

А. И. ГИНЗБУРГ

К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ БЕРИЛЛА

Несмотря на то, что структура берилла хорошо изучена и существуют десятки анализов различных бериллов, многие вопросы, связанные с тонким химическим составом этого замечательного во многих отношениях минерала, остаются недостаточно ясными до настоящего времени. К таким достопримечательным и до некоторой степени загадочным особенностям берилла можно отнести следующие.

1. Постоянное присутствие в берилле воды в количестве 0,3—2,7%, хотя в состав обычной формулы берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ вода не входит.

2. Постоянное наличие в берилле щелочей, в частности Na_2O , а в некоторых бериллах K_2O , Li_2O и Cs_2O ; при этом, как было показано М. Д. Дорфманом (1952), содержание щелочей значительно больше в бериллах из пегматитовых жил, нежели в бериллах из гидротермально-пневматолитовых месторождений. Точно так же общеизвестно, что содержание щелочей в бериллах пегматитов закономерно возрастает по мере эволюции пегматитового процесса. При этом меняется состав самих щелочей. Если ранние бериллы содержат небольшое количество Na_2O , то поздние бериллы содержат свыше 3% суммы $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$ (воробьевиты, ростериты). В то же время K_2O и Rb_2O в бериллах обычно отсутствуют или содержание их незначительно.

3. Резко повышенное и аномальное содержание в бериллах из пегматитовых месторождений He, при этом, как показали работы В. Г. Хлопина (1949), В. В. Чердынцева и Л. В. Козака (1949), поставленные на нашем материале, содержание He в бериллах уменьшается по мере развития пегматитового процесса.

4. Наличие в бериллах небольших количеств (до 1,5%) FeO , MgO , CaO , MnO , а также Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и Mn_2O_3 , обуславливающих желто-бурую, зеленую и розовую окраску минерала. Еще более интересным и трудно объяснимым является установленное С. А. Боровиком (1941, 1943) появление в некоторых образцах берилла повышенных количеств Sc (до 0,02%).

Для рассмотрения некоторых из указанных вопросов нами было собрано около 40 наиболее достоверных химических анализов бериллов из различных пегматитовых месторождений; в это число включены также анализы, любезно сделанные нам В. С. Салтыковой.

Прежде чем интерпретировать и пересчитывать результаты этих анализов, необходимо было решить вопрос о характере воды в бериллах. Как известно, в свое время В. И. Вернадский предлагал для бериллов формулу $n\text{BeSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{BeSiO}_4 \cdot p\text{BeAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ и считал, что вода в берилле конституционная и входит в состав боковой цепи в виде молекулы ортосиликата

H_2BeSiO_4 . Работы Н. Л. Дилакторского (1931) по изучению бериллов при высоких температурах отчетливо показали, что потеря в весе бериллов при прокаливании до 1100° происходит в основном за счет воды и незначительных количеств CO_2 (около 0,18%); при этом вода в берилле высокотемпературная и выделяется в основном в интервале $700-900^\circ$. Это положение хорошо известно всем химикам. В щелочных разностях берилла содержание воды обычно колеблется в пределах 0,8—2,8%, чаще же всего составляет около 2,0—2,3%.

В бериллах из гидротермально-пневматолитовых месторождений и в ранних, высокотемпературных, бедных щелочами разностях из пегматитов потеря при прокаливании обычно меньше и равняется 0,5—1,3%, составляя в среднем около 1%, но в некоторых редких случаях доходя и до 2,4%.

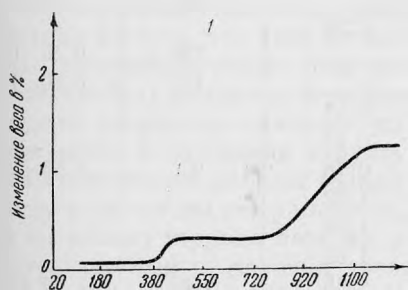


Рис. 1. Кривая потери веса аквамарина (из гидротермально-пневматолитового месторождения) при прокаливании.

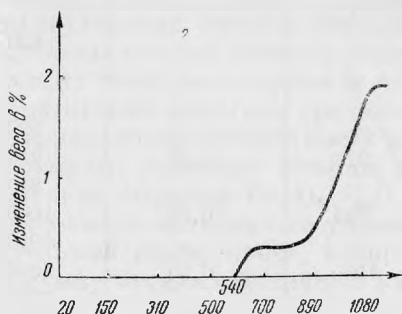


Рис. 2. Кривая потери веса щелочного берилла (из литевых пегматитов) при прокаливании.

Для выяснения характера воды в бериллах были сделаны термические анализы трех образцов берилла (из гидротермально-пневматолитового месторождения, ранний и поздний щелочной берилл из пегматитов). К большому удивлению, на дифференциальных кривых нагревания никаких эффектов вообще наблюдать не удалось, кривая представляла собой совершенно прямую линию, хотя образцы нагревались до 1100° . Этот факт свидетельствует об очень медленном выделении воды, вследствие чего никаких эндотермических остановок на кривых нагревания обнаружить не удается. Естественно, в связи с этим возник вопрос: входит ли вода вообще в структуру минерала в виде гидроксильной группы (ОН)? Полученные в лаборатории ИГН АН СССР кривые потери веса двух образцов [аквамарин из гидротермально-пневматолитового месторождения (рис. 1) и щелочной белый берилл из пегматитов (рис. 2)] показали результаты, приведенные в табл. 1. Для сравнения в таблице приведены также данные, полученные Н. Л. Дилакторским.

