

## ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В БЕРИЛЛАХ ИЗ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ МАССИВА КЕНТ (Центральный Казахстан)

Описанные М.Б. Чистяковой [1] бериллы из хрусталеносных полостей гранитных пегматитов массива Кент в Центральном Казахстане являются высокожелезистыми разновидностями и поэтому представляют весьма интересный объект для оптико-спектроскопического исследования. По данным химического анализа синий (ярко-голубой) берилл содержит 2,84%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1,34%MgO (FeO не определялось) — эти цифры используются во многих работах по бериллу и, в частности, в тех, в которых обсуждаются различные схемы изоморфного вхождения примесных ионов железа в берилловую структуру [2–4].

В этих же пегматитах встречен бесцветный, или бледно-голубой берилл, обычно слагающий внутренние зоны ярко-голубых кристаллов и являющийся несколько более ранним по времени образования. Вследствие незначительного количества материала химически проанализировать отдельно ярко-голубой и бесцветный бериллы не представилось возможным, что также явилось одной из причин для оптико-спектроскопического исследования кентских бериллов.

Нами были получены оптические спектры поглощения бледно-голубых (почти бесцветных) и ярко-голубых кристалликов берилла. Спектры снимались в диапазоне 350–1100 нм (28000–9000 см<sup>-1</sup>) при различной ориентации вектора поляризованного света  $\epsilon$  относительно оси  $c$  кристалла:  $\epsilon \parallel c$  ( $\sigma$ -поляризация) и  $\epsilon \perp c$  ( $\pi$ -поляризация). На рис. 1 и 2 приведены оптические спектры поглощения разноокрашенных кристаллов берилла, рассмотрение которых позволяет выявить следующие особенности изученных образцов.

1. В оптическом спектре бесцветного берилла существенно преобладает по интенсивности  $\sigma$ -поляризованная полоса поглощения  $\sim 12350$  см<sup>-1</sup> ( $k \approx 0,8$  см<sup>-1</sup>); группа  $\pi$ -поляризованных полос поглощения  $\sim 14300$  и  $12100$ – $10500$  см<sup>-1</sup> ( $k \approx 2,0$ – $2,5$  см<sup>-1</sup>), обуславливающих бледно-голубую окраску при  $\epsilon \perp c$ , имеет явно подчиненное значение. Аналогичные или весьма близкие по конфигурации оптические спектры поглощения наблюдались нами для многих бледно-голубых или бледно-зеленых бериллов из гранитных пегматитов и грейзенов.

2. Характерной отличительной особенностью ярко-голубых кентских бериллов является доминирующая в оптическом спектре  $\pi$ -поляризованная полоса поглощения  $\sim 14300$  см<sup>-1</sup> ( $k \approx 6,0$  см<sup>-1</sup>) при подчиненной роли  $\sigma$ -полосы  $\sim 12350$  см<sup>-1</sup> ( $k \approx 5,0$  см<sup>-1</sup>) и  $\pi$ -полос  $\sim 12100$  и  $10500$  см<sup>-1</sup>. Спектры такой конфигурации не наблюдались ни в одном из многочисленных изученных нами образцов берилла из месторождений различных генетических типов; в обширной литературе по спектроскопии природных и синтетических бериллов подобные спектры также не описаны. Это обстоятельство свидетельствует о весьма своеобразном характере изоморфного вхождения ионов железа в структуру ярко-голубого кентского берилла, что связано, очевидно, со специфическими условиями формирования содержащих его хрусталеносных полостей.

Кратко остановимся на природе полос поглощения в оптических спектрах бериллов.

1. По данным комплексного оптико-спектроскопического и мёссбуазровского исследования железосодержащих бериллов [5–7]  $\sigma$ -поляризованная полоса поглощения  $\sim 12350$  см<sup>-1</sup> связана с содержанием в берилле ионов Fe<sup>2+</sup> в четвертой координации — в позиции T' (Ве-тетраэдр) или в плоской тетрагональной (квадратной) интерстиции между Ве-тетраэдрами. Выполненный нами расчет решеточного вклада в тензор ГЭП на ядре в модели точечных зарядов для мёссбуазровских спектров бериллов позволяет отдать предпочтение последнему варианту и интерпретировать  $\sigma$ -поляризованную полосу поглощения как переход  ${}^5A_{1g} \rightarrow {}^5B_{1g}$  в ионах Fe<sup>2+</sup>, находящихся в кристаллическом поле с симметрией D<sub>4h</sub>. В случае первого варианта (вхождения ионов Fe<sup>2+</sup> в сильно искаженный Ве-тетраэдр), весьма спорного даже вследствие размерных ограничений изоморфизма Ве<sup>2+</sup> → Fe<sup>2+</sup>,  $\sigma$ -полоса поглощения  $\sim 12350$  см<sup>-1</sup> может быть интерпретирована как полоса переноса заряда Fe<sup>2+</sup><sub>Ве</sub> → Fe<sup>3+</sup><sub>А1</sub>. Нужно отметить, что при

