

Рис. 4. Графическое изображение изоморфного ряда кальцит—родохрозит по Фронделю [3]  
Точки — данные К. Фронделя и др.; крестик — образец из Керчи

непрерывный изоморфный ряд, т.е. между ними существует полная смесимость, и предлагают оставить в этом бинарном ряду следующие названия: кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), манганокальцит  $(\text{Ca, Mn})\text{CO}_3$ , кальциевый родохрозит  $(\text{Mn, Ca})\text{CO}_3$ , родохрозит  $\text{MnCO}_3$ .

Исследованный нами минерал из Керчи содержит  $\text{MnCO}_3$  58,98% и может быть справедливо назван кальциевым родохрозитом, располагаясь в центральной части графика К. Фронделя (см. рис. 4, отмечено крестиком).

По данным рентгеновского исследования и ИК-спектроскопии, а также по значениям температур эндопиков на дериватограмме он близок к кутнагориту.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Павлишин В.И., Сливко М.М. Об изоморфной смесимости в ряду  $\text{CaCO}_3$ — $\text{MnCO}_3$  // Минерал. сб. (Львов). 1962. № 16.
2. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-forming minerals. L., 1962. Vol. 5. P. 371.
3. Frondel C., Bauer L.H. Kutnahorite: a manganese dolomite  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$  // Amer. Miner. 1955. Vol. 40. P. 748—760.

УДК 549.646.1:535.343.2

В.С. КУРАЖКОВСКАЯ, И.И. КУПРИЯНОВА, М.И. НОВИКОВА

#### ИК-СПЕКТРЫ РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ТИПОВ БЕРИЛЛА

Берилл кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственной группе  $P6/mcc$ . Теоретические параметры чистого  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  должны быть  $a_0 = 9,20$ ,  $c_0 = 9,17$  Å [11]. Однако природные бериллы всегда содержат значительное число добавочных компонентов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg, Mn, Cr, Li, Na, Cs,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.), которые вызывают деформации кристаллической структуры и изменение параметров ячейки [1, 2, 8]. Существуют две главные схемы изоморфизма в бериллах:  $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{R}^+$  и  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$ , где  $\text{Me}^{2+} = \text{Fe, Mg, Mn}$ , а  $\text{R}^+$  — крупные щелочные катионы, заполняющие в соответствии со своими размерами пустоты в каналах структуры и служащие компенсаторами валентности при гетеровалентном изоморфизме. В соответствии с этими схемами предложено выделять три кристаллохимических типа: "нормальные", или *n*-бериллы, с составом, близким к стехиометрическому; *t*-бериллы, в которых тетраэдрические позиции Be частично заняты ионами Li; *o*-бериллы с замещениями в октаэдрических позициях Al на  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg [1]. Однако сложная система изоморфных замещений в структуре минерала не ограничивается указанными схемами. Во всех анализах бериллов наблюдается недостаток Be, который может быть частично восполнен не только  $\text{Li}^+$ , но также  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . В результате замещения  $\text{Be}^{2+}$  более высоковалентными катионами суммарный коэффициент группы Be в формуле оказывается меньше трех. По определению Н.В. Белова, такие бериллы являются "дефектными", или "дефицитными", структурами вычитания [4]. Дефицит бериллия может также возникать путем вхождения лишь щелочей в каналы:  $\text{Be}^{2+} \rightarrow 2\text{R}^+ + \square_{\text{Be}}$ . Возможны также случаи, когда часть ионов  $\text{Al}^{3+}$  входит в Si-тетраэдры, восполняя дефицит  $\text{Si}^{4+}$  [3]. Тогда щелочные ионы, помещаясь внутри шестичленных колец, компенсируют пониженный заряд тех

тетраэдров, в которых ионы  $\text{Si}^{4+}$  замещены на  $\text{Al}^{3+}$ . Кроме того, отмечаются изоморфные замещения с компенсацией валентности между стехиометрическими позициями без появления дополнительных щелочей:  $3\text{Be}^{2+} \rightarrow 2\text{Li}^{+} + \text{Si}^{4+}$ ;  $\text{Be}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}^{3+}$  [9]. Таким образом, содержание щелочей не всегда коррелирует с дефицитом Ве или количеством октаэдрических катионов, замещающих Al.

Атомы Na располагаются в каналах в плоскости гексагональных колец, а молекулы воды и Gs — между кольцами [12]. Причем в бесщелочных бериллах Н—Н вектор молекул воды параллелен оси *c* кристалла, а в бериллах, содержащих Na, молекулы воды, чтобы избежать Na—Н контакта, поворачиваются таким образом, что их Н—Н вектор становится перпендикулярен оси *c*. Окружающие позиции в плоскости гексагональных колец вакантны.

Выявлению корреляции между рентгенографическими характеристиками и химическим составом бериллов посвящен ряд работ, где установлена прямолинейная зависимость роста параметра *c* берилла от  $\Delta\text{Ве}$  [1, 2] и от суммы щелочей [8]. Поскольку, однако, присутствие крупных щелочных катионов в каналах — следствие изменения состава основных структурных единиц, то зависимость метрики ячейки от содержания щелочей существует только в пределах одного кристаллохимического типа берилла, и в работе [8] такая зависимость установлена для *t*-бериллов. Параметр *a* прямолинейно возрастает с увеличением количества октаэдрических катионов [1, 2].

При изоморфных замещениях в тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры берилла происходят структурные превращения, связанные с изменением симметрии кремнекислородного кольца. Вариации симметрии кольца не сказываются на рентгенограммах, так как сингония и пространственная группа остаются постоянными, однако они отражаются на ИК-спектрах. Поэтому представляет интерес исследовать различные кристаллохимические типы берилла не только рентгенографически, но и методом ИК-спектроскопии. Образцы бериллов из разных генетических типов месторождений и с разным характером изоморфных замещений во всех структурных позициях (табл. 1–3) были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии. Съемка дифрактограмм производилась на дифрактометре УРС-50И,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni — фильтр, скорость сканирования  $1/2^\circ$  в минуту. Эталонном служил кремний высокой чистоты. Для расчета параметров бериллов, согласно данным работ [1, 2], были использованы рефлексы (541) и (336), расположенные в области углов  $\theta$  45 и  $49^\circ$ . Спектры поглощения образцов, приготовленных по методу тонкодисперсных пленок на подложке из КВт записывались на спектрофотометре UR-10W.

Используя принятую терминологию, образцы разделили на три типа. К *n*-бериллам отнесены образцы с небольшим количеством примесей (см. табл. 1–3, № 1–13). Дефицит бериллия в них составляет 0,10–0,20 формульных единиц и восполняется в основном  $\text{Al}^{3+}$ . Примесные катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg, Mn занимают 0,05–0,10 октаэдрических позиций. Этот ряд характеризуется постепенным увеличением дефицита  $\text{Si}^{4+}$  и вхождением в его позиции  $\text{Al}^{3+}$ . Щелочные атомы выступают компенсаторами дефицита положительной валентности в Al-октаэдрах, Si-тетраэдрах и (в ряде образцов) в вакантных Ве-тетраэдрах (см. схемы изоморфизма в табл. 4). Это наиболее распространенный тип весьма обычен для кварцевожильно-грейзеновых комплексных месторождений W, Sn, Mo, Be, а также для ранних генераций берилла в редкометалльных пегматитах; нередко он в слюдяных и керамических пегматитовых жилах (см. табл. 2). Обр. 13, замыкающий этот ряд, является по своему составу переходным к следующим кристаллохимическим типам:  $\Delta\text{Ве}$  составляет 0,56 формульной единицы и компенсируется Si, подобно *n*- и *o*-бериллам, и частично Li, как в *t*-бериллах. Примесных катионов в октаэдрах мало.

К *t*-бериллам принадлежат щелочные разновидности (см. табл. 1–3, № 14–21), в которых тетраэдрические позиции Ве частично заняты ионами  $\text{Li}^{+}$  и изоморфизм осуществляется в основном по схеме  $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Li}^{+} + \text{R}^{+}$  (см. табл. 4). Дефицит Ве в ряду возрастает от 0,14 до 0,55 формульной единицы. К концу ряда заметно увеличивается содержание Cs. Роль октаэдрических катионов в изоморфных замещениях незначительна.