Из табл. 1 и приведенных на рис. 1, 2 и 3 кривых потерь в весе следует, что основная масса воды выделяется в интервале $780-936^\circ$ (по данным Дилакторского, 1931) и от $890-920^\circ$ до $1120-1180^\circ$ (по нашим данным), но характер выделения воды остается одинаковым. Для выяснения изменения структуры берилла при удалении воды С. И. Берхин в рентгеновской лаборатории ИГН АН СССР были сняты порошкограммы двух различных образцов до прокаливании и после удаления всей воды; полученные порошкограммы оказались абсолютно идентичными, т. е. структура минерала от удаления воды по существу не меняется. Исходя из этого,

Таблица 1

Потеря в весе образцов берилла при прокаливании

Аквамарин из гидротермально-пневматолитового месторождения (рис. 1)		Щелочной берилл из пегматитов (рис. 2)		Данные Н. Л. Дилакторского (1931) (рис. 3)	
$t, ^\circ\text{C}$	потеря в весе, %	$t, ^\circ\text{C}$	потеря в весе, %	$t, ^\circ\text{C}$	потеря в весе, %
80	0,07				
390	0,31	620	0,16	612	0,04
		650	0,28	636	0,06
				780	0,45—0,69
		890	0,37	792	0,80—1,00
920	0,63	910	0,61		
		940	0,78	936	1,95—2,17
990	0,83	1000	1,02		
		1010	1,19		
1130	0,95	1040	1,31		
		1060	1,65	1063	2,22
		1080	1,68		
1100	1,03	1120	1,92		
1160	1,11			1193	2,29
1180	1,23				

трудно предположить, чтобы вода в берилле присутствовала в форме (ОН).

Повидимому, она заполняет вертикальные полые каналы, столь характерные для структуры берилла (Bragg a. West, 1926), и может быть в некоторой степени улоблена цеолитной водой, которая часто появляется в силикатах с открытыми сквозными каналами (широкие каналы каркасных алюмосиликатах — цеолитах, каналы в кольцевом диоптазе и др.). О цеолитном характере воды в берилле свидетельствуют следующие данные:

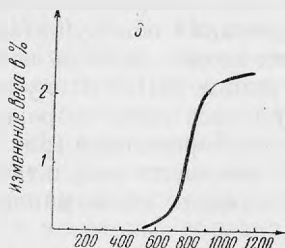


Рис. 3. Кривая потери веса берилла при прокаливании по данным Н. Л. Дилакторского.

а) структура берилла при удалении воды не меняется;

б) вода выделяется постепенно на значительном температурном интервале, на кривых нагревания отсутствуют эндотермические остановки;

в) содержание воды в берилле строго ограничено и никогда не превышает 2,5—2,8%.

Если считать, что вода в берилле гидроксильная и группа (ОН) замещает кислород, то остается непонятным, почему этот изоморфизм происходит в столь узких пределах и почему содержание воды в определенных районах берилла меняется так незначительно.

От типичной цеолитной воды наблюдаемая в берилле вода отличается весьма высокой температурой выделения. Объясняется это, повидимому, тем, что узкие, длинные вертикальные каналы в берилле вследствие развития капиллярных явлений удерживают воду до высокой температуры и начинают выделять ее только с $800-900^{\circ}$ (как это всегда наблюдается в капиллярных трубках с ничтожно малым диаметром). Наконец, как будет показано ниже, каналы в структуре берилла не совсем полые и частично закупорены щелочами, что, повидимому, также препятствует удалению воды.

Наконец, необходимо обратить внимание и на наличие в бериллах большого количества жидких включений, растрескивающихся при температуре $350-400^{\circ}$. Выделение некоторого количества воды при температуре 390° на кривой потери веса (рис. 1), несомненно, связано с растрескиванием жидких включений, имеющих почти всегда форму удлиненных трубок, вытянутых вдоль направления внутренних каналов берилла.

Исходя из того, что вода не входит в кристаллическую решетку берилла, мы пересчитали результаты всех собранных нами достоверных и полных химических анализов бериллов из пегматитовых жил (для сравнения приведено несколько анализов из гидротермально-пневматолитовых месторождений) и составили структурные формулы, принимая атомное количество кислорода равным 18, как это следует из формулы $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$.

Воду в расчет мы не принимали. Количество воды вычислялось умножением ее молекулярного веса на дополнительный коэффициент, который является частным от деления числа 18 на сумму атомных количеств кислорода (без воды).

Не приводя здесь всех анализов и их пересчетов, мы свели в табл. 2 все полученные результаты.

Из данных табл. 2 можно сделать ряд важных выводов.

1. Наиболее интересными примесями в бериллах являются щелочи. Сумма щелочей закономерно повышается по мере перехода от гидротермальных и пневматолитовых бериллов к пегматитовым и далее резко увеличивается в поздних бериллах, генетически связанных с процессами замещения. В бериллах в различном количестве встречаются все щелочи (Li, Na, K, Rb, Cs).

Наиболее характерной примесью является Na_2O . Ее находят буквально почти во всех бериллах пегматитовых месторождений (атомное количество Na составляет 0,1—0,5, реже доходит до 0,8). Далее, характерно появление в бериллах Li_2O ; при этом в ранних бериллах содержание Li_2O незначительно (атомное количество варьирует от нуля до 0,1), а в бериллах, генетически связанных с процессами замещения, оно резко повышается (особенно в литиевых пегматитах). Весьма любопытен впервые установленный В. И. Верпадским и К. А. Ненадкевичем (1908) факт накопления в поздних бериллах (воробьевитах) Cs_2O в количестве до 3%. Цезий появляется только в бериллах, генетически связанных с поздними процессами лепидолитизации.