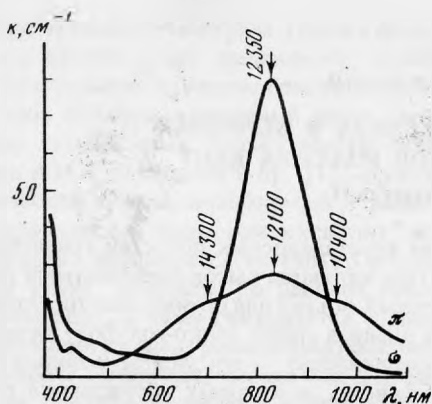


Рис. 1. Оптический спектр поглощения бесцветного (бледно-голубого) берилла

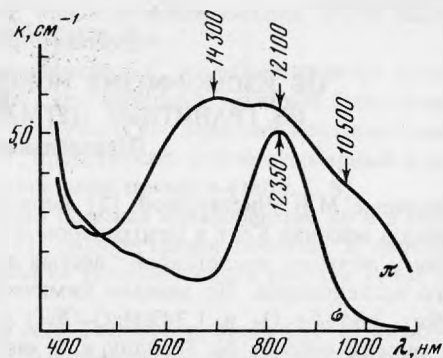


Рис. 2. Оптический спектр поглощения ярко-голубого (синего) берилла

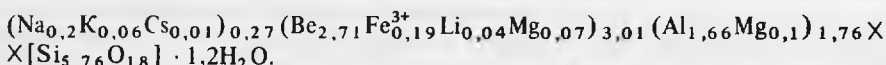
любом из рассмотренных отнесений полосы поглощения  $12350 \text{ см}^{-1}$  ее интенсивность безусловно отражает концентрацию центров  $\text{Fe}_4^{2+}$ .

2. Группа  $\pi$ -поляризованных полос поглощения  $12100\text{--}10500 \text{ см}^{-1}$  обусловлена спин-разрешенными переходами  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  в ионах  $\text{Fe}^{2+}$ , изоморфно замещающих ионы  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрических позициях (*o*-позициях) берилловой структуры [5–8].

3. Более сложную природу имеет  $\pi$ -поляризованная полоса поглощения  $\sim 14300 \text{ см}^{-1}$ . По данным [6–8], эта полоса обусловлена процессом переноса заряда между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре берилла, что возможно при образовании обменно-связанных пар  $\text{Fe}^{2+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$ . Судя по спектральному положению полосы (величине энергии оптического перехода  $E \approx 14300 \text{ см}^{-1}$ ), разнозарядные ионы железа должны располагаться в соседних полиэдрах, имеющих минимум два общих лигандных атома, т.е. связанных ребрами [9]. Исключительно четкая  $\pi$ -поляризация полосы  $\sim 14300 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о перекрывании орбиталей ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в направлении, параллельном оси *c*. Если ионы железа одного валентного состояния ( $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ ) располагаются в Al-октаэдрах берилловой структуры (см. выше), то второй позицией ионов железа иного валентного состояния, удовлетворяющей отмеченным условиям образования обменно-связанных пар  $\text{Fe}^{2+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$ , может быть только тригонально-призматическая интерстиция (*i6*) между двумя ближайшими по оси *c* Al-октаэдрами.

На основании анализа оптических спектров поглощения кентских бериллов можно заключить, что в ярко-голубом берилле значительная часть изоморфной примеси железа находится в тригонально-призматической интерстициальной позиции, а в бледно-голубых и бесцветных бериллах — в плоских тетрагональных интерстициях между Be-тетраэдрами. В этой связи рассмотрим возможные варианты вхождения изоморфных примесей — Fe, Mg и щелочных катионов в структуру кентских бериллов.

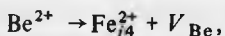
По данным [3], кристаллохимическая формула ярко-голубого (синего) берилла из Кента имеет следующий вид:



Отметим, прежде всего, заметный дефицит бериллия (2,71) и алюминия (1,66), что послужило основанием для справедливого предположения об изоморфном вхождении примесных ионов в  $T^2$ - и *o*-позиции берилловой структуры [2, 3]. Однако в значительной степени произвольное размещение различных примесных ионов по  $T^2$ - и *o*-позициям требует уточнения в соответствии с приведенными результатами оптико-спектроскопического изучения образцов.

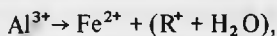
Подчеркнем, во-первых, бесспорный факт присутствия в структуре кентского берилла ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , образующих плоские тетрагональные ( $\text{Fe}_{i4}^{2+}$ ) и октаэдрические комплексы ( $\text{Fe}_{Al}^{2+}$ ).

