2-}$ -содержащие растворы приводили к постоянному и полному замещению берилла калиевым полевым шпатом.

В условиях, когда берилл оказывался неустойчивым, среди продуктов разложения главными фазами оказывались берtrandит и фенакит. Причем, их появление закономерно связано со щелочностью.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов, направленных на выяснение геохимических условий образования и изменения минералов бериллия в высокотемпературных природных процессах, в общем подтверждают сформулированные в первой части работы представления о генезисе концентраций бериллия в месторождениях пегматитовой, апогранитовой и грейзеновой формаций, а также о ведущих закономерностях, определяющих особенности поведения бериллия в природных процессах.

Широкие пределы устойчивости парагенетических ассоциаций, содержащих берtrandит и, особенно, фенакит, установленные экспериментально, позволяют судить и о более широком распространении месторождений этих минералов в природе, чем это обычно считается.

Уже на основании имеющихся данных можно сделать вывод, что кажущаяся редкость фенакита и берtrandита в послемагматических месторождениях, связанных с гранитоидами, в первую очередь определяется трудностью диагностики этих минералов. Использование геохимических методов поисков и применение бериллометров позволяет успешно преодолеть эти трудности, способствуя выявлению новых типов природных концентраций бериллия, связанных с месторождениями фенакита и берtrandита.

Естественно, ограничения, связанные с характером выполненных экспериментов, должны вносить ряд существенных ограничений и в наши выводы. В первую очередь необходимо учитывать, что в условиях проведенных экспериментов мы имеем дело с закрытой системой, т. е. в процессе изучавшихся превращений, в отличие от природных, не происходит ни привноса, ни выноса каких-либо компонентов из системы.

Более частные отличия полученной экспериментальной модели от природного процесса заключаются в значительно более высоких концентрациях бериллия в проведенных опытах по сравнению с теми, которые имеют место в природе. В качестве реакционной среды в экспериментах использовались лишь щелочные полевые шпаты. Осталась неизученной возможная роль хлора в переносе бериллия в высокотемпературных процессах и т. д. В итоге мы получили лишь предварительные представления о некоторых частных моделях природных систем, содержащих бериллий, фтор и карбонат-ион и, в первую очередь, о системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{BeO} -$

$-\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ на изотерме 600°C , при плотности воды равной 0,4—0,6.

Выполненное экспериментальное исследование имеет чисто геохимическое поисковое значение и не претендует на сколько-нибудь строгое физико-химическое освещение наблюдавшихся явлений. Это задача дальнейших исследований, направление которых в настоящее время определяется необходимостью детального изучения равновесий выявленных реакций с целью строгого физико-химического описания поведения бериллия в процессах эндогенного минералообразования. Заслуживают всестороннего изучения в условиях высоких температур и давления также свойства комплексных соединений бериллия с различными аддентами (фтор, хлор, карбонат-ион, гидрокарбонат-ион). До настоящего времени получены лишь косвенные доказательства присутствия комплексных соединений в высокотемпературных растворах, основанные на анализе продуктов высокотемпературных превращений.

Весьма перспективным представляется продолжение исследований в условиях движущегося потока растворов, реагирующих с твердой фазой заданного состава.

Нет сомнения, что продолжение и совершенствование экспериментальных исследований в области моделирования высокотемпературных процессов минералообразования является одним из наиболее действенных путей познания сложных геохимических закономерностей, управляющих миграцией и концентрацией химических элементов в эндогенных процессах.

ЛИТЕРАТУРА

- Бадалов С. Т. Некоторые результаты изучения гидротермального гелина. «Зап. Узб. отд. Всесоюз. минерал. об-ва», 1956, вып. 10.
- Беус А. А. О зональности гранитных пегматитов. «Изв. АН СССР, серия геол.», 1951, № 6.
- Беус А. А. Об изоморфизме бериллия в связи с явлениями его концентрации и рассеяния. «Докл. АН СССР», 1953, 90, № 3.
- Беус А. А. К вопросу о происхождении зональности гранитных пегматитов. «Докл. АН СССР», 1954, 97, № 1.
- Беус А. А. Бериллий. Оценка месторождений при поисках и разведках. Госгеолтехиздат, 1956.
- Беус А. А. Геохимия бериллия. «Геохимия», 1956, № 5.
- Беус А. А. Особенности изоморфного вхождения бериллия в кристаллические структуры минералов. «Геохимия», 1956, № 1.
- Беус А. А. О бериллиевом везувияне. Тр. Мин. музея АН СССР, 1957, вып. 8.
- Беус А. А. Роль комплексных соединений в переносе и концентрации редких элементов. «Геохимия», 1958, № 4.
- Беус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. Изд-во АН СССР, 1960.
- Беус А. А. Геохимия грейзеновых месторождений и закономерности распространения в них редких элементов. Изд-во АН СССР, 1960. (Международ. геол. конгресс. XXI сессия. Докл. советских геологов. «Геохимические циклы»).
- Беус А. А. Распределение бериллия в гранитах. «Геохимия», 1961, № 5.
- Беус А. А. Режим кислотности — щелочности, как фактор концентрации

редких элементов в процессах метасоматоза. В сб.: «Физико-химические проблемы формирования пород и руд». Изд-во АН СССР, 1961.