До настоящего времени нет ясности, почему в бериллах концентрируются Na, Li и Cs, а K появляется только спорадически, в небольшом количестве; при этом выявить закономерности появления и накопления его в бериллах не представляется возможным (судя по имеющимся анализам, K более часто входит в состав ранних бериллов из пегматитовых жил). Точно так же нет до настоящего времени ясности относительно появления в бериллах Rb, что объясняется, повидимому, отсутствием надежных методов количественного определения Rb. Из всех бывших в нашем распоряжении анализов только в одном отмечено до 1,34% Rb_2O (розовый

Химический состав бериллов
(Атомные количества, пересчитанные на 18 атомов кислорода)

№ ана- лиза	Месторождение	Тип берилла	Элементы													Литература		
			K	Na	Li	Cs+Rb	Сумма R I	Fe	Mn	Mg	Ca	Сумма R II	Be	Al+Fe III	Si		Сумма Si+Al	H ₂ O
Бериллы из гидротермально-пневматолитовых месторождений																		
1	СССР	Берилл	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,02	2,10	5,87	7,97	0,3	В. С. Салтыкова
2	СССР	Аквамарин	—	—	—	—	—	—	—	0,001	0,004	0,005	3,10	2,13	5,80	7,93	0,4	То же
3	СССР	Берилл	—	—	—	—	—	—	—	—	0,001	0,001	3,12	2,22	5,76	7,98	0,4	» »
4	Мьюзо (Колумбия)	Изумруд	0,02	0,09	0,03	—	0,44	—	0,01	0,01	0,07	0,18	2,91	1,92	5,97	7,89	0,6	Ф. Замбонини (1928)
5	Хабхаталь (Австрия)	Изумруд из сланцев	0,03	0,42	—	—	0,45	0,06	—	0,48	0,24	0,78	2,54	1,58	6,05	7,62	0,9	Я. Якоб (1938)
Бериллы из пегматитовых месторождений																		
6	В. Кресциано, Тес- син	Аквамарин	0,03	0,19	—	—	0,22	—	—	0,04	0,02	0,06	2,87	1,95	6,04	7,99	0,5	Я. Якоб (1938)
7	Мадагаскар	»	0,03	0,21	0,11	—	0,35	—	—	—	—	—	3,06	1,96	5,92	7,88	0,6	К. Дельтер
8	Амбатолампи (Мадагаскар)	»	0,03	0,26	0,04	—	0,33	—	—	—	—	—	2,97	2,00	5,94	7,94	0,6	(1914) То же
9	Тсилаисина (Мадагаскар)	Берилл	0,02	0,12	0,01	—	0,15	—	—	—	—	—	3,04	1,97	5,97	7,94	0,7	» »
10	Сев. Мильфорд (США)	Равный берилл	—	0,09	0,03	—	0,12	0,01	—	—	—	0,01	2,96	1,97	6,00	7,97	0,7	» »
11	Виллимаптин, шт. Коннектикут (США)	То же	0,01	0,13	0,10	—	0,24	0,02	—	—	—	0,02	2,87	1,98	6,03	8,01	0,6	» »

Таблица 2 (продолжение)

№ анализа	Месторождение	Тип берилла															Литература	
			K	Na	Li	Cs+Rb	Сумма R ^I	Fe	Mn	Mg	Ca	Сумма R ^{II}	Be	Al+Fe ^{III}	Si	Сумма Si+A1		H ₂ O
12	Роуалстон, шт. Массачузетс (США)	Равный берилл	—	0,09	0,01	—	0,10	0,06	—	0,04	—	0,10	2,52	2,19	6,02	8,21	0,6	К. Дельтер (1914)
13	Стонегэм, шт. Мэн (США)	То же	—	0,12	—	—	0,12	0,03	—	—	—	0,03	3,01	1,93	6,00	7,93	0,6	То же
14	СССР	Из блоковых зон	—	0,22	0,28	—	0,50	—	—	—	0,06	0,06	2,66	1,97	6,03	8,00	?	А. Беус (1949)

Поздние бериллы из замещенных пегматитов

15	Сан Диего, шт. Калифорния (США)	Берилл	0,02	0,15	0,17	—	0,34	—	—	—	—	—	2,96	1,94	5,98	7,92	0,7	К. Дельтер (1914)
16	Брэнчвилл, шт. Коннектикут (США)	»	—	0,26	0,27	—	0,53	0,04	—	—	—	0,04	2,30	2,21	6,04	8,25	0,8	То же
17	Винитарра (Зап. Австралия)	Светлозеленый прозрачный		0,17	0,19	—	0,38	—	—	0,02	—	0,02	2,91	1,93	6,00	7,93	0,6	К. Норриш (1937)
18	Боб Ингерсолл, шт. Ю. Дакота (США)	Водяно-прозрачный	0,02	0,22	0,05	—	0,29	—	—	—	—	—	2,84	2,05	5,96	8,01	0,6	Я. Якоб (1938)
19	СССР	Светлозеленый прозрачный	0,02	0,33	0,25	—	0,60	—	—	0,05	—	0,05	2,65	2,23	5,86	8,09	?	В. С. Салтыкова
20	СССР	Желтоватый прозрачный	0,01	0,21	0,16	—	0,38	—	—	0,02	—	0,02	2,90	2,21	5,79	8,00	?	То же
21	Эльба	Берилл	0,20	0,41	—	—	0,61	—	—	—	—	—	2,46	2,06	6,06	8,12	0,5	К. Дельтер (1914)
22	Варутреск (Швеция)	Молочно-белый	0,02	0,20	0,13	—	0,35	—	—	—	—	—	2,86	2,06	5,94	8,00	0,6	П. Квенсел (1937)

