

Е. В. ВЛАСОВА, Г. А. ТОПУНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ БЕРИЛЛОВ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ

Цель настоящей работы — детальное исследование инфракрасных спектров бериллов из Восточной Сибири, генетически связанных с меловыми гранитными интрузиями (Кузнецова, 1961, 1965), абсолютный возраст которых, определенный Л. В. Фирсовым по валиевому полевому шпату пегматитов, колеблется от 124 до 90 млн. лет. Представляло интерес проследить изменения в инфракрасных спектрах бериллов как различных генетических типов (пегматитового, грейзелового и др.), так и различных структурных зон одного пегматитового тела.

Сведения о химическом составе, физических свойствах и местоположении образцов (коллекция Г. А. Топуновой) приведены в таблице. Исследования инфракрасных спектров проведены Е. В. Власовой в лаборатории инфракрасной спектроскопии ИГЕМ АН СССР.

Инфракрасные спектры исследуемых бериллов были получены на спектрометре UR-10 с призмами KBr, NaCl и LiF (рабочая область 400–1800 и 3000–3800 см^{-1}). Технические данные съемки следующие: скорость сканирования 150 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$, щелевая программа —4, скорость записи 12 и 4 $\text{мм}/100\text{см}^{-1}$. Образцы приготавливали осаждением частиц минерала менее 5 $\mu\text{м}$ на подложку NaCl из суспензии в бутиловом спирте при съемке в области LiF для уменьшения рассеяния добавляли вазелиновое масло.

Полученные спектры отличаются большой стабильностью поглощения, связанных с колебаниями основных структурных связей кристаллической решетки, что позволяет дать общее описание инфракрасного спектра берилла (см. рис. 1, 2).

Область валентных и деформационных колебаний основных структурных элементов (1300–400 см^{-1})

Серия полос поглощения в области 1210–960 см^{-1} отвечает валентным асимметричным колебаниям связей Si—O в тетраэдрах кремнекислородного кольца. Расщепление полосы валентных колебаний свидетельствует о различии в энергетических характеристиках связей Si—O в составляющих кольцо тетраэдрах. Наиболее высокочастотная полоса 1210 см^{-1} появляющаяся (Лазарев, 1968) за счет увеличения углов Si—O—Si в цикле и влияния сильно поляризирующего иона Be, закономерно сдвигается в низкочастотную область для бериллов с большим содержанием щелочей, особенно Li, который изоморфно замещает Be (до 1190 см^{-1}). Это заставляет полагать, что полоса 1210 см^{-1} отражает колебания связей Si—O—(M). Слабая полоса, или плечо 1150–1140 см^{-1} , присутствует

Результаты химических анализов * и физические свойства бериллов
из месторождений различных генетических типов