Таблица 1

Химический состав изученных бериллов (в мас. %)

Компоненты	л-Бериллы							
	87*(1)	Ш.Г. (2)	2425 (3)	3628 (3)	1531 (5)	1025 (6)	Д-1 (7)	У95-21 (8)
SiO <sub>2</sub>	66,80	65,76	65,30	65,83	66,30	65,79	64,17	64,98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,76	18,53	18,53	18,77	19,03	18,77	18,21	18,60
TiO <sub>2</sub>	He обн.	0,033	—	—	—	—	0,04	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,72	0,20	0,43	0,21	0,43	0,27	0,60
FeO	0,48	0,49	—	0,06	—	0,06	0,39	0,43
MnO	He обн.	—	—	0,009	0,006	0,009	0,02	0,16
CaO	„	0,46	—	—	—	—	0,07	0,24
MgO	„	0,22	0,32	0,37	0,30	0,37	0,25	0,16
BeO	12,91	12,80	13,20	13,02	13,37	13,02	12,61	12,93
Li <sub>2</sub> O	0,013	—	0,01	0,052	0,09	0,12	0,014	—
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,29	0,42	0,26	0,25	0,30	0,70	0,63
K <sub>2</sub> O	0,40	0,19	0,10	0,20	0,18	0,68	0,48	0,26
Rb <sub>2</sub> O	0,02	—	—	0,01	0,01	0,007	0,04	—
Cs <sub>2</sub> O	0,27	—	—	0,04	0,01	0,02	0,008	—
H <sub>2</sub> O*	0,18	1,86	1,87	1,37	0,70	—	2,42	1,60
Σ	100,22	101,433	100,016	100,421	100,49	101,377	99,67	100,47
Аналитики	Л.И. По- лупано- ва	—	Т.М. Ко- стырева	Л.И. По- лупано- ва	К.А. До- рофеева	Л.И. По- лупанова	К.А. Дорофеева	—

\*Номер образца, в скобках — номер по порядку.

*l*-Бериллы встречаются только в редкометальных пегматитах, богатых литием и цезием, в ассоциации со сподуменом, лепидолитом, петалитом, поллуцитом (см. табл. 2).

Тип *o*-бериллов представлен разновидностями, обогащенными железом и магнием (0,35–0,55 формульной единицы), замещающими Al<sup>3+</sup> (см. табл. 1–3, № 22–24). Компенсация дефицита положительных зарядов при этом замещении происходит за счет щелочей (преимущественно Na), а частично путем перехода Al<sup>3+</sup> из октаэдрических позиций в тетраэдрические и замещения в них Be<sup>2+</sup> (см. табл. 4, № 23). Следует отметить, что в восполнении существующего в этой серии дефицита бериллия ( $\Delta\text{Be} = 0,30\text{--}0,40$  формульной единицы) в отличие от *l*-бериллов атомы Li практически не участвуют. *o*-Бериллы образуются при формировании бериллиевого оруденения среди вмещающих пород основного или ультраосновного состава, а также среди доломитов. Их кристаллизация сопряжена с ранней или поздней стадиями отложения катионов при грейзенизации, реже с более низкотемпературными процессами пропилитизации или березитизации. Во всех этих случаях по сравнению со стадией кислотного выщелачивания активность щелочей (в первую очередь Na и K) повышена.

Различный, часто сложный характер изоморфных замещений в представленных сериях образцов берилла иллюстрируется рис. 1 и 2.

*л*-Бериллы образуют на графиках области значений, не выстраивающиеся в определенную зависимость, так как в них осуществляется в разных соотношениях сразу несколько схем изоморфизма в тетраэдрических Be- и Si-позициях. Отклонение некоторых *l*-бериллов от прямолинейной зависимости  $\Delta\text{Be}\text{--Li}$  и особенно  $\Delta\text{Be}\text{--}\Sigma\text{R}^+$

n-Бериллы					t-Бериллы		
40 (9)	4534 (10)	M-2 (11)	Mp-3 (12)	36-3 (13)	M-6 (14)	H-4 (15)	42 (16)
63,42	63,84	64,70	63,89	66,10	64,88	65,00	64,75
18,84	18,55	16,82	18,88	16,60	18,12	18,16	18,26
—	0,05	<0,01	0,005	0,014	—	He обн.	0,006
0,69	0,79	0,60	0,74	—	0,69	0,72	0,36
0,27	0,43	0,91	0,23	0,41	0,13	0,23	0,14
0,032	0,08	0,02	0,008	—	0,008	0,012	0,006
—	0,13	0,07	—	0,16	—	He обн.	—
—	0,12	0,24	0,170	0,20	—	„	—
12,82	12,78	12,81	12,70	10,69	12,89	12,47	12,37
0,10	0,013	0,014	0,16	—	0,32	0,37	0,76
0,46	0,51	0,63	0,56	0,85	0,82	0,40	0,82
0,31	0,26	0,40	0,06	0,31	0,05	0,09	0,05
0,05	—	<0,04	0,007	<0,006	0,02	0,03	0,02
0,29	0,015	0,037	0,23	0,023	0,16	0,12	0,06
2,89	2,31	2,74	2,00	1,66	2,25	2,36	2,58
100,172	99,85	100,03	99,64	99,44	100,438	99,962	100,182
Л.М. Панина	С.П. Пурусова		Л.М. Панина	Г.Н. Авдеева, В.Г. Косарева, Т.Н. Свирина	Л.М. Панина		

(см. рис. 1) объясняется тем, что в них, помимо Li, в Be-тетраэдры входит некоторое количество высокочargedных катионов  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$  с соответствующим понижением количества щелочных ионов. В *o*-бериллах, помимо основной схемы  $Al^{3+} \rightarrow Me^{2+} + R^+$ , наблюдается изоморфизм между стехиометрическими Be- и Al-позициями без появления дополнительных щелочей  $Be^{2+} + Al^{3+} \rightarrow Al^{3+} + Me^{2+}$  (№ 23). Отсюда пониженное содержание щелочных ионов и повышенное — двухвалентных металлов в этом образце по сравнению с обр. 24 и 22 (в последнем, кроме того, Al-позиции не полностью заняты) (см. рис. 2).

Расчет параметров бериллов разных кристаллохимических типов показал, что параметр *c* *t*-бериллов прямолинейно возрастает с ростом  $\Delta Be$  от 9,210 до 9,250 Å (рис. 3, *a*), что связано с большим значением ионного радиуса  $Li^+$  (0,68 Å), замещающего  $Be^{2+}$  ( $r = 0,35$  Å) в этих образцах. Небольшое отклонение от линии зависимости параметра *c* обр. 20 объясняется входением в Be-тетраэдры, помимо Li, катионов  $Si^{4+}$ , имеющих размеры гораздо меньшие, чем у  $Li^+$ . Параметр *c* *n*- и *o*-бериллов с  $Be^{2+}/Al^{3+}$  и  $Be^{2+}/Si^{4+}$  замещениями ниже значений *c* *t*-бериллов с аналогичным дефицитом Be из-за разницы ионов радиуса  $Li^+$  (0,68),  $Al^{3+}$  (0,51),  $Si^{4+}$  (0,42 Å) и размеров бериллиевых вакансий. Разброс значений *c* *n*-бериллов происходит из-за различных соотношений нескольких схем изоморфизма, осуществляемых в них. Увеличению *c* препятствует также разворот кремнекислородных колец и стягивающих их полиэдров при входении примесных ионов в октаэдрические позиции, что вызывает наклон общего ребра и уменьшение его роли в вертикальной составляющей [1, 10]. Так, параметр

Т а б л и ц а 1 (окончание)