Таблица 2 (окончание)

№ апа- лида	Месторождение	Тип берилла	Сумма R ^I					Fe	Mn	Mg	Ca	Сумма R ^{II}	Be	Al + Fe ^{III}	Si	Сумма Si + Al	H ₂ O	Литература
			K	Na	Li	Cs + Rb	Сумма R ^I											
23	Варутреск (Швеция)	Прозрачный, бес- цветный	0,04	0,22	0,02	0,01	0,29	—	—	—	—	—	2,88	2,06	5,94	8,00	0,5	П. Квенсел (1937)
24	СССР	То же	—	0,21	0,23	0,03	0,47	—	—	—	0,01	0,01	2,85	2,18	5,82	8,00	0,8	В. С. Салты- кова
25	СССР	Бесцветный	—	0,22	0,11	0,01	0,34	—	—	0,03	0,02	0,05	2,82	1,91	6,04	7,95	0,6	Егорова
26	СССР	Розоватый	—	0,23	0,40	0,01	0,64	—	—	—	0,02	0,02	2,56	2,11	5,93	8,04	0,8	»
27	СССР	»	—	0,26	0,46	0,02	0,74	—	—	0,03	0,04	0,07	2,65	1,92	6,00	7,92	0,6	»
28	Эльба	Красный ростерит	0,27	0,78	0,16	0,03	1,24	—	0,05	0,02	0,04	0,11	3,03	1,82	5,77	7,59	0,3	Ф. Замбони- ни (1928)
29	Монгольский Алтай	Воробьевит про- зрачный	—	0,23	0,31	0,04	0,58	—	—	—	—	—	2,82	2,15	5,83	7,98	0,7	В. С. Салты- кова
30	Норвей, шт. Мэн (США)	То же	0,01	0,21	0,28	0,06	0,56	0,01	—	—	—	0,01	2,72	1,98	6,00	7,98	0,7	К. Дельтер (1914)
31	Норвей, шт. Мэн (США)	» »	—	0,26	0,32	0,06	0,64	0,04	—	—	—	0,04	2,38	2,09	6,06	8,15	0,8	То же
32	Магаритра (Мадагас- кар)	Воробьевит	0,08	0,38	0,75	0,11	1,32	—	—	—	—	—	2,68	1,96	5,86	7,82	0,7	» »
33	Альто де Гиз (Бразилия)	»	0,05	0,18	0,38	0,08	0,69	—	—	—	—	—	2,52	2,13	5,97	8,10	0,6	П. Керр (1946)
34	Габрон, шт. Мэн (США)	Ростерит	—	0,21	0,60	0,14	0,95	—	—	—	—	—	2,59	1,99	5,95	7,94	0,6	К. Дельтер (1914)
35	Мадагаскар	Воробьевит	—	0,27	0,52	0,07	0,86	—	—	—	—	—	2,60	1,98	5,96	7,94	0,8	То же
36	СССР	»	—	—	0,52	0,13	0,65	—	—	0,03	—	0,03	2,68	2,06	5,97	8,03	0,6	К. Испадке- вич (1908)
37	Мипас-Жераес (Бразилия)	Синий воробьевит	—	0,24	0,37	0,10	0,71	—	—	0,03	0,02	0,05	2,58	2,04	5,95	7,99	0,7	В. Роблинг (1935)

берилл из Магаритра, анализ 1911 г.), да и он вызывает законное сомнение.

Взаимоотношения между атомными количествами Na + K, Li и Cs в бериллах показаны нами на тройной диаграмме (рис. 4). Как видно из

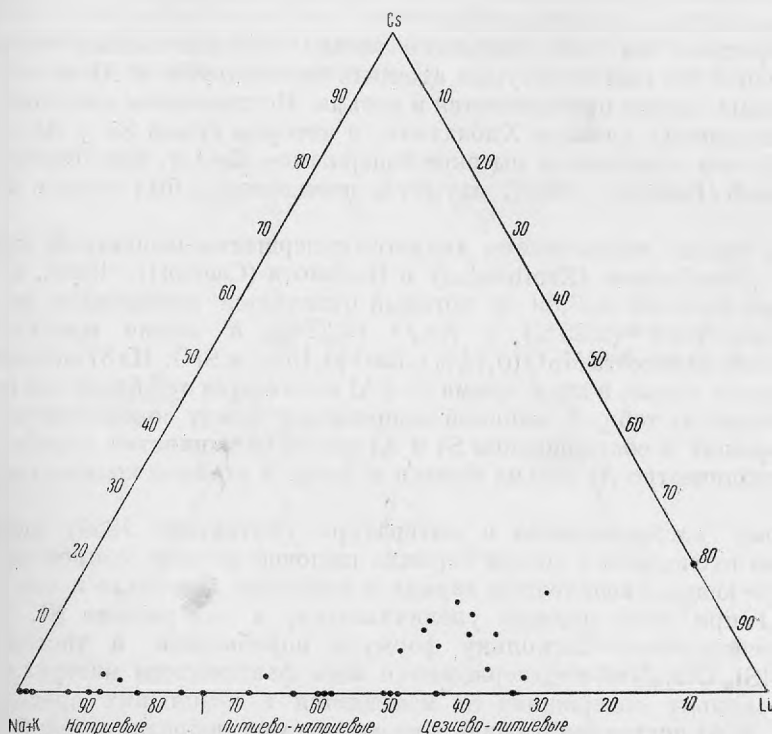


Рис. 4. Взаимоотношения между атомными количествами (Na + K), Li и Cs в бериллах.