	Кварц-мусковитовый грейзен с топазом в двуслюдяных гранитах		Слабо замещенные микроклин-альбитовые пегматиты в двуслюдяных гранитах (жилыные)			Замещенные микроклин-мусковитовые пегматиты в аляскитах (шлировые)			
	108 млн. лет		108 млн. лет			124 млн. лет			
	Участок грейзена, обогащенный топазом	Из кварц-мусковитовой зоны с топазом	Микроклин-кварцевая зона	Кварцевое ядро	Кварц-альбитовая зона	Микроклин-мусковитовая зона с альбитом	Кварцевое ядро (друзовая зона)	Кварц-берилловые шлиры в аляскиите	Кварцевое ядро (друзовая зона)
	90 **	91	43/21	1123	721	V	V-1	V-2	Б
SiO ₂	64,17	65,35	66,03	—	62,59	66,49	65,12	—	62,72
TiO ₂	Сл.	Сл.	Сл.	—	Сл.	0,00	Сл.	—	Не обн.
Al ₂ O ₃	19,13	18,73	19,11	—	20,83	18,08	20,53	—	18,16
Ca ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	1,53	2,13	0,24	—	1,35	0,40	1,47	—	1,14
MnO	Не обн.	Сл.	0,01	—	0,02	0,02	Сл.	—	Сл.
CaO	0,12	0,36	0,19	—	0,36	0,08	0,51	—	2,90
MgO	0,09	Сл.	0,16	—	0,10	0,00	1,16	—	0,17
BeO	13,10	11,66	12,70	—	12,15	13,04	11,52	—	12,94
K ₂ O	0,86	0,60	0,06	0,24	0,46	0,07	0,20	0,42	0,16
Na ₂ O	0,32	0,22	0,17	0,08	0,73	0,22	0,31	0,26	0,19
L ₂ O	0,07	0,01	Не обн.	0,01	0,04	Не обн.	0,02	0,05	Сл.
Rb ₂ O	Не обн.	0,05	» »	Не обн.	Не обн.	» »	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Cs ₂ O	0,01	0,02	0,006	0,17	0,15	0,025	0,025	0,05	0,041
H ₂ O ⁻	Не обн.	Не обн.	1,10	—	Не обн.	0,31	Не обн.	—	Не обн.
H ₂ O ⁺	1,09	0,95	—	—	1,69	0,73	0,50	—	0,38
Сумма	100,41	100,01	99,77	—	100,47	99,94	100,35	—	99,86
Структурный тип	nt	nt	tNa	—	tNa	tNa	tNa	—	nt
Цвет	Голубой	Голубовато-зеленый	Светло-зеленый	Зеленовато-белый	Голубой	Голубой	Голубовато-зеленый	Голубовато-зеленый	Голубой
Габитус	Мелкопризматический	Призматический	Призматический	Короткопризматический	Игольчатый	Длиннопризматический	Длиннопризматический	Призматический	
Отношение длины к ширине	От 4—3 : 1 до 2—1 1/2 : 1	От 4—3 : 1 до 2—1 1/2 : 1	От 5 : 1 до 2 1/2 : 1	От 4 : 1 до 2 : 1	От 3 : 1 до 2 : 1	От 20 : 1 до 10 : 1	От 12 : 1 до 6 : 1	От 6—8 : 1 до 3 : 1	От 4 : 1 до 2 : 1
Уд. вес	2,66	—	2,65	2,67	2,66	2,65	2,65	2,65	2,63
No	1,569	1,567	1,567	1,569	1,569	1,566	1,569	1,567	1,569
Ne	1,565	1,564	1,564	1,565	1,564	1,564	1,566	1,564	1,563
No—Ne	0,004	0,003	0,003	0,004	0,005	0,002	0,003	0,003	1,006

* Аналитики М. Белопольский, Т. Капитонова, В. Недобой.

** Номер образца.

Замещенные микроклин-мусковит альбитовые перматиты со сподуменом в кровле графита							
114 млн. лет							
Аплитовая зона	Апографическая микроклин-кварцевая зона	Кварц-мусковитовая зона	Кварц-мусковитовая зона (в контакте с альбитовой)	Клевсладитовая зона	Сподумен-микроклин-кварцевая зона	Кварцевое ядро	
370	415	383	404	26	296	118	
SiO ₂	—	—	67,61	64,33	64,62	66,24	65,70
TiO ₂	—	—	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
Al ₂ O ₃	—	—	17,57	18,45	18,28	17,44	18,11
Ga ₂ O ₃	—	—	—	—	0,0025	0,0020	0,0020
Fe ₂ O ₃	—	—	0,11	0,01	0,10	0,16	0,24
MnO	—	—	сл.	сл.	0,00	0,00	0,00
CaO	—	—	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00
MgO	—	—	сл.	сл.	0,03	0,04	0,00
BeO	12,50	12,00	12,71	11,86	12,36	13,17	13,31
K ₂ O	0,05	0,05	0,13	0,14	0,11	0,11	0,11
Na ₂ O	0,27	0,21	0,18	1,22	1,73	1,16	0,81
Li ₂ O	0,04	0,06	0,06	0,68	0,92	0,54	0,39
Rb ₂ O	не обн.	0,005	не обн.	0,02	не обн.	0,005	не обн.
Cs ₂ O	0,06	0,10	0,24	0,33	0,08	0,120	0,08
H ₂ O ⁻	—	—	0,00	0,00	0,00	0,06	0,08
H ₂ O ⁺	—	—	1,65	2,22	2,18	1,76	1,64
Сумма	—	—	100,31	99,81	100,44	100,83	100,49
Структурный тип			<i>to</i>	<i>tCs</i>	<i>tNa — Cs</i>	<i>ot</i>	<i>n</i>
Цвет	Бледно-желтый	Белый	Белый	Желтый	Молочно-белый	Светло-желтый	Зелено-то-желтый
Габитус	Длиннопризматический	Длиннопризматический	Зернистый неограниченный	Призматический	Короткопризматический	Призматический (сплюснутый)	Короткопризматический
Отношение длины к ширине	От 10:1 до 7:1	От 8:1 до 3:1	—	От 6:1 до 2:1	От 3:1 до 2:1	От 1:2 до 0,5:1,2	От 4:1 до 3:1
Уд. вес	2,67	2,68	2,68	2,71	2,67	2,69	2,71
<i>No</i>	1,581	1,579	1,581	1,582	1,584	1,581	1,581
<i>Ne</i>	1,575	1,575	1,575	1,578	1,579	1,578	1,575
<i>No—Ne</i>	0,006	0,004	0,006	0,004	0,005	0,003	0,006

