

Н. К. МАРШУКОВА

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА БЕРИЛЛОВ
НА ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Одной из характерных черт оловорудных месторождений, развитых в районах преимущественного развития карбонатных пород, является сочетание особенностей минерализации касситерит-кварцевого и касситерит-сульфидного типов, обычно пространственно разделенных.

В соответствии со сказанным рассматриваемые месторождения характеризуются проявлениями альбитовой, грейзеновой и кварцевой стадий минерализаций в раннем этапе и кварц-турмалиновой, турмалин-флюоритовой, сульфидной и кварц-флюорит-карбонатной — в позднем этапе. Минерализация раннего этапа пространственно и генетически тесно связана с гранитными интрузиями, формировавшимися в условиях относительно закрытых магматических камер без каких бы то ни было признаков ассимиляции боковых пород на месте их становления. Такая закрытость системы обусловила длительное сохранение большого количества минерализаторов и рудных элементов в насыщенном ими магматическом расплаве и в завершающий период формирования интрузий привела к интенсивным проявлениям процессов автосоматической альбитизации и грейзенозации по всей их массе, закончившихся образованием кварцевых рудных жил (касситерит-вольфрамит-кварцевые и вольфрамит-берилл-кварцевые жилы) в застывших к тому времени апикальных частях гранитных массивов. Рудные образования позднего этапа были сформированы послемагматическими растворами, имеющими общий глубинный источник с гранитами, которые дали минерализацию раннего этапа, и несколько отставшими от этой минерализации во времени. Возникавшие при этом рудные тела локализовались преимущественно во вмещающих карбонатных породах, активно взаимодействовавших с рудоносными растворами и претерпевших интенсивные и глубокие метасоматические преобразования.

Главными полезными компонентами в рудах месторождений являются олово, вольфрам и бериллий, к второстепенным относятся тантал, ниобий, молибден, висмут, серебро, медь, цинк и свинец. Все три главных компонента в той или иной мере присутствуют в минеральных комплексах двух последних стадий раннего этапа (грейзеновой и кварцевой) и во второй стадии позднего этапа (турмалин-флюоритовой).

В соответствии с изменениями характера рудоносных растворов в процессе минералообразования изменялись минеральные формы отдельных элементов и химический состав образованных ими минералов. Минеральные комплексы грейзеновой и кварцевой стадий, образованные кислыми растворами, содержат берилл и вольфрамит, в то время как в условиях щелочных растворов турмалин-флюоритовой стадии бериллий и вольфрам отлагались в форме натрий-кальциевой разновидности берилла и шеелита. Образование натрий-кальциевой разновидности берилла обусловлено

также взаимодействием щелочных рудоносных растворов с химически активными карбонатными породами, в результате которого растворы обогащались кальцием и значительное количество кальция вошло в состав берилла.

Берилл грейзеновой стадии минерализации представлен идиоморфными гексагональными, реже призматическими зернами, неправильными выделениями или присутствует в виде микроскопических прожилков сплошного берилла, секущих зерна микроклина. Идиоморфно-гексагональные и призматические формы зерен характерны для бериллов, образовавшихся в шпироподобных выделениях гранитов. Размер зерен колеблется в пределах $0,2 \times 1,5 - 1 \times 4$ см.

В шпироподобных образованиях берилл редко отмечается в виде единичных кристаллов и обычно слагает агрегаты крупных кристаллов, тесно ассоциирующихся с длиннопризматическим турмалином, совершенно отчетливо секущим зерна берилла. В виде неправильных выделений и микроскопических прожилков берилл отмечается также среди равномерно-зернистой массы гранитов. Ксеноморфные зерна берилла размером $0,1 - 1,0$ мм тесно ассоциируют здесь с зернами кварца, топаза и мусковита и, как правило, выполняют промежутки призматических зерен альбита. Берилл грейзенов окрашен в светлые зеленоватые тона.

В жилах, сложенных минеральным комплексом кварцевой стадии, берилл образует отдельные длиннопризматические зерна и агрегатные скопления зерен гексагонального сечения. Размер выделений берилла колеблется в широких пределах — от $0,2 - 5$ мм до $1,5 - 3,5$ см. Агрегатные скопления чаще всего приурочены к центральным частям жил и имеют вытянутую форму. Ширина таких скоплений достигает 1 см при самой различной длине — от 1 до 10 см и более. Берилл непрозрачный, реже полупрозрачный, окрашен в светлые зеленовато-голубые тона. Кристаллизуется он несколько раньше мусковита и позже кварца и полевого шпата.