этой диаграммы, все щелочные бериллы по содержанию в них щелочей правильнее всего разделить на три группы.

I. Бериллы натриевые, содержащие в основном Na_2O и небольшое количество Li_2O (содержание Na + K варьирует в пределах 75—100% суммы щелочей).

II. Бериллы литиево-натриевые, в которых Li играет существенную роль, но в которых Na все же превалирует (содержание Na + K колеблется в пределах 50—75% суммы щелочей).

III. Бериллы литиевые, в которых Li превалирует над Na (содержание Na + K < 50% суммы щелочей). Как правило, литиевые бериллы содержат цезий, поэтому их правильнее называть цезиево-литиевыми.

Натриевые бериллы, как правило, соответствуют обычным ранним бериллам пегматитовых жил, литиево-натриевые отвечают различным разновидностям бериллов (молочно-белые непрозрачные разновидности, бесцветные водяно-прозрачные, светлозеленые и т. д.), генетически связанными с процессами альбитизации и грейзенизации. Наконец, цезиево-литиевые бериллы являются по существу синонимами воробьевита; они часто окрашены в светлорозовый цвет и появляются в тесной ассоциации с лепидолитом.

Так называемый ростерит, под которым обычно понимают поздние таблитчатые прозрачные кристаллы берилла, по своему составу отвечает либо цезиево-литиевому, либо литиево-натриевому бериллу. Определенного состава он не имеет. Из диаграммы (рис. 4) четко видно, что Cs в бериллах обычно появляется совместно с Li; при этом чем больше в минерале Cs, тем больше в нем Li и меньше Na.

2. Обращают на себя внимание весьма незначительные колебания в содержании Si, при этом сумма атомных количеств Si + Al во всех анализах весьма близко приближается к восьми. Исключением является изумруд из слюдястых сланцев Хабахтала, в котором сумма Si + Al = 7,63, но анализ его показывает высокое содержание MgO и, как отмечает сам автор [Якоб (Jakob), 1938], изумруд, повидимому, был слегка загрязнен.

Точно так же исключением является совершенно необычный красный ростерит [Замбонини (Zambonini) и Каглиоти (Caglioti), 1928], в котором сумма Si + Al = 7,59 и который отличается необычайно высоким содержанием K₂O (2,25%) и Na₂O (4,22%), а также присутствием повышенных количеств MnO (0,74%), BaO (0,19%) и SrO. Из 37 пересчитанных анализов только в двух сумма Si + Al отличается от 8 более чем на 3%.

Как видно из табл. 2, никакой зависимости между содержанием щелочей в бериллах и соотношением Si и Al нет; в большинстве воробьевитов атомное количество Al весьма близко к двум, а атомное количество Si — к шести.

Поэтому встречающиеся в литературе (Бетехтин, 1950) указания о том, что вхождение в состав берилла щелочей должно сопровождаться соответствующим увеличением заряда в анионном радикале и что содержание Al при этом должно увеличиваться, а содержание Si, наоборот, уменьшаться, поскольку формула воробьевита в чистом виде CsBe₃Al₂[Si₅AlO₁₈], не подтверждаются всем фактическим материалом.

3. Поскольку содержание Si изменяется в небольших пределах, а сумма Si + Al постоянна и равна восьми, все многообразие типов бериллов обусловлено по существу различным содержанием следующих трех основных элементов: Be, Al, R^I. Но так как в бериллах встречаются в небольшом количестве и двухвалентные элементы (Mg, Ca, Fe, Mn), то для того чтобы не вводить лишних параметров, можно их присоединить к R^I, учтя при этом, что они двухвалентные, т. е. взяв сумму R^I + 2R^{II}. Тогда на этих параметрах (атомное количество Be, Al, R^I + 2R^{II}) можно построить тройную диаграмму, подобно тому, как это было сделано нами для слюды (А. Гинзбург и Берхин, 1953). Такая диаграмма (рис. 5) будет характеризовать все силикаты кольцевой структуры с радикалом [Si₆O₁₈] или с двоянным радикалом [Si₁₂O₃₀], т. е. помимо минералов группы берилла на ней найдут себе место кордиерит Mg₂Al₃[Si₅AlO₁₈] и миларит, структура которого, по Н. В. Белову и Т. Н. Тарховой (1951), KCa₂Be₂Al[Si₁₂O₃₀], весьма близка к структуре берилла, но отличается наличием сдвоенных (двухэтажных) чештерных колец [Si₆O₁₈]. Как видно из диаграммы (рис. 5), все щелочные бериллы ложатся строго в треугольнике, в вершинах которого располагаются берилл Be₃Al₂[Si₆O₁₈], миларит KCa₂Be₂Al[Si₁₂O₃₀] и кордиерит Mg₂Al₃[Si₅AlO₁₈].

При этом отчетливо видно, что по мере увеличения в берилле щелочей и перехода от натриевого берилла к литиево-натриевому и цезиево-литиевому (воробьевиту) фигуративные точки состава минералов сдвигаются от собственно берилла Be₃Al₂[Si₆O₁₈] к милариту и кордиериту, т. е. воробьевиты занимают как бы промежуточное положение между бериллом и кордиерит-миларитом.