в спектрах бериллов из замещенных жильных пегматитов и связана, по-видимому, также с появлением в решетке Li. Весьма интенсивная и стабильная полоса поглощения 960 см^{-1} отвечает колебаниями связи Si—O—Si в плоскости кремнекислородного кольца.

Более ионный характер связи Be—O по сравнению с характером связи Si—O приводит к смещению полосы поглощения ее валентных асимметричных колебаний в более низкочастотную область ($806\text{—}815\text{ см}^{-1}$). В бериллах, обогащенных щелочами, эта полоса сдвинута в сторону больших частот.

Полоса поглощения 745 см^{-1} , постоянно присутствующая в спектрах кольцевых силикатов (Плюснина, 1963), соответствует валентным симметричным колебаниям связи Si—O—Si. Эта полоса несколько меньше по интенсивности, чем полоса 806 см^{-1} , и не сдвигается по частоте.

Более низкочастотная область содержит полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связей Al—O в октаэдрическом окружении — 535 см^{-1} (Плюснина, 1964) и деформационным колебаниям Si—O и Be—O ($675, 595, 490\text{ см}^{-1}$).

Область валентных и деформационных колебаний воды ($1500\text{—}3800\text{ см}^{-1}$)

Вопрос о форме и положении воды в бериллах до сих пор является предметом дискуссий. Большинство авторов (Гинзбург, 1955; Бакакин, Белов, 1962) склонны относить воду в бериллах к «цеолитному» типу, так как удаление ее не сопровождается разрушением структуры. Однако высокие температуры обезвоживания и невозможность регидратации в атмосферных условиях указывают на значительную прочность связи воды со структурой. Данные ЯМР (Páge, Ducros, 1964) и исследование ориентированных срезов берилла в поляризованном инфракрасном излучении (Wickersham, Buchanan, 1959) позволяют прийти к выводу, что направление H—H группировок воды H—O—H параллельно оси «с» кристалла. Отсюда следует, что вода может быть помещена вдоль стенок больших пустот в каналах, при этом протоны будут ориентированы к ближайшим кислородам колец. Такое положение воды приближает ее к газообразному мономолекулярному состоянию, для которого известны активные в инфракрасном спектре колебания: деформационное (полоса поглощения 1595 см^{-1}) и два валентных — симметричное (3650 см^{-1}) и антисимметричное (3750 см^{-1}).

В спектрах всех исследованных бериллов присутствуют эти полосы поглощения с некоторым сдвигом, связанным, видимо, с нахождением воды в кристаллической решетке. В области деформационных колебаний полоса $1630\text{—}1640\text{ см}^{-1}$, а в области валентных — дублет 3600 и 3705 см^{-1} свидетельствуют о присутствии мономолекулярной воды (H—O—H) в четковидных каналах структуры. Однако конфигурация и относительная интенсивность этих полос меняются в зависимости от условий образования и химического состава бериллов. Произведенные пересчеты химических анализов на формульные единицы позволили выделить среди изученных образцов различные структурные типы бериллов. По номенклатуре В. В. Бакакина, Г. М. Рылова и Н. В. Белова (1967) выделяются *n*-бериллы (нормального состава) и бериллы с замещением в тетраэдрических (*t*) и октаэдрических (*o*) позициях с переходными разностями (*ot*, *nt* и т. д.). Оказалось возможным произвести корреляцию этих типов с изменениями в форме и положении воды в каналах структуры бериллов.