В случае тетрагональных комплексов  $\text{Fe}_{i4}^{2+}$  изоморфное вхождение  $\text{Fe}^{2+}$  в берилловую структуру можно представить следующей схемой:



что хорошо согласуется с отмеченным дефицитом бериллия в изученных образцах.

Октаэдрически координированные ионы  $Fe^{2+}$ , очевидно, располагаются в *o*-позициях структуры берилла в соответствии с известной схемой изоморфизма:



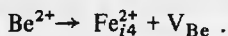
где  $R^+$  — Na, K, Cs, ионы которых вместе с молекулами воды размещаются в полостях *2в* (Na, K) и *2а* (Cs) структурных каналов.

Не вызывает сомнения, что ионы Mg также входят в *o*-позиции:  $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+} + (R^+ + H_2O)$ . Предполагаемое размещение их в сильно искаженных тетраэдрических позициях *T'* [2, 3] не находит удовлетворительного объяснения с позиций энергетической кристаллохимии: ион  $Mg^{2+}$ , имея существенно меньшую электроотрицательность, чем  $Fe^{2+}$ , стремится занять позиции с более ионными связями [10]<sup>1</sup>.

Ионы  $Fe^{3+}$  располагаются в структурных *o*-позициях и тригонально-призматических интерстициях (*ib*), участвуя в образовании обменно-связанных пар  $Fe_{Al}^{3+}-Fe_{i6}^{2+}$  или  $Fe_{Al}^{2+}-Fe_{i6}^{3+}$ . Только весьма незначительная часть примесных ионов  $Fe^{3+}$  может находиться в четвертой координации, поскольку в противном случае в оптических спектрах изученных образцов фиксировалась бы интенсивная полоса переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe_4^{3+}$  ( $E > 25000 \text{ см}^{-1}$ ), ответственная за появление желтых тонов окраски берилла [11].

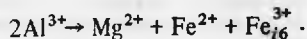
Щелочные катионы  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Cs^+$ , как уже отмечалось, входят в полости каналов, а мелкие ионы  $Li^+$  могут замещать бериллий в позиции *T*:  $Be^{2+} \rightarrow Li^+ + (R^+ + H_2O)$  [2, 4].

По составу щелочей изученные бериллы являются преимущественно натриевыми [12], а литий играет резко подчиненную роль. Это обстоятельство имеет существенное значение для реализации той или иной схемы гетеровалентного изоморфизма в бериллах. Действительно, значительное преобладание крупных щелочных катионов ( $Na_{0,2}K_{0,06}Cs_{0,01}Li_{0,04} = 7$ ) способствует изоморфизму  $Al^{3+} \rightarrow (Fe^{2+}, Mg^{2+}) + R_k^+$ , а низкое содержание  $Li^+$  при дефиците  $Be^{2+}$  обуславливает предпочтительность изоморфизма в *T'*-позициях по схеме:



С другой стороны, относительно низкое общее содержание щелочей, а точнее, ионов  $R^+$  как компенсаторов при гетеровалентном замещении  $Al^{3+} \rightarrow (Fe^{2+}, Mg^{2+})$  при относительно высоком содержании ионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  способствует вхождению ионов железа в тригонально-призматические интерстиции, где ионы  $Fe^{2+}$  или  $Fe^{3+}$  уже сами играют роль компенсаторов валентности.

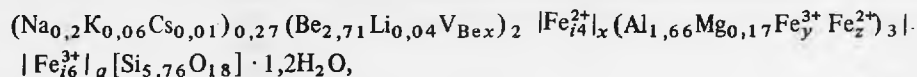
Учитывая общую для гетеровалентных твердых растворов тенденцию к образованию ассоциатов примесных атомов [10], можно думать, что внедрение атомов ионов Fe в тригонально-призматические интерстиции возможно в тех узлах структуры берилла, где два ближайших по оси *c* *o*-позиции (разделенных интерстицией *ib*) заняты двухзарядными катионами —  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . В этом случае можно предположить следующую схему изоморфизма в *o*-позициях ярко-голубого кентского берилла:



Избыток положительного заряда, возможно, компенсируется вакансией  $Be^{2+}$  ( $V_{Be}$ ) или ионами гидрида  $H^-$  [11].

В этой связи нельзя не отметить один существенный момент — многие образцы синих (густо-синих) бериллов из различных месторождений [2, 13] характеризуются повышенным содержанием не только железа, но и магния. Вполне вероятно, что образование обменно-связанных пар  $Fe_{Al}^{2+}-Fe_{i6}^{3+}$ , обуславливающих синюю окраску высокожелезистых бериллов, в значительной мере определяется совместным вхождением  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в соседние (по оси *c*) Al-позиции берилловой структуры.