Любопытно, что этот вывод был по существу теоретически предсказан Н. В. Беловым, который считал, что Cs играет в воробьевитах ту же роль, что и K в миларите, и сопоставлял воробьевит с миларитом.

Из диаграммы (рис. 5) напрашиваются и другие выводы, в частности возникает вопрос: существует ли в какой-то степени изоморфизм между бериллом, кордиеритом и миларитом? Повидимому, в каких-то небольших, узких пределах такой изоморфизм существует, поскольку, как показали спектральные исследования Н. В. Лизунова, произведенные на

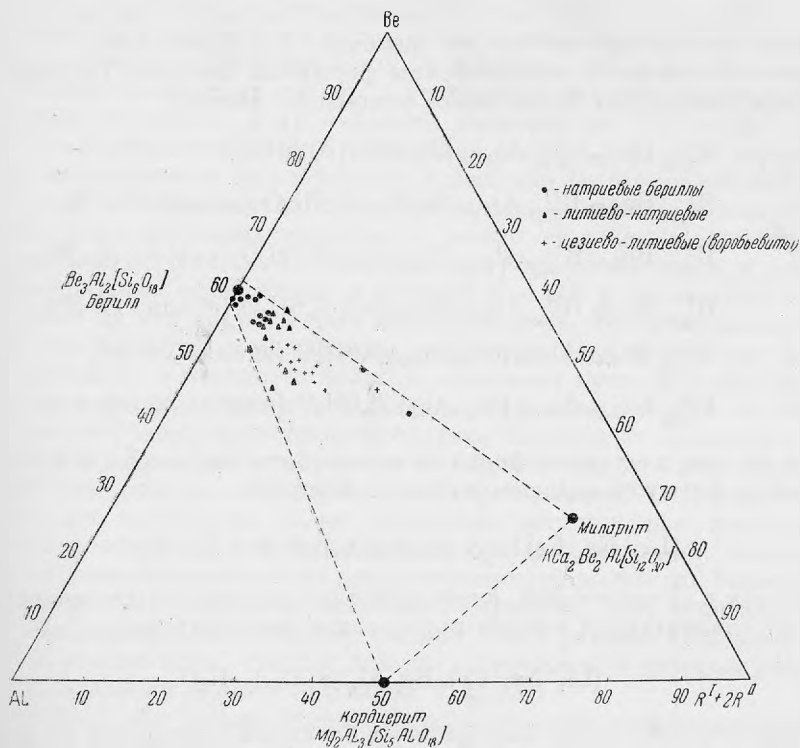


Рис. 5. Тройная диаграмма: Be — Al — ($R^I + 2R^{II}$). Be, Al — атомные количества; R^I — сумма атомных количеств Na, Li, K, Rb, Cs; R^{II} — сумма атомных количеств Fe, Mg, Mn, Ca.

материалах Минералогического музея АН СССР, кордиериты постоянно содержат Be, иногда даже в значительных количествах. Если такой изоморфизм существует, то, очевидно, мы имеем замещение группы $(2MgAl)Al$ на $3BeSi$.

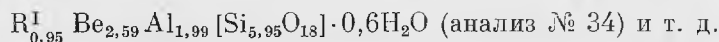
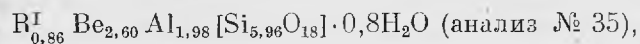
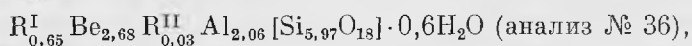
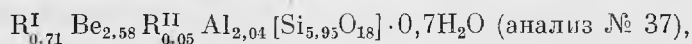
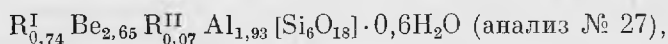
4. Как следует из всех анализов и диаграммы (рис. 5), основная закономерность изменения состава бериллов, которую удается четко подметить, состоит в том, что с увеличением содержания щелочей закономерно падает количество Be, который в бериллах замещается щелочью Na, $Na + Li$ или $Li + Na + Cs$. Тот факт, что вхождение Cs в бериллы связано с понижением содержания Be, был известен уже давно. Так, Н. В. Белов и Т. Н. Тархова (1954) указывают следующее: «Просмотр анализов воробьевита обнаруживает, что параллельно вхождению цезия одновременно

в берилл входит литий и падает содержание бериллия. Таким образом формулу воробьевита следует писать: $\text{Cs}(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, что еще более повышает его аналогию с миларитом и оправдывает объединение в миларите в общих позициях Be и Al» [1], стр. 102.

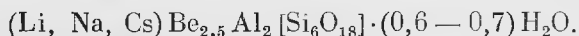
Указываемая для воробьевита Н. В. Беловым формула является наиболее правильной из существующих, но она далеко еще не отвечает действительно наблюдаемым соотношениям.

В ней также не учитывается, что помимо Cs и Li в состав воробьевитов всегда входит Na (за единственным исключением, см. пересчет анализа № 36 в табл. 2), а кроме того, существуют щелочные литиево-натриевые бериллы, содержащие не меньше щелочей, чем воробьевит.

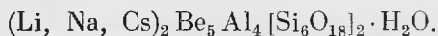
Если обратиться к эмпирическим формулам наиболее богатых щелочами бериллов, то мы будем иметь следующие данные:



Как видно, последняя формула может быть округлена и принята за идеальную формулу цезиево-литиевого берилла:

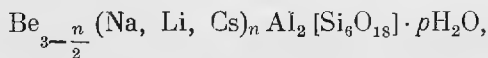


Так как в элементарной ячейке берилла содержатся две молекулы, то формула элементарной ячейки воробьевита выглядит так:



Действительные формулы щелочных бериллов отличаются от приведенной идеальной формулы воробьевита следующим.