1. Спектр бериллов из топазовых грейзенов (рис. 1, обр. 90, 91) характеризуется двумя полосами поглощения в области деформационных колебаний воды (1550 и 1640 см^{-1}), а в области валентных колебаний —

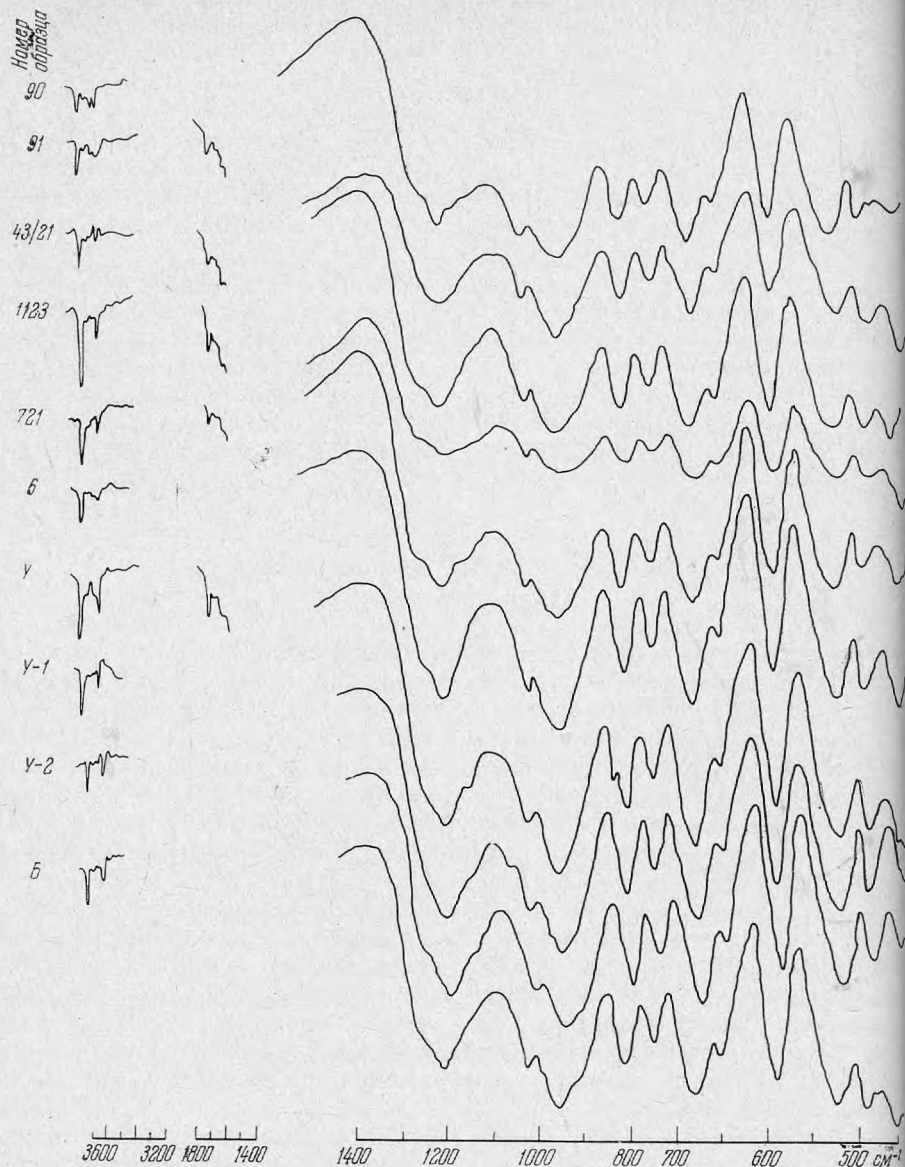


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения бериллов из грейзенов и слабозамещенных жильных и шпировых пегматитов

примерно равными по интенсивности полосами поглощения 3705 и 3600 см^{-1} с некоторым усилением полосы 3700, что характерно для бериллов с частичным замещением в тетраэдрических позициях (*nt*-бериллы).

