

А. С. НАЗАРОВА, В. Г. ХИТРОВ
О СОДЕРЖАНИИ БОРА
В ФЕНАКИТЕ И БЕРТРАНДИТЕ

Изучение фенакита и берtrandита из руд флюорит-фенакит-берtrandитового месторождения Сибири показало наличие в этих минералах в качестве постоянной примеси бора и германия при практическом отсутствии в них примесей других элементов. Количество бора в названных минералах значительно превышает содержание его в рудах этого месторождения, а также в интрузивных породах, в которых отсутствуют собственно борные минералы (табл. 1).

Таблица 1

Содержание бора (%) в различной степени измененных интрузивных породах *

Порода	Неизмененные	Слабо альбитизированные	Интенсивно альбитизированные	Слюдисто-кварцевый метасоматит	Примечание
Лейкократовые кварцевые сиениты (I фаза)	0,0007—0,0016	0,0035—0,0047	0,003	0,017	Кларк, по А. П. Виноградову (1956), 0,0015
Кварцевые сиенит-порфиры (II фаза)	0,0016	0,0019—0,0038	—	—	То же
Керсантиты (III фаза)	0,0072 **	—	0,002	—	0,0015

* Все количественные определения бора произведены В. Г. Хитровым предложенным им методом микроспектрального анализа (Савров, Хитров, 1962; Хитров, 1964).
** Анализ может быть завышен из-за присутствия в породе значительных количеств пирита, что повышает в пробе содержание железа.

Содержание бора во вмещающих породах и рудах (при отсутствии борных минералов) следующее (вес. %):

- Метаморфизованный известняк 0,0013 (2)
- Ороговикованный углисто-глинисто-карбонатный сланец . . 0,0021 (3)
- Флюоритизированный актинолит-везувиан-тремолитовый скарн 0,0013 (2)
- Микроклин-флюоритовая руда с фенакитом 0,0025 (2)
- Флюорит-альбитовая руда с берtrandитом 0,0063 (2)

Примечание. В скобках указано общее количество аналитов.

Накопление бора в бериллиевых минералах является малоизвестным фактором, которому и посвящается эта статья.

Месторождение, из руд которого исследовали фенакит и берtrandит, залегает в неоднородных существенно карбонатных породах, представлен-

ных известняками с пропластками ороговикованных карбонатно-углисто-глинистых сланцев, слагающих ядро антиклинальной складки. Рудные тела представляют собой минерализованные зоны дробления, приуроченные к сериям послескладчатых субпараллельных тектонических нарушений, опережающих крупный локальный разлом. Располагаются они в экзоконтакте интрузии субщелочных кварцевых сиенитов и сиенит-порфиров, относящихся к формации субщелочных малых интрузий мезозойского возраста, образованной в три фазы.

Типичным контактовым изменением вмещающих пород является скарирование известняков. Флюорит-фенакит-берtrandитовая минерализация накладывалась главным образом на вмещающие карбонатные и контактово-измененные породы. При этом образование руд происходило в два этапа в результате воздействия существенно фтористых растворов на карбонатные породы.

Первый этап фиксировался образованием микроклин-флюоритовой породы с фенакитом, а второй — выделением альбит-кварц-берtrandитовой минеральной ассоциации, которая накладывалась на минеральные ассоциации первого этапа. Необходимыми факторами, обусловившими образование силикатов бериллия (фенакита и берtrandита) в этом процессе, помимо специализации гидротермальных растворов явились повышенная их щелочность и высокий окислительный потенциал.

Содержание бора в породах и рудообразующих минералах месторождения следующее (вес. %):

Минералы интрузивных пород

Микроклин (моноклинный)	3—5·10 ⁻⁴ (2)
Кварц (из кварцевых сиенитов),	3—5·10 ⁻⁴ (1)

Минералы из контактово-метасоматических (скарнированных пород)

Актинолит (из рудного тела)	Не обн. (1)
Везувиан	
вдали от рудных тел	Не обн. (2)
то же	3—5·10 ⁻⁴ (2)
из рудного тела	0,005 (1)
Тремолит	0,0008—0,001 (2)

Минералы из рудных тел

Микроклин (триклинный) из микроклин-флюоритовой руды с фенакитом	Не обн. (1)
Фенакит	0,015 (2)
Альбит № 8 из альбит-флюоритовой руды с берtrandитом	3—5·10 ⁻⁴ (1)
Берtrandит	0,0506 (5)

Примечание. В скобках указано общее количество проанализированных проб.