а) Соотношение между Be и (Na, Li, Cs) может варьировать от 3 : 0 в гидротермальных бериллах до 2,5 : 1 в наиболее богатых щелочами разновидностях — воробьевитах, так что общую формулу бериллов можно представить в следующем виде:

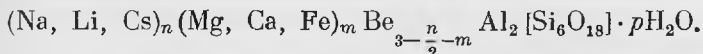


где $n = 0-4$, $p = 0,2-0,8$.

Пределы колебаний n и p зависят от типов бериллов. В гидротермальных и пневматолитовых бериллах $n \leq 0,2$, $p = 0,2-0,4$; в ранних натриевых бериллах $n = 0,1-0,5$, $p = 0,4-0,7$, в литиево-натриевых бериллах $n = 0,3-0,6$, $p = 0,5-0,8$; в цезиево-литиевых бериллах $n = 0,6-1,0$, $p = 0,6-0,8$, редко меньше.

б) В состав берилла, как видно из табл. 2, часто входят двухвалентные элементы, в частности Fe, Mg, Ca, Mn, значительно реже Ba и Sr; при этом наиболее постоянными примесями являются Mg и Ca. Железо чаще всего входит в виде Fe^{III} , изоморфно замещая Al. Появление примесей Ca и Mn

в бериллах становится понятным, если учесть, что Na легко изоморфно замещается Ca, а Li замещается Mg. Если учитывать наличие в бериллах двухвалентных элементов, то приведенную выше формулу можно несколько изменить, написав в следующем виде:



в) В некоторых анализах получается небольшой избыток одновалентных и двухвалентных катионов и недостаток Al, что связано, повидимому, с не совсем точным определением Be и Al (которые, как известно, весьма трудно разделяются друг от друга), с неправильным определением Fe^{II}, Fe^{III}, а также, возможно, с проявлением изоморфизма 2Al — 3R^{II}.

Наиболее сложным вопросом в понимании состава бериллов является объяснение наблюдаемого своеобразного замещения Be двумя ионами Na, Li или Cs, при котором вместо одного маленького иона Be появляются два крупных иона щелочных металлов, а также объяснение совместного нахождения ионов Li, Na и Cs, не способных друг друга замещать, и отсутствие в значительных количествах в берилле K и Rb в ассоциации с Cs. Частично ответ на эти вопросы дает проведенная Н. В. Беловым аналогия между воробьевитом и миларитом, заключающаяся в том, что ионы щелочных металлов, в частности ионы Cs, занимают место K в структуре миларита, располагаясь в центрах колец в каналах, радиус которых 2,55 Å. Таким образом, существенное отличие берилла от щелочного воробьевита состоит в том, что у нормального берилла имеются полые сквозные вертикальные каналы, вытянутые вдоль вертикальной оси, у щелочных же бериллов эти каналы не полые, а частично закупоренные, поскольку на отдельных участках их помещаются ионы больших радиусов — щелочи. Это обстоятельство сказывается на ряде особенностей щелочных бериллов.

а) Содержание He в поздних щелочных бериллах, как показали работы В. В. Чердынцева, значительно меньше, чем в ранних. Подобная закономерность вполне ясна, так как каналы в бериллах, в которых располагается He, частично заняты щелочами и водой.

Следовательно, чем больше будет в берилле щелочей, тем меньше в нем будет гелия.

б) Тот факт, что каналы в бериллах не на всем протяжении полые, объясняет трудность выделения цеолитной воды, находящейся в этих каналах.

в) Физические свойства бериллов, в частности удельный вес, и показатели преломления закономерно повышаются с увеличением содержания щелочей.

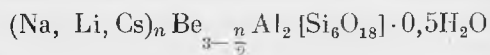
Таким образом, весь имеющийся фактический материал убедительно свидетельствует о том, что анионный радикал в различных типах берилла, так же как и количество Al в шестерной координации, остается без изменения во всех бериллах и не зависит от наличия в них щелочей. Параллельно с возрастанием содержания щелочей падает количество бериллия и обычно несколько увеличивается количество цеолитной воды. Повидимому, щелочи в берилле располагаются в каналах, аналогично калию в миларите. Можно предположить, что появление в бериллах только некоторых щелочей объясняется размерами полых каналов в структуре берилла (радиус колец [Si₆O₁₈] равен 2,55 Å) и невозможностью одновременной концентрации в них Cs и Rb (ионные радиусы Cs и Rb 1,65 и 1,49 Å), Cs и K (1,65 и 1,33 Å) или Cs и Na (1,65 и 0,98 Å). Таким образом, сама структура берилла, т. е. размер каналов, возможно, определяет избирательную

концентрацию в берилле только определенных щелочей. Что же касается положения Li и Na, то они либо также располагаются в каналах, либо занимают положение Al и Ca в структуре миларита.

В заключение следует еще раз остановиться на содержании воды в берилле. Как показывают все пересчеты, количество молекул воды в берилле удивительно постоянно и варьирует в щелочных разностях в пределах 0,6—0,8, редко меньше.

Поскольку, однако, за содержание воды обычно принимается потеря при прокаливании, куда входит CO_2 , а кроме того, часть воды заключена в жидких включениях, то действительное количество цеолитной воды будет несколько меньше и может быть принято за 0,5, так же как и в миларите.