2. В спектрах бериллов из слабо замещенных пегматитов (обр. 43/21, 1123, 721, 6) в области деформационных колебаний воды присутствуют две небольшие по интенсивности полосы поглощения — 1550 и 1640 см^{-1} . В области валентных колебаний спектр этих образцов характеризуется резким преобладанием полосы антисимметричных валентных колебаний — 3700 см^{-1} . Данные образцы принадлежат к группе бериллов с компенсационным вхождением в каналы натрия. Видимо, появление сильно пополяризующих ионов натрия и ведет к усилению антисимметричных колебаний воды.

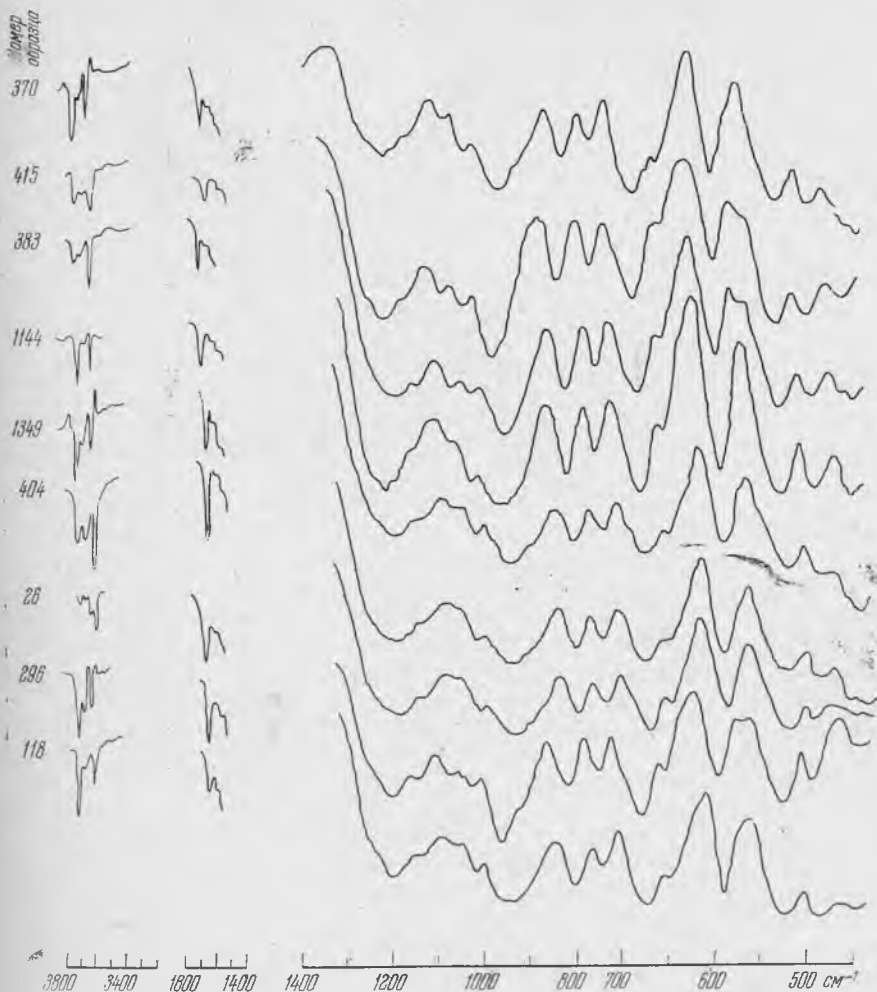


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения бериллов из различных зон замещенных пегматитов (обр. 1144 и 1349 из зоны грейзенизации между III и IV основными зонами)

3. Бериллы из замещенных шпировых пегматитов (обр. У, У-1, У-2,Б) близки к предыдущей группе, но, кроме натрия, содержат небольшие количества кальция и цезия. В области деформационных колебаний воды в спектрах преобладает полоса поглощения 1640 см^{-1} , а в области валентных колебаний воды усиливается полоса поглощения 3600 см^{-1} (оставаясь меньше по интенсивности, чем полоса 3705). Это свидетельствует об усилении симметричных валентных колебаний воды в каналах, что сопряжено, видимо, с более плотным заполнением последних.