Одной из геохимических особенностей неизмененных интрузивных пород является низкое содержание в них и их минералах бора, которое увеличивается с повышением интенсивности проявления в них постмагматических метасоматических изменений (см. табл. 1).

Наиболее высокое содержание бора отмечается в слюдисто-кварцевом метасоматите, вероятно, за счет накопления его в гидромусковите, составляющем около 10% общего состава породы, если учесть установленное Хердером (Harder, 1959) повышение содержания бора в гидромусковите до 0,2%.

Небольшими содержаниями бора отличаются также карбонатные и контактово-измененные вмещающие породы и слагающие их минералы, причем даже такой минерал, как везувиан (см. выше), для

которого вообще характерно повышенное содержание бора (Бетехтин, 1950), отличается непостоянными и очень низкими концентрациями этого элемента, достигающими 0,005% в везувиане из рудного тела.

Только руды месторождения характеризуются повышенными концентрациями бора по сравнению с интрузивными и вмещающими породами (см. стр. 195).

Повышенная бороносность руд объясняется накоплением бора в фенаките и берtrandите при практическом отсутствии его в других минералах, т. е. бороносность руд обусловлена изоморфизмом бора в ортосиликатах и диортосиликатах бериллия. Этот факт интересен еще и потому, что бор в процессе формирования руд не являлся основным «минерализатором»;

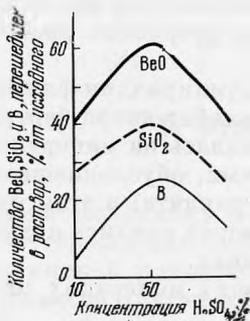


Рис. Переход в раствор бериллия, кремния и бора при растворении берtrandита серной кислотой различной концентрации

он, по-видимому, присутствовал в рудообразующих растворах в небольших количествах, накапливался в ходе процесса и фиксировался в фенаките и берtrandите, которые являются единственными силикатами в стадии образования бериллиевой минерализации.

Выше подчеркивалось, что силикаты бериллия в изучаемом месторождении образовались в среде с повышенной щелочностью. В таких условиях, как это показал В. Л. Барсуков (1960), бор мог образовывать тетраэдр $[\text{BO}_3\text{OH}]^{4-}$ с полноковалентными связями, что и обеспечивает его изоморфизм с тетраэдром кремния в ортосиликатах. Последним, вероятно, и можно объяснить присутствие бора в фенаките.

Возможность такого изоструктурного замещения сказывается на геохимическом родстве бора и кремния, которое было подчеркнуто Г. С. Момджи (1955) на основании близости вычисленных им потенциалов возбуждения валентных электродов этих элементов. Это видно из следующих данных (в электрон-вольтах; по Г. С. Момджи, 1955):

	S ¹	S ²	P ¹	P ²
Be	8,28	9,30	—	—
B	12,75	16,71	8,28	—
Si	11,49	17,06	8,15	8,14

Близость рядов потенциалов возбуждения, свидетельствующая о некоторой близости геохимических свойств бора и кремния, по-видимому, имела решающее значение для образования тетраэдра $[\text{BO}_3\text{OH}]^{4-}$ и, следовательно, для вхождения бора в ортосиликат бериллия.

Бор в берtrandите, вероятно, тоже входит в решетку минерала. Основанием для такого предположения является тот факт, что при растворении берtrandита в серной кислоте кремний, бериллий и бор переходят в раствор пропорционально (см. рисунок)¹. Характер изоморфного вхождения бора в берtrandит еще не ясен. Можно сделать два предположения:

1. Бор замещал бериллий, но такое непосредственное замещение невозможно, с одной стороны, из-за большого различия ионных радиусов этих элементов, а с другой, — вследствие резкого различия потенциалов возбуждения валентных электронов.

¹ Растворимость берtrandита изучалась автором совместно с Э. А. Журковой.

2. Бор замещал кремний. Механизм такого замещения в диортосиликатах еще не исследован.