Компоненты	r-Бериллы					o-Бериллы		
	Мр-66 (17)	Му-7 (18)	М-5 (19)	Мр-1 (20)	М-1 (21)	СгА-1(22)	Б-1 (23)	Тш1-8 (24)
SiO <sub>2</sub>	63,35	64,76	64,12	63,82	63,07	65,29	61,93	64,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,51	18,10	17,88	17,70	18,55	15,00	15,91	16,50
TiO <sub>2</sub>	0,006	0,007	0,009	0,01	0,02	0,08	0,010	0,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	0,10	0,08	0,07	—	2,05	1,17	0,28
FeO	0,10	0,10	0,03	0,05	0,15	0,96	2,22	0,93
MnO	0,008	0,013	0,005	0,007	—	0,02	0,14	0,023
CaO	—	—	—	—	—	1,07	0,22	0,10
MgO	—	—	—	—	0,02	0,36	1,80	1,85
BeO	12,12	11,83	11,89	11,04	10,72	12,02	11,80	11,74
Li <sub>2</sub> O	0,72	0,93	0,92	1,14	0,91	—	0,039	0,026
Na <sub>2</sub> O	0,97	1,14	1,33	1,09	0,84	1,08	1,03	1,55
K <sub>2</sub> O	0,07	0,06	0,05	0,07	0,66	0,50	0,15	0,37
Rb <sub>2</sub> O	0,06	0,04	0,05	0,11	<0,03	—	<0,03	0,008
Cs <sub>2</sub> O	0,72	0,24	1,13	2,83	3,00	—	0,047	0,074
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,63	2,57	2,41	2,45	2,61	1,20	3,55	2,64
Σ	99,794	99,89	99,904	100,387	100,58	100,08	100,12	101,191
Аналитики	Л.М. Панина				С.П. Пу- рсова	А.А. Ли- патова	С.П. Пу- рсова	Т.М. Кос- стырева

Т а б л и ц а 2

Условия нахождения образцов берилла

№ п/п	Номер образца	Генетический тип месторождений	Место локализации (нахождения)	Минеральная ассоциация
<i>l</i> -Бериллы				
1	87	Кварцевожильно-грейзеновый	В прожилках и жилах	Кварц, полевой шпат
2	Ш.Г.	Грейзеновый	Жеоды и прожилки в грейзене	Топаз, кварц
3	2425	Грейзеновый, мусковит-берилл-флюоритовый	Прожилки в апокарбонатном грейзене	Флюорит, мусковит
4	3628	Комплексный кварцевожильно-грейзеновый	Кварцевая жила	Кварц, вольфрамит
5	1531	То же	В прожилках и жилах	Кварц, касситерит
6	1025	Кварц-вольфрамит-молибденит-берилловый	В прожилках и зонах дробления	Кварц, полевой шпат, вольфрамит
7	Д-1	Комплексный кварц-берилл-молибденитовый	Кварцевые жилы	Кварц, молибденит
8	У95-21	Скарново-грейзеновый	Прожилки в грейзенизированных скарнах и сланцах	Полевой шпат, флюорит, флогопит, мусковит
9	40	Слюдяные пегматиты	Контакт кварцевого ядра и графической зоны	Кварц, микроклин
10	4534	Берилловые пегматиты	Контакт кварцевого ядра с блоковой зоной	То же

Т а б л и ц а 2 (окончание)

№ п/п	Номер образца	Генетический тип месторождений	Место локализации (нахождения)	Минеральная ассоциация
11	М-2	Сподумен-альбитовые пегматиты с танталитом и бериллом	Зона висячего бока вблизи кварцевого ядра	Альбит, кварц, мусковит
12	Мр-3	Сподуменные пегматиты	Зона висячего бока	Мусковит, кварц, альбит
13	36-3	Грейзеновый, флогопит-маргарит-берилловый	Мощная жила в тальковом сланце	Альбит, мусковит, кварц, флюорит
			<i>t</i> -Бериллы	
14	Мп-6	Сподуменные пегматиты с петалитом (Ta, Nb, Be)	В лежачем контакте блоковой зоны	Кварц, альбит, плагиоклаз
15	Н-4	Сподумен-микроклин-альбитовый	Вблизи с танталсодержащей зоной	Клевеландит
16	42	Сподуменные пегматиты	Контакт зоны блокового кварца со сподуменовой зоной	Кварц, мусковит
17	Мр-66	Лепидолит-берилл-сподуменные пегматиты	Висячий контакт тела	Клевеландит, кварц, сподумен, лепидолит, шерл
18	Му-7	Сподумен-микроклин-альбитовый с лепидолитом, поллуцитом, петалитом	Вблизи блокового кварца (ядра)	Кварц, альбит, сподумен, поллуцит
19	М-5	То же	Кварц-лепидолит-альбитовая зона	Кварц, лепидолит, альбит
20	Мр-1	Альбит-сподумен-лепидолитовый с бериллом, танталитом, микролитом, поллуцитом	Сподумен-кварц-клевеландитовая зона	Клевеландит, кварц, сподумен, лепидолит
21	М-1	То же	Лепидолит-клевеландит-кварцевая зона	Альбит, лепидолит, кварц, микролит
			<i>o</i> -Бериллы	
22	СтА-1	Грейзеновый, топаз-мусковит-флюоритовый	Прожилки в гранитной дайке среди апокарбонатных грейзенов	Мусковит, флюорит, топаз
23	Б-1	Комплексный кварцевожильный	Зона брекчий	Кварц, полевой шпат, вольфрамит, молибденит
24	Тш1-8	Пропилитовый полевошпат-фенацитовый	Метасоматическая зона в песчанике	Кварц, ортоклаз, серицит

с у обр. 23, содержащего большее количество октаэдрических катионов, ниже, чем у обр. 22 и 24.

Содержание щелочей коррелирует с возрастанием *c* в пределах *t*- и *o*-кристаллохимических типов бериллов (рис. 3, б, в). Однако зависимость  $c-R^+$  носит вторичный характер, поскольку щелочные ионы не образуют собственные полиэдры в структуре минерала и являются лишь следствием изоморфизма в тетра- и октаэдрических позициях. Отсюда и сильное отклонение от линии зависимости значений *c* обр. 14, 16, с одной стороны, и попадание на эту линию точки обр. 13, сильно отличающегося по характеру изоморфизма от остальных *t*-бериллов, — с другой.

На рис. 4 показано прямолинейное возрастание параметра *a* *o*-бериллов с повышением содержания в Al-позициях более крупных примесных катионов. Значения *a* *n*- и *t*-бериллов колеблются от 9,212 до 9,218 Å, т.е. их вариации почти не выходят за пределы точности эксперимента.