Берилл турмалин-флюоритовой стадии минерализации резко отличается от бериллов грейзеновой и кварцевой стадии своей яркой голубоватосиней окраской и формой выделений. Для многих кристаллов берилла характерна четко выраженная зональность окраски. Центральные части кристаллов прозрачны и окрашены более ярко, чем полупрозрачные периферийные.

Наряду с идиоморфными призматическими кристаллами, имеющими совершенные гексагональные формы сечения, берилл нередко образует очень неправильные выделения, выполняющие промежутки зерен кварца. Обычно эти выделения содержат многочисленные включения тонкопризматического турмалина. Сам же берилл по периферии зерен часто корродируется гастингситом и мейонитом, который даже частично его замещает. Размер кристаллов берилла колеблется в пределах от $0,1 \times 0,2$ до $0,5 - 1,5$ см.

Рассматриваемый берилл турмалин-флюоритовой стадии отличается от обычных бериллов по своим оптическим и физическим свойствам. Отмечаются повышенные значения показателей преломления ($N_o = 1,589$; $N_e = 1,570$; $N_o - N_e = 0,019$) и значительный удельный вес его, равный $2,72$ г/см³.

Спектральный анализ бериллов различных стадий минерализации показал, что бериллы грейзеновой и кварцевой стадий почти не отличаются по содержащимся в них элементам-примесям. В этих бериллах присутствуют магний, марганец, железо, медь, титан, олово, цинк, ванадий, галлий, литий и кальций. В берилле турмалин-флюоритовой стадии присутствуют те же элементы, но количественные содержания таких элементов, как железо и кальций, часто превышают проценты. Кроме перечисленных элементов, здесь отмечаются свинец и сурьма.

Химические анализы и данные по оптическим и физическим свойствам бериллов основных стадий минерализации приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химические анализы бериллов различных стадий минерализации месторождений Иныльчесской группы

Компоненты	Грейзеновая стадия						
	вес. %	пересчет на 100%	молекулярный вес	молекулярные количества	атомные количества О	число атомов О, рассчитанное на 18	число атомов катионов
SiO ₂	65,70	66,81	60,06	1,1124	2,248	12,104	6,052
Al ₂ O ₃	18,21	18,52	101,94	0,1817	545	2,935	1,957
BeO	12,65	12,86	25,01	0,5142	514	2,768	2,768
Fe ₂ O ₃	1,00	1,02	159,70	0,0064	19	0,102	0,068
CaO	He обн.	—	—	—	—	—	—
MgO	»	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0,36	0,37	62,00	0,0060	6	0,032	0,064
K ₂ O	Сл.	—	—	—	—	—	—
Rb ₂ O	0,01	0,01	186,96	0,00005	0,1	0,0005	0,001
Cs ₂ O	0,093	0,10	281,82	0,00035	0,35	0,0019	0,004
Li ₂ O	0,31	0,32	29,83	0,0107	11	0,059	0,118
H ₂ O [±]	1,43	—	18,02	0,0794	79	0,43	—
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,77		Общий делитель: 3343 : 18=185,72				
Кристаллохимическая формула	99,77—1,43=98,34						
	Ca _{0,004} Rb _{0,001} Na _{0,004} (Be _{2,768} Li _{0,118} Si _{0,052} Al _{0,025}) _{2,963} (Fe ³⁺ _{0,068} Al _{1,932}) ₂ Si ₆ O ₁₈ ·0,43H ₂ O						
	Уд. вес	2,62					
	N _o	1,571					
	N _e	1,566					
N _o — N _e	0,005						
Компоненты	Кварцевая стадия						
	вес. %	пересчет на 100%	молекулярный вес	молекулярные количества	атомные количества О	число атомов О, рассчитанное на 18	число атомов катионов
SiO ₂	65,72	66,59	60,06	1,1087	2,217	12,016	6,008
Al ₂ O ₃	18,18	18,42	101,94	0,1807	542	2,938	1,959
BeO	12,89	13,07	25,01	0,5226	523	2,835	2,835
Fe ₂ O ₃	0,91	0,92	159,70	0,0053	17	0,092	0,061
CaO	He обн.	—	—	—	—	—	—
MgO	0,09	0,09	40,32	0,0022	2	0,011	0,011
Na ₂ O	0,32	0,32	62,00	0,0052	5	0,027	0,054
K ₂ O	He обн.	—	—	—	—	—	—
Rb ₂ O	0,012	0,012	186,96	0,00006	0,1	0,0005	0,001
Cs ₂ O	0,25	0,25	281,82	0,00089	0,9	0,0049	0,010
Li ₂ O	0,40	0,41	29,83	0,0137	14	0,076	0,152
H ₂ O [±]	1,49	—	18,02	0,0827	83	0,450	—
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100,19		Общий делитель: 3321 : 18=184,50				
	100,19—1,49=98,70						