Данные о содержании бора в фенаките и берtrandите, приведенные в табл. 2, показывают, что концентрация его в этих минералах непостоянна. Она колеблется как в минерале, взятом из одного и того же месторождения, так и в минерале, взятом из разных месторождений. Причина этого явления пока не установлена, но замечены следующие факторы:

Таблица 2

Содержание бора (вес. %) в бериллиевых минералах некоторых месторождений

Минерал	Флюорит-фенакит-берtrandитовое месторождение (Сибирь)	Вольфрам-моллибденовое месторождение (Казахстан)	Вольфрам-овое месторождение (Казахстан)	Бериллиевые литиевые пегматиты Сибирь	Изумрудные копи (Урал)	Кварцевые жилы с бериллом, фенакитом и флюоритом (штаты Невада, Маунт-Уилер; Lee, Erd, 1963)
Фенакит	0,0015 (2)	—	—	—	0,0002 (1)	0,032 (1)
Берtrandит	0,0506 * (5)	0,217 **	0,0275 *** (2)	—	—	—
Берилл . .	—	—	0,0002 (1)	0,0035 (4)	—	—
"	—	—	—	(3÷5) 10 ⁻⁴	—	—
Бавенит . .	—	—	—	0,02 (1)	—	—
Хризоберилл	—	—	—	0,006 (1)	—	—

Примечание. Колебания содержания бора: * 0,03—0,08; ** 0,18—0,255; *** 0,03—0,085.

1. В фенаките бор присутствует в большем количестве в том случае, когда в рудах месторождения нет собственных минералов бора (например, месторождение Маунт-Уилер и флюорит-фенакит-берtrandитовое месторождение Сибири). В фенаките из месторождения, в котором минералы бора присутствуют и выделялись раньше фенакита, бор содержится в ничтожных количествах (0,0002 %).

2. В берtrandите из месторождений, в которых отсутствует боровая минерализация, концентрация бора выше, чем в берtrandите из месторождения, где имеется, например, турмалин.

3. Бор входит и в другие бериллиевые минералы. Нами установлен он в берилле, бавените и хризоберилле из пегматитов Сибири, причем характерно, что в берилле, ассоциирующемся с турмалином и кварцем, содержание бора выше, чем в берилле более поздней генерации, ассоциирующемся с альбитом.

ВЫВОДЫ

Изложенное выше позволяет сделать некоторые выводы:

1. Бор часто присутствует в фенаките и берtrandите из различных месторождений; концентрации его в этих минералах колеблются в пределах от тысячных долей до 0,225 %.

2. В берtrandите бор входит в кристаллическую решетку минерала; характер изоморфного вхождения не выяснен.

3. Вхождение бора в фенакит можно объяснить изоструктурным замещением кремнекислородного тетраэдра на тетраэдр $[\text{BO}_3\text{OH}]^{4-}$ в условиях повышенной щелочности минералообразующей среды по аналогии с доказанным ранее В. Л. Барсуковым вхождением бора в решетку других ортосиликатов. Возможность такого замещения обусловлена в значительной степени близостью потенциалов возбуждения валентных электронов кремния и бора.

4. Высказывается предположение, что наибольшие концентрации бора в фенаките и берtrandите образуются в тех случаях, когда в рудах месторождений нет собственных минералов бора; в тех же месторождениях, в которых минералы бора присутствуют и выделялись раньше силикатов бериллия, в последних бор содержится в ничтожных количествах.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсуков В. М. О минералах-индикаторах бороносности скарнов.— *Геохимия*, 1960, № 5.
- Бетехтин А. Г. *Минералогия*. Госгеолтехиздат, 1950.
- Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— *Геохимия*, 1956, № 1.
- Момджи Г. С. О потенциалах возбуждения.— *Докл. АН СССР*, 101, № 4, 1955.
- Ставров О. Д., Хитров В. Г. Бор в породах и пегматитах Восточного Саяна.— *Геохимия*, 1962, № 1.
- Хитров В. Г. Микроштатив МШХ-2 для спектрального анализа миллиграммовых количеств минеральных веществ методом всасывания их в дуговой разряд.— *Бюлл. Научно-техн. инф. ГГК СССР*, 1964, № 3 (53).
- Hardeg H. Beitrag zur Geochemie des Bors.— *Nachr d. Ac. d. Wiss. in Gött., II. Matem. Phys.*, Kl. 4, 5, 6, 1959.
- Lee D. E., Erd R. C. Phenakite from the Mount Wheeler area. Snake Range. White Pine County, Nevada. — *Amer. Min.*, 1963, 48, N 1/2.