Т а б л и ц а 3

Кристаллохимические формулы и параметры элементарной ячейки бериллов

№ п/п	Номер образца	Заполнение позиций	
		Be	Si
1	87	$(\text{Be}_{2,83}\text{Si}_{0,10})_{2,93}$	
2	Ш.Г.	$(\text{Be}_{2,80}\text{Al}_{0,10})_{2,90}$	$(\text{Si}_{5,99}\text{Al}_{0,01})_6$
3	2425	$(\text{Be}_{2,91}\text{Al}_{0,05}\text{Li}_{0,02})_{2,98}$	$(\text{Si}_{5,99}\text{Al}_{0,01})_6$
4	3628	$(\text{Be}_{2,85}\text{Al}_{0,09}\text{Li}_{0,02})_{2,96}$	$(\text{Si}_{5,99}\text{Al}_{0,01})_6$
5	1531	$(\text{Be}_{2,89}\text{Al}_{0,07}\text{Li}_{0,03})_{2,99}$	$(\text{Si}_{5,97}\text{Al}_{0,03})_6$
6	1025	$(\text{Be}_{2,85}\text{Al}_{0,08}\text{Li}_{0,04})_{2,96}$	$(\text{Si}_{5,94}\text{Al}_{0,06})_6$
7	Д-1	$(\text{Be}_{2,82}\text{Al}_{0,06}\text{Li}_{0,01})_{2,89}$	$(\text{Si}_{5,98}\text{Al}_{0,02})_6$
8	У95-21	$(\text{Be}_{2,85}\text{Al}_{0,07})_{2,92}$	$(\text{Si}_{5,96}\text{Al}_{0,04})_6$
9	40	$(\text{Be}_{2,87}\text{Al}_{0,06}\text{Li}_{0,04})_{2,97}$	$(\text{Si}_{5,92}\text{Al}_{0,08})_6$
10	4534	$(\text{Be}_{2,86}\text{Al}_{0,07}\text{Li}_{0,01})_{2,94}$	$(\text{Si}_{5,94}\text{Al}_{0,06})_6$
11	М-2	$(\text{Be}_{2,87}\text{Si}_{0,04}\text{Al}_{0,02})_{2,93}$	$\text{Si}_6$
12	Мр-3	$(\text{Be}_{2,83}\text{Al}_{0,10}\text{Li}_{0,06})_{2,99}$	$(\text{Si}_{5,93}\text{Al}_{0,07})_6$
13	36-3	$(\text{Be}_{2,44}\text{Si}_{0,27}\text{Li}_{0,08})_{2,79}$	$\text{Si}_6$
14	Мп-6	$(\text{Be}_{2,86}\text{Al}_{0,01}\text{Li}_{0,12})_{2,99}$	$(\text{Si}_{5,98}\text{Al}_{0,02})_6$
15	Н-4	$(\text{Be}_{2,78}\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,02}\text{Li}_{0,14})_{2,99}$	$\text{Si}_6$
16	42	$(\text{Be}_{2,75}\text{Al}_{0,02}\text{Li}_{0,28})_{3,05}$	$\text{Si}_6$
17	Мр-66	$(\text{Be}_{2,73}\text{Li}_{0,27}\text{Al}_{0,04})_{3,04}$	$(\text{Si}_{5,94}\text{Al}_{0,06})_6$
18	Му-7	$(\text{Be}_{2,65}\text{Li}_{0,35}\text{Si}_{0,03})_{3,03}$	$\text{Si}_6$
19	М-5	$(\text{Be}_{2,68}\text{Li}_{0,34}\text{Si}_{0,01})_{3,03}$	$\text{Si}_6$
20	Мр-1	$(\text{Be}_{2,52}\text{Li}_{0,42}\text{Si}_{0,06})_{3,00}$	$\text{Si}_6$
21	М-1	$(\text{Be}_{2,46}\text{Al}_{0,10}\text{Li}_{0,35}\text{Si}_{0,02})_{2,93}$	$\text{Si}_6$
22	СГА-1	$(\text{Be}_{2,71}\text{Si}_{0,14})_{2,85}$	$\text{Si}_6$
23	Б-1	$(\text{Be}_{2,72}\text{Al}_{0,27}\text{Li}_{0,01})_{3,00}$	$(\text{Si}_{5,93}\text{Al}_{0,07})_6$
24	Тш1-8	$(\text{Be}_{2,63}\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,05}\text{Li}_{0,01})_{2,86}$	$\text{Si}_6$

Пр и м е ч а н и е. R — щелочи в каналах структуры.

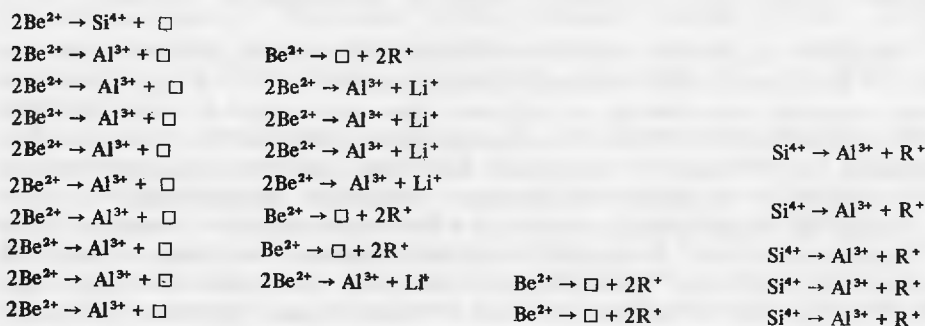
Т а б л и ц а 4

Баланс зарядов различных позиций в кристаллохимических формулах бериллов

№ п/п	Номер образца	Заряды позиций				Схема изоморфных замещений
		Be(6 <sup>+</sup> )	Si(24 <sup>+</sup> )	Al(6 <sup>+</sup> )	R <sup>+</sup>	
1	87	+0,06	0	-0,16	+0,09	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
2	Ш.Г.	-0,10	-0,01	-0,07	+0,17	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
3	2425	-0,01	-0,01	-0,05	+0,09	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
4	3628	-0,01	-0,01	-0,05	+0,07	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
5	1531	+0,02	-0,03	-0,07	+0,06	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
6	1025	-0,02	-0,06	-0,04	+0,13	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
7	Д-1	-0,17	-0,02	-0,02	+0,21	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
8	У95-21	-0,09	-0,04	-0,06	+0,18	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
9	40	-0,04	-0,08	-0,02	+0,14	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
10	4534	-0,06	-0,06	-0,03	+0,14	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$