4. Бериллы из различных зон замещенных пегматитов (рис. 2, обр. 370, 415, 383, 404, 26, 296, 118) отличаются значительным разнообразием типов воды, находящихся в прямой зависимости от химического состава берилла и степени его щелочности (которые являются в свою очередь отражением различных условий формирования минерала). Почти все бериллы пегматитов, как следует из произведенных пересчетов (см. таблицу), относятся к *t*-бериллам, т. е. изоморфные замещения затрагивают главным образом тетраэдрические позиции структуры. Компенсационное вхождение щелочей в каналы (одновременно с замещением бериллия на

литий) возрастает от внешних зон к внутренним, достигая максимума в зонах мусковитизации и альбитизации и затем ослабевает к кварцевому ядру, приближаясь к *n*-бериллу.

В области валентных колебаний воды постоянно присутствуют полосы поглощения 3705, 3670 и 3600 см^{-1} ; однако их относительные интенсивности меняются. Так, отношение интенсивностей полос поглощения 3705/3600 (антисимметричных и симметричных валентных колебаний) составляет по зонам от аплитовой к кварцевому ядру 1; 0,59; 0,47; 0,53; 0,65; 1,06; 1,15; причем минимальные значения, т. е. усиление полос поглощения 3600 см^{-1} , относятся к зонам мусковитизации и альбитизации. Таким образом, увеличение содержания воды и щелочей (кроме лития в каналах, а также появление более крупных ионов щелочей типа рубидия и цезия ведут к тому, что молекулы воды, «закупоренные» щелочами начинают колебаться более симметрично.

Бериллы из внешней, аплитовой зоны и кварцевого ядра близки друг другу и характеризуются таким же спектром валентных колебаний воды как в *n*-бериллах.

В спектрах ряда бериллов существуют, кроме того, дополнительные полосы поглощения, присутствие которых не может быть объяснено только наличием молекулярной воды в каналах структуры. Такими полосами являются: полоса 3620 см^{-1} в бериллах из топазовых грейзенов и полоса 3670 см^{-1} в бериллах из замещенных пегматитов. Интенсивность последней возрастает с увеличением содержания в бериллах натрия. Учитывая это обстоятельство, а также преобладание в бериллах из топазовых грейзенов калия над натрием и данные по инфракрасным спектрам гидроксидов окисей щелочей (Buchanan, 1959), можно предположить существование в каналах берилла, кроме воды, ассоциаций типа КОН (КОН, NaOH

Выводы

1. Бериллы всех генетических типов содержат молекулярную воду в каналах структуры.
2. Положение воды в каналах и характер ее колебаний, проявляющийся в инфракрасном спектре, зависят от особенностей структуры берилла и изоморфных замещений, отражающих условия формирования минерала.
3. Кроме молекулярной воды, в некоторых типах берилла можно предположить существование в каналах ассоциаций КОН.

ЛИТЕРАТУРА

- Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия берилла. — Геохимия, 1962, № 5.
Бакакин В. В., Рылов Г. М., Белов Н. В. О корреляции химического состава и параметров элементарной ячейки бериллов. — Докл. АН СССР, 1967, 173, № 6.
Гинзбург А. И. К вопросу о химическом составе берилла. — Труды Мин. музея СССР, 1955, вып. 7.
Кузнецова (Топунова) Г. А. Морфон-содержащие пегматиты одного из районов Сибири. — Труды н.-и. ин-та Пьезооптического сырья, 1961, 5.
Кузнецова (Топунова) Г. А. Редкометалльные пегматиты Востока Сибири. — В кн. «Новые данные по геологии, геохимии и генезису пегматитов». Изд-во «Наука», 1967.
Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., изд-во «Наука», 1967.
Плюснина И. И. Инфракрасные спектры поглощения бериллиевых минералов. — Геохимия, 1963, № 7.
Плюснина И. И. Инфракрасные спектры поглощения бериллов. — Геохимия, 1963, № 1.
Buchanan R. A. Near infrared spectra of crystalline alkali hydroxides. — J. Chem. Phys., 1959, 31, N 4.
Páre X., Ducros P. Etude par resonance magnetique nucleaire du l'eau dans le beryl. — Bull. Soc. franc. miner. crist., 1964, 87, N 3.
Senior W. A., Thompson W. K. Assignment of the infrared and Raman bands of liquid water. — Nature, 1965, 205, N 4967.
Wickershaim K. A., Buchanan R. A. The near infrared spectrum of beryl. — Amer. Min., 1959, 44, N 44.