Беус А. А. Геохимический анализ явлений послемагматического метасоматоза и рудообразования в гранитоидах. В сб.: «Химия земной коры», т. I. Изд-во АН СССР, 1963.

Беус А. А., Залашкова Н. Е. О генезисе натриевой модификации берилла в гранитных пегматитах. Мин. сб. Львовск. геол. общ. 1956, № 10.

Беус А. А., Залашкова Н. Е. О процессах высокотемпературного послемагматического метасоматоза в гранитоидах. «Изв. АН СССР, серия геол.», 1962, № 4.

Беус А. А., Ситнин А. А. Бериллсодержащие граниты. В сб.: «Геология месторождений редких элементов», вып. 4. Госгеолтехиздат, 1959.

Беус А. А., Ситнин А. А. Микролитсодержащие граниты — новый перспективный тип месторождений тантала. «Разведка недр», 1960, № 10.

Беус А. А., Соболев Б. П. О галондном переносе элементов в эндогенных процессах. В сб.: «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов». Изд-во АН СССР, 1962.

Беус А. А., Соболев Б. П. Геохимия процессов высокотемпературного послемагматического минералообразования. Изд-во «Недра», 1964. Междунар. геол. конгресс. XXII сессия. Докл. советских геологов. «Проблемы генезиса руд».

Беус А. А., Северов Э. А., Ситнин А. А., Субботин К. Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). Изд-во АН СССР, 1962.

Беус А. А., Субботин К. Д. Литий, бериллий и фтор, как индикаторы глубинных поисков редкометалльных апогранитов. «Сов. геология», 1964, № 5.

Беус А. А., Соболев Б. П., Диков Ю. П. К геохимической истории бериллия в процессах высокотемпературного послемагматического минералообразования. «Геохимия», 1963, № 3.

Беус А. А., Наджарян Г. М., Пашутин В. П. Некоторые результаты исследования зависимости рН растворов фтористых соединений от изменения температуры и давления. В кн.: «Экспериментальные исследования в области геохимии редких элементов». Изд-во «Наука», 1966.

Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. IV. Изд-во АН СССР, 1959.

Власов К. А. Месторождение берилла Изумрудных Копей. В кн.: «Сб. научн. работ комсомольцев АН СССР». Изд-во АН СССР, 1936.

Власов К. А. Каталитическая роль фтора в процессе десиликации пегматита и генезиса берилла. Изд-во АН СССР, 1938. (Тр. Ломоносовск. инст. геохим., кристаллогр. и минералогии, вып. 9.)

Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, 1959.

Власов К. А., Кутукова Е. И. Изумрудные копи. Изд-во АН СССР, 1960.

Ганеев И. Г. К геохимии бериллия. «Геохимия», 1961, № 5.

Ганеев И. Г. О возможном переносе вещества в форме сложных комплексов соединений. «Геохимия», 1962, № 10.

Георгиевская О. Г. К вопросу о генезисе ритмично-витиеватой полосчатой текстуры рудных тел некоторых контактово-метасоматических месторождений. «Докл. АН СССР», 1955, 101, № 5.

Герасимовский В. И. Геохимия бериллия в нефелиновых сиенитах. «Геохимия», 1965, № 5.

Гинзбург А. И. К вопросу о химическом составе берилла. Тр. минерал. музея АН СССР, 1955, вып. 7.

Гинзбург А. И. Минерало-геохимическая характеристика литиевых пегматитов. Тр. Мин. музея АН СССР, 1957, вып. 8.

Гинзбург А. И. Пневматолито-гидротермальные месторождения бериллия. Госгеолтехиздат, 1959. («Геология месторождений редких элементов», вып. 4).

Говоров И. Н. Особенности минералогии и генезиса оловянно-бериллиево-флюоритовых месторождений Дальнего Востока. «Изв. АН СССР, серия геол.», 1958, № 1.

Говоров И. Н. Грейзенизация карбонатных пород. Изд-во АН УССР, 1960. (Междунар. геол. конгресс. XXI сессия. Докл. советских геологов. Проблема 14. Гранито-гнейсы.)

Говоров И. Н., Стунжас А. А. О формах переноса бериллия при щелочном метасоматозе. «Геохимия», 1963, № 4.