Поэтому идеальную формулу воробьевита следует принять в виде



или же



ВЫВОДЫ

1. Вода, постоянно присутствующая в бериллах, носит цеолитный характер; удаление ее не сказывается на структуре берилла.

Вода выделяется медленно, начиная с $800-900^\circ$, на кривых нагрева эндотермический эффект не проявляется.

Вода заполняет вертикальные каналы в структуре берилла, где удлинена до высокой температуры, повидимому, вследствие действия сил поверхностного натяжения, а также благодаря тому, что каналы в берилле не на всем их протяжении полые, а частично «закупорены» щелочами и щелочными землями. Часть воды содержится в жидких включениях в изобилии наблюдаемых в берилле. Количество воды колеблется в 0,2—0,4 молекулы в бериллах из гидротермально-пневматолитовых месторождений и до 0,6—0,8 молекулы в бериллах из пегматитовых жил.

2. Наиболее характерными примесями в бериллах являются щелочи. По содержанию последних все бериллы могут быть разделены на четыре типа.

I. Бериллы, не содержащие щелочей.

II. Натриевые бериллы (атомные количества Na + K составляют более 75% атомных количеств суммы щелочей).

III. Литиево-натриевые бериллы (атомные количества Na + K колеблются в пределах 50—75% атомных количеств суммы щелочей).

IV. Цезиево-литиевые бериллы—воробьевиты (атомные количества Na + K составляют менее 50% атомных количеств суммы щелочей).

Тип I обычно соответствует бериллам из пневматолито-гидротермальных месторождений, тип II — ранним бериллам из пегматитовых жил, типы III и IV — поздним бериллам из замещенных пегматитов.

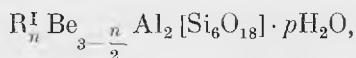
3. При пересчетах анализов берилла на структурные формулы, исходя из 18 атомов O (по «безводному» веществу), четко видно, что атомные количества Si во всех анализах колеблются около шести, атомные количества Al — около двух, а сумма атомных количеств Si + Al и не зависит от содержания в берилле щелочей, т. е. включение в состав берилла щелочей не сказывается на анионном радикале и не связано с изменением количества Al.

4. С увеличением содержания в берилле щелочей закономерно уменьшается количество Ве, так что Ве замещается на $2R^I$, где $R^I = Na, Li, K, Cs$; при этом чем больше в берилле $Li + Cs$, тем меньше в нем $Na + K$.

Замещение одного маленького иона Ве двумя большими ионами щелочей становится возможным благодаря своеобразной структуре берилла, наличию полых каналов радиусом $2,55 \text{ \AA}$.

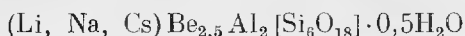
Цезий в берилле занимает положение К в структуре миларита (И. В. Белов) и располагается в центре полых каналов.

5. Правильная химическая формула берилла

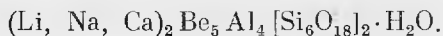


где $n = 0-4$, $p = 0,2-0,8$.

Для цезиево-литиевых бериллов — воробьевитов $n = 4$ и формула их



или



В бериллах могут замещаться: NaSi на CaAl , LiAl на $2(\text{Mg}, \text{Fe})$, Al на Fe^{III} .

ЛИТЕРАТУРА

- И. В. Белов и Т. Н. Тархова. Кристаллическая структура миларита. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 6, 1951.
- А. Г. Бетехтин. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
- С. А. Боровик. О содержании германия и других редких элементов в топазах и бериллах СССР. Докл. АН СССР, т. XXXI, № 1, 1941.
- С. А. Боровик. О содержании скандия в бериллах и некоторых других минералах. Докл. АН СССР, т. XL, № 3, 1941.
- В. И. Вернадский и К. А. Ненадкевич. О воробьевите и химическом составе бериллов. Труды Геол. музея АН, т. II, № 81, 1908.
- А. И. Гинзбург и С. И. Берхин. О составе и химической конституции литиевых слюд. Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 5, 1953.
- И. Дилакторский. Об изменении бериллов при высоких температурах. Известия Всесоюз. геол.-разв. объединения, т. L, вып. 85, 1931.
- М. Д. Дорфман. К вопросу об определении генезиса берилла. Докл. АН СССР, т. LXXXII, № 4, 1952.
- В. В. Чердынцев и Л. В. Козак. О происхождении избыточного гелия в некоторых минералах. Докл. АН СССР, т. LXIX, № 6, 1949.
- В. Г. Хлопин. К вопросу о содержании гелия в бериллиевых, борных и литиевых минералах. Докл. АН СССР, т. LXVI, № 6, 1949.
- W. L. Bragg and J. West. The Structure of Beryl, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Proc. Royal Soc. London, A, III, 1926.
- C. Doelter. Handbuch der Mineralchemie. Bd. II., Teil 2, S. 584, 1915. Beryll.
- J. Jakob. Drei Analysen von Beryll. Schweiz. Miner. Petrogr. Mitteil., 18, № 2, 1938.
- P. F. Kerr. Kaolinite after Beryl from Alto do Giz, Brazil. Amer. Mineral., 31, № 9—10, 1946.
- K. Norrish. An x-ray Study of West Australian Beryl. The Royal Soc. of West Australia, 34, 1947—1948.
- P. Quensel. Minerals of the Varuträsk pegmatite. VII. Beryl. Geol. Fören. Förhandl., Bd. 59, H. 3, 1937.
- F. Zambonini and V. Cagliariot. Ricerche chimiche sulla roosterite di San Piero in Campo (e sui berilli in generale). Gazzetta chimica Italiana, 58, 131—152, 1928.