Заполнение позиций	Пустоты в каналах структуры		Параметр. А	
	Al	R	H <sub>2</sub> O	a <sub>0</sub>
(Al <sub>1,91</sub> Fe <sub>0,01</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,04</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,96</sub>	(Na <sub>0,03</sub> K <sub>0,05</sub> Cs <sub>0,01</sub> ) <sub>0,09</sub>	0,10	9,213	9,211
(Al <sub>1,88</sub> Fe <sub>0,05</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,04</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0,03</sub> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,05</sub> K <sub>0,02</sub> Ca <sub>0,05</sub> ) <sub>0,12</sub>	0,56	9,210	9,194
(Al <sub>1,94</sub> Fe <sub>0,01</sub> <sup>3+</sup> Mn <sub>0,01</sub> Mg <sub>0,04</sub> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,08</sub> K <sub>0,01</sub> ) <sub>0,09</sub>	0,57	9,216	9,198
(Al <sub>1,92</sub> Fe <sub>0,03</sub> <sup>3+</sup> Mg <sub>0,05</sub> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,05</sub> K <sub>0,02</sub> ) <sub>0,07</sub>	0,42	9,216	9,194
(Al <sub>1,92</sub> Fe <sub>0,01</sub> <sup>3+</sup> Mg <sub>0,07</sub> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,04</sub> K <sub>0,02</sub> ) <sub>0,06</sub>	0,21	9,218	9,191
(Al <sub>1,96</sub> Fe <sub>0,03</sub> <sup>3+</sup> Mg <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,05</sub> K <sub>0,08</sub> ) <sub>0,13</sub>	0,29	9,215	9,209
(Al <sub>1,92</sub> Fe <sub>0,02</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,03</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0,03</sub> Ti <sub>0,01</sub> ) <sub>2,01</sub>	(Na <sub>0,13</sub> K <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,01</sub> ) <sub>0,20</sub>	0,75	9,218	9,197
(Al <sub>1,90</sub> Fe <sub>0,04</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,03</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0,02</sub> Mn <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,11</sub> K <sub>0,03</sub> Ca <sub>0,02</sub> ) <sub>0,16</sub>	0,49	9,214	9,195
(Al <sub>1,93</sub> Fe <sub>0,05</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,02</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,08</sub> K <sub>0,04</sub> Cs <sub>0,01</sub> ) <sub>0,13</sub>	0,90	9,212	9,205
(Al <sub>1,90</sub> Fe <sub>0,05</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,03</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0,02</sub> Mn <sub>0,01</sub> ) <sub>2,01</sub>	(Na <sub>0,09</sub> K <sub>0,03</sub> Ca <sub>0,01</sub> ) <sub>0,13</sub>	0,72	9,219	9,204
(Al <sub>1,83</sub> Fe <sub>0,04</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,10</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0,03</sub> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,11</sub> K <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,01</sub> ) <sub>0,17</sub>	0,85	9,228	9,208
(Al <sub>1,91</sub> Fe <sub>0,05</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,02</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0,02</sub> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,10</sub> K <sub>0,01</sub> Cs <sub>0,01</sub> ) <sub>0,12</sub>	0,63	9,212	9,208
(Al <sub>1,86</sub> Fe <sub>0,03</sub> <sup>3+</sup> Mg <sub>0,03</sub> ) <sub>1,92</sub>	(Na <sub>0,16</sub> K <sub>0,04</sub> Ca <sub>0,02</sub> ) <sub>0,22</sub>	0,53	9,219	9,228
(Al <sub>1,94</sub> Fe <sub>0,05</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,01</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,15</sub> K <sub>0,01</sub> Cs <sub>0,01</sub> ) <sub>0,17</sub>	0,69	9,218	9,213
(Al <sub>1,93</sub> Fe <sub>0,05</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,02</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,07</sub> K <sub>0,01</sub> ) <sub>0,08</sub>	0,73	9,218	9,219
(Al <sub>1,97</sub> Fe <sub>0,02</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,01</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,15</sub> K <sub>0,01</sub> ) <sub>0,16</sub>	0,82	9,215	9,221
(Al <sub>1,95</sub> Fe <sub>0,04</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,01</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,18</sub> K <sub>0,01</sub> Cs <sub>0,03</sub> ) <sub>0,22</sub>	0,82	9,212	9,225
(Al <sub>1,99</sub> Fe <sub>0,01</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,21</sub> K <sub>0,01</sub> Cs <sub>0,01</sub> ) <sub>0,23</sub>	0,80	9,216	9,227
(Al <sub>1,98</sub> Li <sub>0,01</sub> Fe <sub>0,01</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,24</sub> K <sub>0,01</sub> Cs <sub>0,04</sub> ) <sub>0,29</sub>	0,75	9,216	9,232
(Al <sub>1,98</sub> Fe <sub>0,01</sub> <sup>3+</sup> Li <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,20</sub> K <sub>0,01</sub> Cs <sub>0,11</sub> ) <sub>0,32</sub>	0,77	9,218	9,234
(Al <sub>1,99</sub> Fe <sub>0,01</sub> <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,15</sub> K <sub>0,08</sub> Cs <sub>0,12</sub> ) <sub>0,35</sub>	0,83	9,215	9,247
(Al <sub>1,66</sub> Fe <sub>0,14</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,07</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0,05</sub> Ti <sub>0,01</sub> ) <sub>1,93</sub>	(Na <sub>0,20</sub> K <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,04</sub> ) <sub>0,30</sub>	0,38	9,236	9,219
(Al <sub>1,46</sub> Fe <sub>0,08</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,18</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0,26</sub> Mn <sub>0,01</sub> Ti <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,19</sub> K <sub>0,02</sub> Ca <sub>0,02</sub> ) <sub>0,23</sub>	1,13	9,279	9,204
(Al <sub>1,64</sub> Fe <sub>0,02</sub> <sup>3+</sup> Fe <sub>0,07</sub> <sup>2+</sup> Mg <sub>0,26</sub> Ti <sub>0,01</sub> ) <sub>2</sub>	(Na <sub>0,28</sub> K <sub>0,04</sub> Ca <sub>0,01</sub> ) <sub>0,33</sub>	0,84	9,263	9,221

Схема изоморфных замещений





Т а б л и ц а 4 (окончание)

№ п/п	Номер образца	Заряды позиций				Схема изоморфных замещений
		Be(6 <sup>+</sup> )	Si(24 <sup>+</sup> )	Al(6 <sup>+</sup> )	R <sup>+</sup>	
11	M-2	-0,04	0	-0,13	+0,18	Al <sup>3+</sup> → Me <sup>2+</sup> + R <sup>+</sup>
12	Mp-3	+0,02	-0,07	-0,04	+0,12	Al <sup>3+</sup> → Me <sup>2+</sup> + R <sup>+</sup>
13	36-3	+0,04	0	-0,27	+0,24	Al <sup>3+</sup> → Me <sup>2+</sup> + R <sup>+</sup>
14	Mп-6	-0,13	-0,02	-0,01	+0,17	Be <sup>2+</sup> → Li <sup>+</sup> + R <sup>+</sup>
15	H-4	-0,07	0	-0,02	+0,08	Be <sup>2+</sup> → Li <sup>+</sup> + R <sup>+</sup>
16	42	-0,16	-0,03	-0,01	+0,16	Be <sup>2+</sup> → Li <sup>+</sup> + R <sup>+</sup>
17	Mp-66	-0,15	-0,06	-0,01	+0,22	Be <sup>2+</sup> → Li <sup>+</sup> + R <sup>+</sup>
18	My-7	-0,23	0	0	+0,23	Be <sup>2+</sup> → Li <sup>+</sup> + R <sup>+</sup>
19	M-5	-0,26	0	-0,02	+0,29	Be <sup>2+</sup> → Li <sup>+</sup> + R <sup>+</sup>
20	Mp-1	-0,30	0	-0,02	+0,32	Be <sup>2+</sup> → Li <sup>+</sup> + R <sup>+</sup>
21	M-1	-0,35	0	-0,01	+0,35	Be <sup>2+</sup> → Li <sup>+</sup> + R <sup>+</sup>
22	СтА-1	-0,02	0	-0,32	+0,34	Al <sup>3+</sup> → Me <sup>2+</sup> + R <sup>+</sup>
23	Б-1	+0,26	-0,07	-0,44	+0,25	Al <sup>3+</sup> → Me <sup>2+</sup> + R <sup>+</sup>
24	Тш1-8	-0,02	0	-0,32	+0,34	Al <sup>3+</sup> → Me <sup>2+</sup> + R <sup>+</sup>

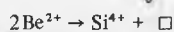
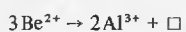
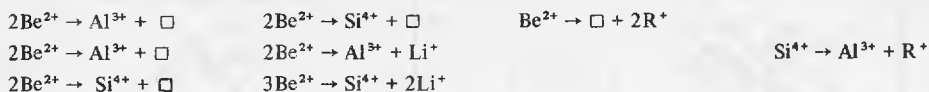
П р и м е ч а н и е о — октаэдрическая позиция, т — тетраэдрическая.

На рис. 5–7 приведены ИК-спектры исследованных серий бериллов. Кольцевые силикаты обнаруживают в области 1200–900 см<sup>-1</sup> интенсивный дублет, отвечающий трижды вырожденному валентному асимметричному колебанию  $\nu_{as}$  связи Si–O–Si [7]. Незначительное нарушение симметрии Td кубического тетраэдра при образовании кольцевого мотива приводит к частичному снятию вырождения с трижды вырожденного колебания тетрасиликатной группы, что реализуется в расщеплении основных полос дублета. В кольцевых силикатах в области 850–750 см<sup>-1</sup> наблюдается полоса, которую относят к валентному невырожденному полностью симметричному колебанию  $\nu_s$  связи Si–O–Si [6]. Полносимметричное колебание проявляется в спектре только в результате деформации сложного иона, в данном случае при объединении тетраэдров в кольца. Таким образом, полоса 815 см<sup>-1</sup> отвечает  $\nu_s$  Si–O–Si. Характеристические полосы в области 750–590 см<sup>-1</sup> отнесены к колебаниям BeO<sub>4</sub>-тетраэдра. Алюминию в шестерной координации соответствует полоса 524 см<sup>-1</sup>. Полосы в области 500–400 см<sup>-1</sup> отвечают деформационным колебаниям  $\delta$  связи Si–O–Si.

ИК-спектры трех кристаллохимических типов бериллов различаются главным образом характером расщепления полос, их смещением и интенсивностью в основной области валентных Si–O–Si колебаний 1200–960 см<sup>-1</sup>, отражающим изменение симметрии кремнекислородного кольца под влиянием изоморфных замещений в соседних группах. Кроме того, по-разному меняется интенсивность остальных полос спектра.