Гольдшмидт В. М., Петерс К. К. К геохимии бериллия. В кн.: «Сборник статей по редким элементам». ГОНТИ, 1938.

Гурвич С. И., Брусницына Н. В., Дусяцкий В. А., Лунько В. Ф. Новый перспективный тип бериллиево-цинкового оруденения. «Разведка и охрана недр», 1962, № 8.

Гурвич С. И., Зубков Л. Б., Галецкий Л. С. Геолого-минералогические особенности бериллиевого оруденения, связанного с гентгельвином. «Сов. геология», 1965, № 2.

Джанс Р. Г. «Риббон-рок» — необычные бериллиеносные тактиты. В кн.: «Геохимия, минералогия и месторождения бериллия». Изд-во иностр. лит., 1955 (Бериллий—3).

Заболотная Н. П., Новикова М. И., Шацкая В. Т. Вольфрам-молибден-олово-бериллиевые месторождения и условия их образования. Госгеолтехиздат, 1960. («Геология месторождений редких элементов», вып. 18.)

Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.

Мартынова О. И. Некоторые вопросы растворимости малолетучих неорганических соединений в водяном паре при высоких температурах и давлениях. «Журнал физической химии», 38, 1964, № 5.

Михеев В. И. Рентгенографический определитель минералов. Изд-во АН СССР, 1959.

Новикова М. И., Шацкая В. Т. Некоторые особенности пневматолито-гидротермальных месторождений берилла. В сб.: «Минеральное сырье», вып. 1, 1960.

Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. Госхимиздат, 1956.

Руб М. Г. Грейзены Юго-Западного Приморья и их генезис. Изд-во АН СССР, 1957. (Тр. ИГЕМ, вып. 5.)

Соболев Б. П. Фторокомплексные соединения в надкритических и гидротермальных растворах. Четвертая конференция молодых научных сотрудников ИМГРЭ, 1962.

Соболев Б. П. Некоторые черты химии комплексных фтористых соединений бериллия в высокотемпературных растворах. Сообщение I. Устойчивость фторбериллатов натрия и калия в высокотемпературных растворах. «Геология рудных м-ний», 1964, № 3.

Соболев Б. П., Новоселова А. В. О роли фтористых соединений в переносе бериллия и образовании фенакита. «Геохимия», 1959, № 1.

Соболев Б. П., Пашутин В. П. О фторидном переносе бериллия в надкритических (паровых) растворах. Фторидный перенос бериллия в надкритических растворах. Изд-во АН СССР, 1963. (Тр. ИМГРЭ, вып. 18.)

Соболев Б. П., Диков Ю. П. Метасоматическое взаимодействие паровых растворов фторбериллата натрия с калиевым полевым шпатом. «Геология рудных м-ний», 1964, № 5.

Солодов Н. А. Внутреннее строение и геохимия редкометалльных гранитных пегматитов. Изд-во АН СССР, 1962.

Пятницкий П. П. Геологические исследования в Изумрудном районе на Урале. «Изв. Геол. Ком.», 1929, 48, № 3.

Пятницкий П. П. Геологические исследования в Изумрудном районе на Урале. 2. Тр. Гл. Геол.-разв. Упр., 1932, вып. 75.

Фекличев В. Г. Берилл. Изд-во «Наука», 1964.

Ферсман А. Е. Происхождение Изумрудных Копей на Урале. «Докл. АН СССР», сер. А, апрель—июнь, 1925.