С учетом приведенных выше соображений кристаллохимическую формулу ярко-голубого (синего) кентского берилла можно записать в следующем виде:



где  $x + y + z + q = 0,19$  (в пересчете на  $Fe^{3+}$ ).

<sup>1</sup> Кроме того, тетраэдрическая координация Mg в минералах (шпинели) является индикатором высокотемпературных магматических и метаморфических процессов

Более точная, количественная оценка содержания разнозарядных ионов железа в различных позициях структуры берилла при существующих методах анализа не представляется возможной. Тем не менее даже чисто качественный анализ такого распределения позволяет выявить специфические (типоморфные) признаки бериллов различных генетических типов и оценить генетическую информативность этих признаков.

В частности, по характеру распределения "железистых" центров окраски в структуре можно проследить эволюцию условий кристаллизации берилла в хрусталеносных полостях гранитных пегматитов Кентского массива.

Для более раннего берилла — бесцветного или бледно-голубого, ассоциирующего со светло-дымчатым кварцем, и ярко-зеленым (изумрудно-зеленым) флюоритом, характерно преобладание тетракомплексов  $Fe_4^{2+}$ , что обусловлено, очевидно, более высокой температурой среды, дефицитом бериллия и щелочей, особенно лития, в растворе, из которого начал кристаллизоваться берилл.

Более поздний ярко-голубой (синий) берилл, образующий периферические зоны или самостоятельные кристаллы, образовался в иных условиях. Помимо исключительной высокой активности ионов железа, содержание которого в позднем берилле, вероятно, превышает 2,84% (в пересчете на  $Fe_2O_3$ ), отметим преимущественно восстановительный характер среды кристаллизации, фиксируемый по образованию ассоциирующего с бериллом галенита [1]. Об этом также свидетельствует высокая концентрация центров  $Fe_{i4}^{2+}$ ,  $Fe_{A1}^{2+}$  и  $Fe_{A1}^{3+}-Fe_{i6}^{3+}$  в ярко-голубых бериллах.

На заключительном этапе кристаллизации берилла несколько повышается щелочность растворов, что способствует более интенсивному изоморфизму в *o*-позициях. Тем не менее дефицит щелочей по отношению к двухвалентным катионам —  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  приводит к образованию обменно-связанных пар  $Fe_{A1}^{2+}-Fe_{i6}^{3+}$ , в которых ионы  $Fe^{3+}$  выступают в роли компенсаторов заряда при гетеровалентном изоморфизме. Образованию таких пар способствует также повышенная концентрация магния в растворе, связанная, вероятно, с его привнесением из вмещающих пегматитов пород [4, 13, 14] в процессе гидротермальной переработки последних.

Авторы признательны М.Б. Чистяковой за любезно предоставленные образцы для исследований и ряд полезных замечаний.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чистякова М.Б. Берилл и бацит из хрусталеносных полостей гранитных пегматитов Казахстана. — Тр. Минералогического музея АН СССР, 1968, вып. 18.
2. Бакакин В.В., Рылов Г.М. Рентгенографические характеристики бериллов, обусловленные особенностями их химического состава. — В кн.: Рентгенография минерального сырья. М.: Недра, 1970, № 7.
3. Минералогия гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1976.
4. Косалс Я.А., Рылов Г.М. Зависимость геохимических особенностей бериллов от состава вмещающих пород. — Тр. Ин-та геол. и геофиз. Сиб. отдел. АН СССР, 1977, вып. 370.
5. Price D.C., Vance E.R., Smith G. et al. Mössbauer effect studies of beryl. — J. phys. (France), 1976, N 12, Suppl.
6. Platonov A.N., Taran M.N., Minko O.E., Polishyn E.V. Optical absorption spectra and nature of color of iron-containing beryls. — Phys. Chem. Minerals, 1978, vol. 3, N 2.
7. Платонов А.Н., Таран М.Н., Польшин Э.В., Минько О.Е. О природе окраски железосодержащих бериллов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 10.
8. Goldman D.S., Rossman G.R., Parkin K.M. Channel constituents in beryl. — Phys. Chem. Minerals, 1978, vol. 3, N 3.
9. Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев: Наукова думка, 1976.
10. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977.
11. Таран М.Н., Платонов А.Н., Калиниченко А.М., Поваренных А.С. Исследование природы окраски гелиодоров из Забайкалья. — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, № 5.
12. Гинзбург А.И. К вопросу о химическом составе берилла. — Тр. Минералогического музея АН СССР, 1955, вып. 7.
13. Schaller W.T., Stevens R.E., Jahns R.H. An unusual beryl from Arizona. — Amer. Miner., 1962, vol. 47, N 5—6.
14. Фекличев В.Г. Берилл. М.: Наука, 1964.