Для *n*-бериллов характерен спектр с интенсивными, четкими, узкими полосами (см. рис. 5). В спектрах ряда гидротермальных бериллов (№ 1–3 и 13), в которых кольцевые тетраэдры практически не содержат примесных ионов Al, структура дублета полос в области 1215–970 см<sup>-1</sup> осложнена максимумом 1110 см<sup>-1</sup>, исчезающим при замещении части атомов Si алюминием или изоморфных замещениях в других кристаллографических позициях, вызывающих изменения конфигурации основной полосы. Наличие этого максимума отмечалось в [2, 6] для бериллов с составом, близким к стехиометрическому. В спектрах остальных образцов этого ряда полосы дублета в области 1215–970 см<sup>-1</sup> резко ограничены, между ними лежит максимум пропускания. При переходе от гидротермальных к пегматитовым бериллам происходит

Схема изоморфных замещений



увеличение диффузности спектра — уменьшение четкости полос, что характерно для неупорядоченного состояния. Спектр обр. 13, являющегося переходным к *t*- и *o*-бериллам, в основной области осложнен едва заметной полосой 1065 см<sup>-1</sup>, которая четко выражена в следующей серии бериллов.

ИК-спектры *t*-бериллов обнаруживают смещение к более длинным волнам и дальнейшее расщепление полос в основной области Si—O—Si колебаний (см. рис. 6). Наиболее существенно смещение коротковолновой полосы: 1215 → 1205 → 1180 см<sup>-1</sup>, причем оно пропорционально увеличению дефицита бериллия (рис. 8). Полоса 970 см<sup>-1</sup> также смещается к 960 см<sup>-1</sup>. На ее контуре появляется плечо 1065 см<sup>-1</sup>, которое при постепенном повышении содержания Li в тетраэдрических позициях увеличивается в интенсивности и превращается в широкую полосу, сливающуюся с полосой 1020 см<sup>-1</sup> и поглощающую последнюю. Дублет преобразуется в триплет, причем интенсивность среднего пика приближается к интенсивности основных полос. В [5] появление триплета интенсивных полос 1180, 1140 и 1060 см<sup>-1</sup> в спектрах Li-содержащих бериллов также связывается с Be/Li изоморфизмом. Преобразование в основной области объясняется дальнейшим понижением позиционной симметрии SiO<sub>4</sub>-тетраэдров в результате их деформации под влиянием поля объединенных с ними в четырехчленные кольца BeO<sub>4</sub>-тетраэдров, в которых Be<sup>2+</sup> частично замещен на крупные ионы Li<sup>+</sup>. "Кольцевая" полоса принимает значение 820 см<sup>-1</sup>. Относительная интенсивность полос колебаний BeO<sub>4</sub>-тетраэдра 680 см<sup>-1</sup> и особенно 595 см<sup>-1</sup> уменьшается, что также связано с понижением содержания Be и вхождением в его позиции Li<sup>+</sup>.

В *o*-бериллах повышенное содержание Fe, Mg, Mn в октаэдрических позициях и соответствующее понижение в них доли Al с переходом последнего в больших количествах в Be-тетраэдры приводят к такому изменению позиционной симметрии SiO<sub>4</sub>-тетраэдров, которое проявляется в резком увеличении интенсивности полосы 1020 см<sup>-1</sup> и смещении полос основного дублета: 1215 → 1190 см<sup>-1</sup>; 970 → 960 см<sup>-1</sup> (см. рис. 7). Смещение, как и в *t*-бериллах, пропорционально ΔBe (см. рис. 8). Обр. 13 с Be<sup>2+</sup>/Si<sup>4+</sup> изоморфизмом не попадает на линию зависимости из-за близости размеров Si и Be. Полоса 1020 см<sup>-1</sup> проявляется в спектре в результате деформации кольца

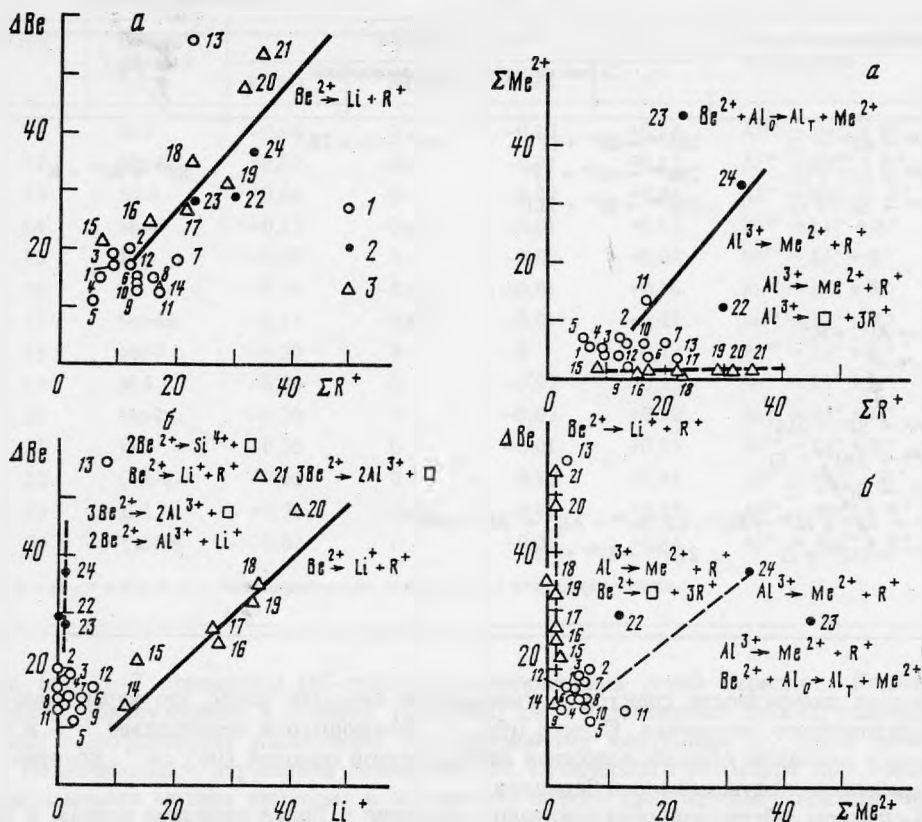


Рис. 1. Зависимости между дефицитом Be ( $\Delta Be$ ) и суммой крупных щелочных ионов в каналах (а) и между  $\Delta Be$  и Li в *t*- и *o*-бериллах (б), соответствующие разным схемам изоморфизма:  $Be^{2+} \rightarrow Li^{+} + R^{+}$  (г) и  $3Be^{2+} \rightarrow 2Al^{3+} + \square$ ;  $2Be^{2+} \rightarrow Al^{3+} + Li^{+}$  (п, *o*-бериллы)  
1 - *n*-бериллы; 2 - *o*-бериллы; 3 - *t*-бериллы

Рис. 2. Зависимости между суммой двухвалентных ионов в октаэдрических позициях и суммой щелочных ионов в каналах (а), а также между дефицитом Be и  $\Sigma Me^{2+}$  (б), соответствующие двум схемам изоморфизма в *o*-бериллах:  $Al^{3+} \rightarrow Me^{2+} + R^{+}$  (№ 24) и  $Be^{2+} + Al_{\sigma} \rightarrow Al_{\tau} + Me^{2+}$  (№ 23)  
Обозначения те же, что на рис. 1

главным образом при вхождении в соседние Ве-тетраэдры ионов Al и в гораздо меньшей степени  $Si^{4+}$ , близкого по размерам к  $Be^{2+}$ . Она мало интенсивна в спектрах *n*-бериллов, практически исчезает в спектрах *t*-бериллов, где перекрывается полосой  $1065 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах же *o*-бериллов с большим  $\Delta Be$ , восполняемым в основном Al, основная область представляет собой триплет равной интенсивности полос:  $1190, 1020, 960 \text{ см}^{-1}$ . Минерал миларит, в котором треть некольцевых тетраэдров занята Al, имеет ИК-спектр, где полоса  $1020 \text{ см}^{-1}$  наиболее интенсивна в дублете, полоса  $960 \text{ см}^{-1}$  преобразуется в плечо на ее контуре, коротковолновая полоса дублета имеет значение  $1130 \text{ см}^{-1}$ . В длинноволновой области спектра *o*-бериллов наблюдается уменьшение относительной интенсивности полосы колебаний  $Al^{VI}-O$  ( $524 \text{ см}^{-1}$ ), что соответствует изменениям их состава. Понижение содержания Ве проявляется в относительном уменьшении интенсивности полосы  $750 \text{ см}^{-1}$ .