Ферсман А. Е. Геохимия, 2-е изд., т. 1—4, А. Госхимтехиздат, 1933—1939.
 Ферсман А. Е. Пегматиты, 3-е изд., т. 1. Изд-во АН СССР, 1940.
 Щерба Г. Н., Степанов В. В., Мухля К. А. Бериллиевое и тантал-ниобиевое оруденение в связи с гранитоидами. Изд-во «Наука», 1964.
 Щербина В. В. Способы выяснения форм переноса химических элементов в геохимических процессах. «Геохимия», 1962, № 11.
 Anon R. Growing of artifical emerald. International electronic, vol. V, No. 2, 1963.
 Armstutz A., Borloz A. Arch. Sci. phys.-natur. 17 suppl. 1935.
 Bowen N. L., Tuttle O. F. The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$. Journ. Geol., 1950, N 5.
 Cuonick R. E., Poulson R. E. Nuclear magnetic resonance of aluminium fluoride complexes. Journ. Amer. Chem. Soc. 79, No. 19, 1957.
 Ebelmen J. J. Memoire sur une nouvelle methode pour obtenir des combinaisons cristallisees par la voie sèche, et sur des applications á la reproduction des espèces minérales. Ann. Chim. phys., 1848, 22, N 3.
 Espig H. Der synthetische Smaragd.—Z. Kristallogr., 1935, 92.
 Gentile A. L., Cripe D. M., Andres T. H. The flame fusion synthesis of emerald. Amer. Mineralogist, vol. 48, No. 7—8, 1963.
 Gogers A. F., Sperisen F. T. American synthetic emerald. Amer. Mineralogist, 1942, 27, No. 11.
 Hauteфинelle P., Parrey A. Sur la reproduction de la phénacite et de l'emeralde. C. r. Acad. sci., c VI, 1888.
 Jaeger M., Espig H. Der synthetische smaragd. Dtsch. Goldschmiede Ztg., 1935, 38.
 Mitchell W. A. A method for quantitative mineralogical analysis by x-ray powder diffraction. Min. Mag., No. 249, 1960.
 Praag G. Van. Synthetic quartz crystals. Geol. Mag., 1947, 84, No. 2.
 Rankama K., Sahama T. Geochemistry. Chicago, 1950.
 Saito H., Kubota H., Kunimoti J. Chem. Soc. Japan Industr., Chem. Soc., 1958, 61, No. 5.
 Sandell E. B. Beryllium content in igneous rocks. Geochem. et Cosmochim. Acta., 1952, 2.
 Schreyer W., Joder H. S. Cordierite— H_2O system Ann. Rept. of the director of the Geophysical Lab. Carnegie Institution, 1957—1958.
 Sense K. A., Stone R. W. Vapor pressure and molecular composition of the sodium fluoride—beryllium fluoride system. Journ. Phys. Chem., 62, No. 4, 1958.
 Torkar K. Untersuchungen über Aluminiumhydroxide und oxide. II Mitt. Die Bildung von α -Aluminiumoxid aus AlF_3 . Monatsh. Chem., 1962, 93, No. 3.
 Traube H. Ueber die Künstliche Darstellung des Berylls. Neues Jahrb. Mineral., 1894.
 Webster R. The emerald. J. Gemmology, 1955, 5.
 Wyart J., Scoavnicar S. Synthèse hydrothermal du beryl. Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr., 1957, 80.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
Глава I. Геохимия бериллия в магматических горных породах	5
1. Распространение бериллия в земной коре	5
2. Поведение бериллия в процессах магматического минералообразования и высокотемпературного послемагматического изменения интрузивных пород	15
Глава II. Геолого-минералогические особенности концентрации бериллия в месторождениях	19
1. Общие сведения	19
2. Пегматитовые месторождения бериллия	25
Распределение бериллия в гранитных пегматитах по вертикали	36
3. Бериллиеносные метасоматически измененные граниты (апограниты)	39
4. Месторождения бериллия грейзеновой формации	48
Месторождения бериллия грейзеновой формации среди кислых и ультракислых алюмосиликатных пород — собственно грейзеновые месторождения	49
Месторождения бериллия грейзеновой формации среди ультраосновных и основных пород	63
Месторождения бериллия грейзеновой формации среди карбонатных пород	72
5. Месторождения бериллия высокотемпературной кварцевожильной формации	80
6. Месторождения бериллия, связанные с формациями средне- и низкотемпературных гидротермальных образований	88
Глава III. Экспериментальное моделирование процессов образования минералов бериллия	94
1. Введение	94
2. Экспериментальное оборудование	96
3. Постановка опытов и методика обработки результатов	97
4. Экспериментальные парагенезисы бериллиевых минералов и продуктов их гидротермального изменения	101
Опыты по синтезу берилла в гидротермальных условиях	101
Поведение берилла и сопутствующих ему фаз в условиях последовательно увеличивающейся кислотности растворов	105

Взаимодействие калий-фторбериллатных растворов с альбитом . . .	114
Взаимодействие фтор-бериллийсодержащих растворов с калиевым полевым шпатом . . .	116
Взаимодействие берилла с высокотемпературными растворами, со- держащими различные анионы . . .	118
Изменение берилла в растворах NaOH и KOH . . .	143
Изменение берилла литийсодержащими растворами . . .	144
5. Результаты экспериментальных исследований . . .	144
Заключение . . .	151

Беус Алексей Александрович,

Диков Юрий Павлович

ГЕОХИМИЯ БЕРИЛЛИЯ В ПРОЦЕССАХ ЭНДОГЕННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Ведущий редактор Соломатина З. Д.

Технический редактор Найданова В. И.

Корректор Латай А. Б.

Художник Колосс М. Ф.

Подписано к набору 30/IX—66 г.

Подписано к печати 27/II—67 г.

Формат 60×90¹/₁₆

Бумага № 1

Печ. л. 10

Уч.-изд. л. 10,53

Т. 00885

Тираж 1700 экз.

Зак. № 879/2454-4

Цена 81 коп.

Индекс 1-4-1

Издательство «Недра». Москва К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Типография фабрики № 9 ГУГК