Таблица 4 (окончание)

Кристаллохимическая формула	$\text{Na}_{0,051}\text{Rb}_{0,001}\text{Cs}_{0,010}\text{Li}_{0,026}(\text{Be}_{2,835}\text{Si}_{0,008}\text{Al}_{0,031}\text{Li}_{0,126})_{3,000}(\text{Fe}^{3+}_{0,061}\text{Mg}_{0,011}\text{Al}_{1,928})_{2,000}\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$	
	Уд. вес	2,63
	N_o	1,574—1,574
	N_e	1,566
	$N_o - N_e$	0,008

Компоненты	турмалин-флюоритовая стадия						
	вс. %	присчит на 100%	мол-к-лярный вес	мол-к-лярных количества	атомных количества О	число атомов О, рассчитанное на 18	число атомов катионов
SiO_2	56,63	53,24	60,06	0,9697	1,939	11,421	5,710
Al_2O_3	19,58	20,14	101,94	0,1976	593	3,493	2,328
BeO	6,23	6,41	25,01	0,2563	256	1,508	1,508
Fe_2O_3	1,22	1,25	159,70	0,0078	23	0,135	0,090
CaO	10,00	9,30	56,08	0,1658	166	0,978	0,978
MgO	0,51	0,52	40,32	0,0129	13	0,077	0,077
Na_2O	3,20	3,29	62,00	0,0531	53	0,312	0,624
K_2O	0,36	0,37	94,20	0,0039	4	0,024	0,048
Rb_2O	0,009	0,009	186,96	0,0005	0,1	0,0006	0,0012
Cs_2O	0,23	0,24	281,82	0,0009	1	0,006	0,012
Li_2O	0,22	0,23	29,88	0,0077	8	0,047	0,094
H_2O^\pm	1,20	—	18,02	0,0666	67	0,395	—
CO_2	0,42	—	—	—	—	—	—
F	0,28	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,81	Общий делитель: 3056 : 18 = 169,78					
	99,81—1,20=98,61						
Кристаллохимическая формула	$(\text{Ca}_{0,978}\text{Na}_{0,624}\text{K}_{0,043}\text{Rb}_{0,001}\text{Cs}_{0,012})_{1,663}(\text{Be}_{1,508}\text{Li}_{0,091}\text{Al}_{0,205})_{1,807}(\text{Fe}^{3+}_{0,090}\text{Mg}_{0,077}\text{Al}_{1,833})_{2,000}(\text{Si}_{3,710}\text{Al}_{0,280})_{6,000}\text{O}_{18} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$						
	Уд. вес	2,72					
	N_o	1,589					
	N_e	1,570					
	$N_o - N_e$	0,019					

Как видно из химических анализов и кристаллохимических формул [пересчитанных по Н. В. Белову (1959)], бериллы грейзеновой и кварцевой стадий довольно резко отличаются от берилла турмалин-флюоритовой стадии минерализации.