В области деформационных  $1800-1500 \text{ см}^{-1}$  и валентных  $3800-3000 \text{ см}^{-1}$  колебаний молекул воды бериллов наблюдаются полосы, отвечающие двум типам молекул воды: с вектором Н-Н, параллельным оси с кристалла (полосы  $1542$  и  $3700 \text{ см}^{-1}$ ), и с вектором Н-Н, перпендикулярным оси с (полосы  $1630 \text{ см}^{-1}$  и  $3600, 3650 \text{ см}^{-1}$ )

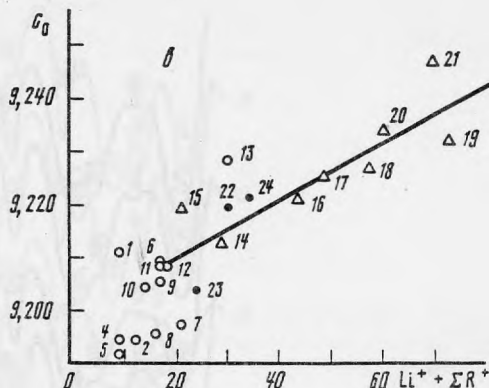
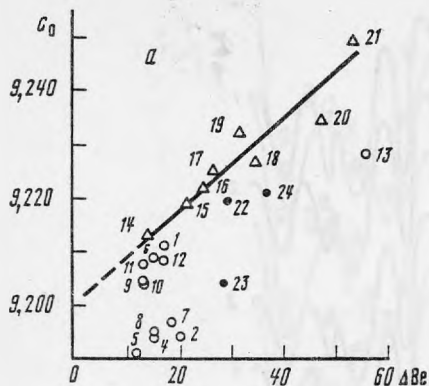


Рис. 3. Зависимость параметра  $c_0$  элементарной ячейки бериллов от дефицита бериллия (а:  $\Delta\text{Be}$ ), суммы крупных щелочных ионов в каналах (б;  $\Sigma R^+$ ),  $\Sigma R^+ + \text{Li}^+$  (в)  
Обозначения те же, что на рис. 1

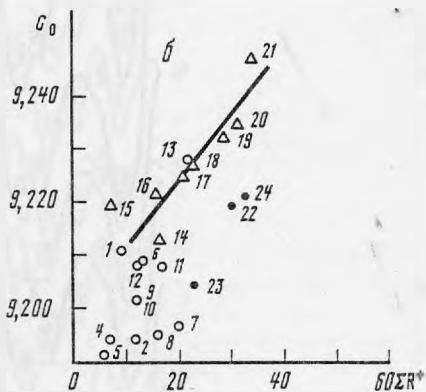
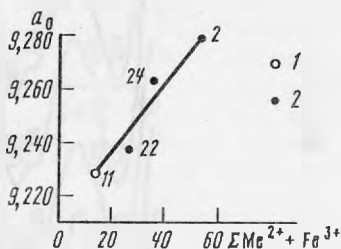


Рис. 4. Зависимость параметра  $a$  элементарной ячейки берилла от содержания примесных катионов в октаэдрических позициях

1 —  $t$ -бериллы; 2 —  $o$ -бериллы



[13]. В спектре обр. 1 полосы воды мало интенсивны. В спектрах следующих обр. 2–5, содержащих невысокое количество щелочей, преобладает первый тип воды (рис. 9, 1). В обр. 6–12 повышается содержание щелочей, в основном Na, это заставляет часть водных молекул поворачиваться, чтобы избежать Na–H контакта, количество воды обоих типов выравнивается (рис. 9, 2). Обр. 13, имеющий в своем составе еще большее количество атомов щелочных элементов при относительно невысоком содержании молекулярной воды, обнаруживает в спектре присутствие полос только второго типа (рис. 9, 3).  $t$ - и  $o$ -бериллы имеют в этой области аналогичный спектр, причем интенсивность полос второго типа усиливается (рис. 9, 4). В двух обогащенных Cs  $t$ -бериллах (№ 20, 21) Na присутствует в достаточном количестве, чтобы подавляющая часть молекул воды были развернута своим H–H вектором перпендикулярно оси  $c$ , и на спектре в отличие от чисто цезиевого искусственного берилла [9] отсутствуют полосы первого типа.