Для бериллов различных стадий минерализации характерны различные содержания окислов бериллия с резко выраженной тенденцией понижения содержания от грейзенов и кварцевых жил (12,65—12,89% BeO) к бериллу турмалин-флюоритовой стадии минерализации (6,23% BeO). При этом берилл турмалин-флюоритовой стадии минерализации содержит самое большое количество щелочей, суммарное количество которых равно 4,02%; из них на долю Na_2O приходится 3,2%, K_2O — 0,36 и редких щелочей 0,46%. Берилл кварцевой стадии минерализации содержит меньше щелочей (0,98%), причем основная часть приходится на долю редких щелочей (0,66%). Еще меньше щелочей содержит берилл грейзеновой стадии минерализации, содержащий 0,78% щелочей, в том числе 0,42% редких щелочей. По преобладанию тех или иных щелочей исследуемые бериллы можно назвать: натрово-литиевыми — бериллы грейзеновой и кварцевой стадий минерализации и литиево-натровым — берилл, турмалин-флюоритовой стадии минерализации.

Из табл. 1 видно, что увеличение количества катионов щелочей в бериллах турмалин-флюоритовой стадии минерализации влечет за собой уменьшение количества катионов бериллия. Устанавливаемая закономерность еще раз подтверждает вывод А. И. Гинзбурга (1955) об изоморфном замещении бериллия щелочами, к которому он пришел на основании сопоставления большого числа химических анализов бериллов.

В направлении от грейзенов к турмалин-флюоритовой стадии минерализации в бериллах наблюдается увеличение Al_2O_3 (от 18,21 до 19,58%), FeO (от 1,00 до 1,22%), MgO (от 0 до 0,51%) и CaO (от 0 до 10,00%). При этом резко уменьшается содержание SiO_2 (от 65,70 до 56,63%). Количество H_2O^+ понижается незначительно (от 1,49 до 1,20%).

Для выяснения влияния щелочей на структуру берилла было проведено исследование берилла турмалин-флюоритовой стадии минерализации рентгенометрическим методом порошка в лаборатории Г. А. Сидоренко. Съемка производилась в камере РКУ-114 (Гекар) при напряжении 35 кВ и силе тока 10 мА.

Рентгеновское изучение показало, что исследуемый берилл по параметрам элементарной ячейки отличается от типичных бесщелочных бериллов одновременным увеличением параметров a и c (табл. 2).

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки

Параметры элементарной ячейки	Исследуемый берилл	Стандартный бесщелочный берилл
$a, \text{Å}$	$9,233 \pm 0,030$	$3,207 \pm 0,025$
$b, \text{Å}$	$9,190 \pm 0,002$	$9,170 \pm 0,022$
c/a	0,995	0,996

Проведенные исследования не подтверждают выводы Т. А. Соседко (1957) о постоянстве параметра a для всех бериллов.

Изменение окраски берилла от бледной голубовато-зеленой в минеральных комплексах грейзеновой и кварцевой стадий до яркой голубовато-синей в турмалин-флюоритовой стадии, по-видимому, объясняется несколько повышенным содержанием в последнем примесей железа, которое, по данным ряда исследователей, влияет на

интенсивность окраски бериллов (Грум-Гржимайло, Певнева, 1956).

Наши исследования полностью согласуются с выводами И. Г. Павловой (1963), что наивысшие показатели преломления и содержания щелочей характерны для бериллов, образующихся в щелочную стадию метасоматоза среди пород основного состава, а минимальные — для бериллов, формирующихся в кислотную стадию среди кислых пород.

Таким образом, различия в составе и физических свойствах бериллов из определенных стадий минерализации указывают на специфику условий их формирования. Особенности состава и свойств бериллов грейзеновой и кварцевой стадий свидетельствуют о кислом составе растворов и довольно кислой среде, в которой происходило минералообразование. Кальциевый берилл турмалин-флюоритовой стадии образовался, по всей вероятности, из щелочных рудоносных растворов, активно взаимодействовавших с вмещающими породами.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Развернутые формулы берилла. — Геохимия, 1959, № 8.
 Гинзбург А. И. К вопросу о химическом составе берилла. — Труды Минерал. музея АН СССР, 1955, вып. 7.
 Грум-Гржимайло С. В., Певнева А. А. Кривые спектрального поглощения бериллов и топазов различных окрасок. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1956, вып. 2.
 Павлов И. Г. К вопросу о зависимости показателя преломления берилла от особенностей состава и условий его образования. — Докл. АН СССР, 1963, 150, № 2.
 Соседко Т. А. Изменение структуры и свойств в бериллах с повышенным содержанием щелочей. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 4.