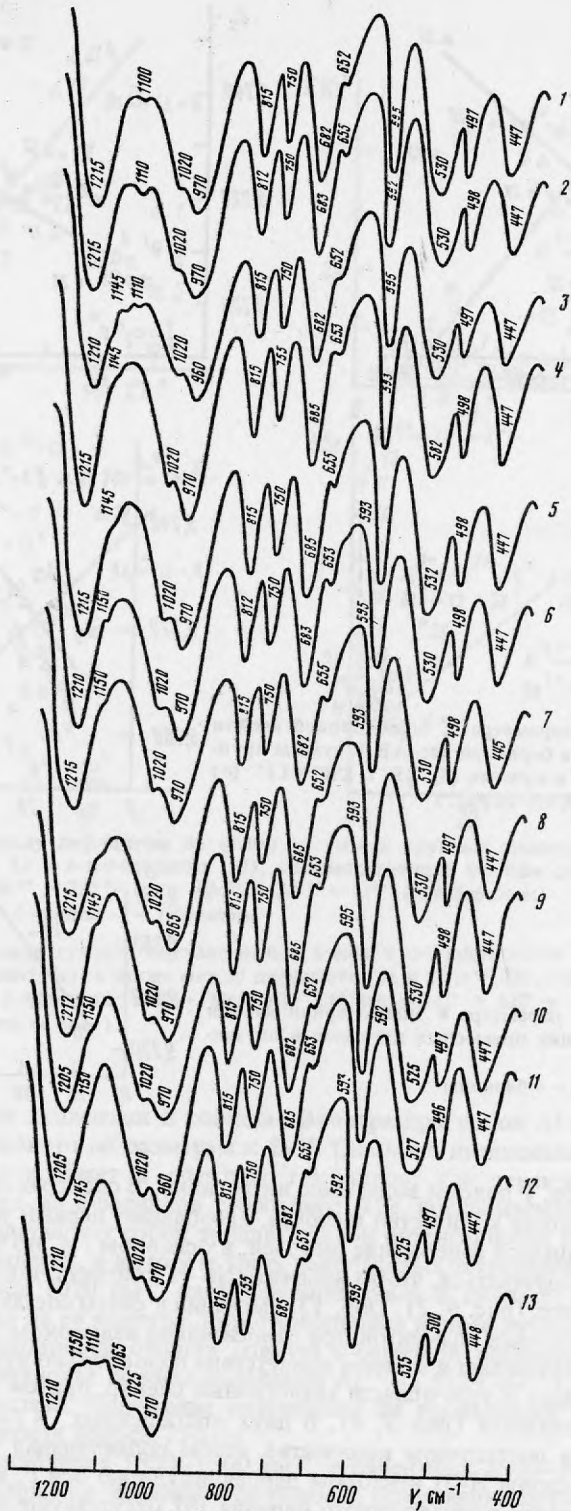


Рис. 5. ИК-спектры n-бериллов

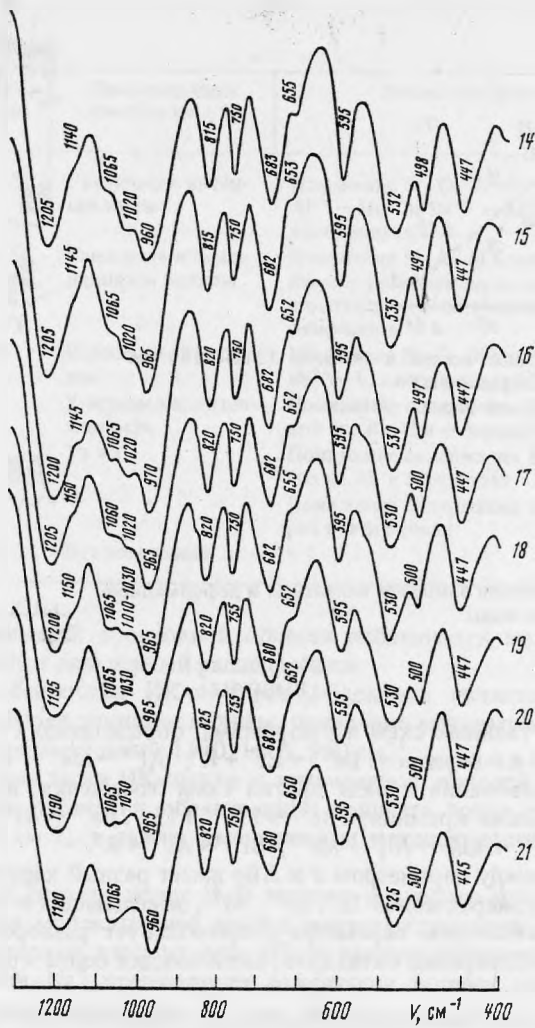


Рис. 6. ИК-спектры *t*-бериллов

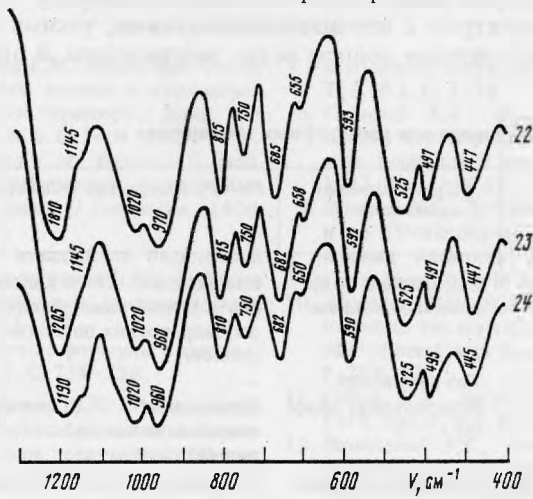


Рис. 7. ИК-спектры *o*-бериллов

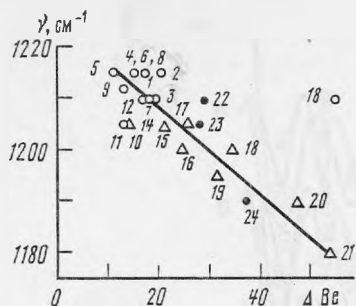


Рис. 8. Зависимость длины волны в области 1215–1180  $\text{cm}^{-1}$  ИК-спектра берилла от дефицита  $\Delta\text{Be}$ . Обозначения те же, что на рис. 1

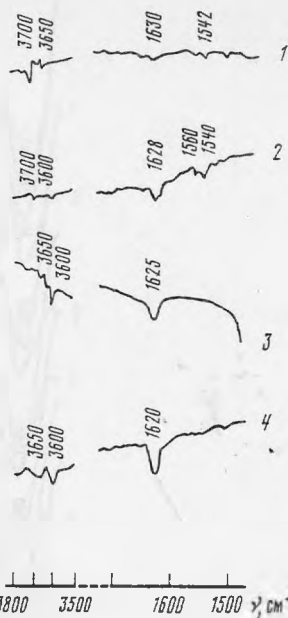


Рис. 9. ИК-спектры бериллов в области валентных и деформационных колебаний молекул воды

### ВЫВОДЫ

1. Помимо двух главных схем изоморфизма, определяющих появление кристаллохимических типов *t*- и *o*-бериллов:  $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{R}^+$ ;  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$ , следует принимать во внимание существование и ряда других схем замещения, вызванных дефицитом ионов бериллия, а также кремния:  $3\text{Be}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \square$ ;  $2\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Li}^+$ ;  $\text{Be}^{2+} \rightarrow 2\text{R}^+ + \square$ ;  $2\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{4+} + \square$ ;  $\text{Be}^{2+} + \text{Al}_3^+ \rightarrow \text{Al}_4^+ + \text{Me}^{2+}$ ;  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{R}^+$ .

2. Корреляция между параметром *c* и  $\Delta\text{Be}$  имеет разный характер у *t*- и *o*-бериллов за счет разницы в размерах ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ , замещающих в них  $\text{Be}^{2+}$ , и, кроме того, в *o*-бериллах увеличению параметра *c* препятствует разворот кольцевых тетраэдров под влиянием расширения октаэдров, включающих более крупные, чем  $\text{Al}^{3+}$ , ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

3. Выявлены характерные черты ИК-спектров бериллов трех кристаллохимических типов, каждый из которых имеет свою отчетливую специфику (табл. 5). *n*-Бериллы характеризуются ИК-спектром с интенсивными, четкими, узкими полосами. В области 1215–970  $\text{cm}^{-1}$  две основные полосы резко разграничены. В образцах с минималь-

Таблица 5

Изменения ИК-спектра берилла при изоморфных замещениях

Длина волны, $\text{cm}^{-1}$	Природа колебания	Происходящие изменения	Влияющие факторы	№ обр. (см. рис. 7–9)
1215–1180	$\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	Смещение к более длинным волнам	Изменение $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ колебаний при изоморфных замещениях в тетра- и октаэдрических позициях <i>t</i> - и <i>o</i> -бериллов	1–24
1150–1145	$\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	Без изменений	–	1–24
1110	$\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	Исчезновение полосы	Изменение $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ колебаний при отклонении состава от стехиометрического	1–3, 13
1065	$\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	Появление и увеличение интенсивности	Расщепление $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ колебаний при $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ замещении в <i>t</i> -бериллах	14–21

Т а б л и ц а 5 (окончание)

Длина волны, см <sup>-1</sup>	Природа колебания	Происходящие изменения	Влияющие факторы	№ обр. (см. рис. 7-9)
1020	$\nu_{as}$ Si-O-Si	Увеличение интенсивности	Изменение Si-O-Si колебаний при $Al^{3+} \rightarrow Me^{2+}$ и $Be^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ замещениях в <i>o</i> -бериллах	22-24
970-960	$\nu_{as}$ Si-O-Si	Смещение к более длинным волнам	Изменение Si-O-Si колебаний при изоморфных замещениях в тетра- и октаэдрических позициях <i>t</i> - и <i>o</i> -бериллов	1-24
815	$\nu_s$ Si-O-Si	Небольшое смещение	Изменение Si-O-Si колебаний при $Be^{2+} \rightarrow Li$ замещении в <i>t</i> -бериллах	14-21
750	Be-O	Уменьшение интенсивности	Понижение содержания Be с заменой его на Al в <i>o</i> -бериллах	22-24
680, 595	Be-O	То же	Понижение содержания Be с заменой его на Al в <i>t</i> -бериллах	14-21
525	$Al^{VI}-O$	"	Понижение содержания Al в октаэдрах в <i>o</i> -бериллах	22-24
500-400	$\delta$ Si-O-Si	Без изменений	-	1-24

ным количеством примесей в основной области наблюдается максимум 1110 см<sup>-1</sup>, природа которого требует дальнейшей расшифровки.

Отличительной особенностью ИК-спектров *t*-бериллов является смещение основных полос дублета к более длинным волнам, появление максимума 1065 см<sup>-1</sup> и образование в результате триплета полос 1180, 1065, 960 см<sup>-1</sup>.

Для *o*-бериллов характерен ИК-спектр с интенсивной полосой 1020 см<sup>-1</sup>, смещением основных полос дублета и образованием триплета полос равной интенсивности: 1190, 1020, 960 см<sup>-1</sup>, а также уменьшением интенсивности полосы 526 см<sup>-1</sup> ( $Al^{VI}-O$ ).

4. Появление на ИК-спектре полос H<sub>2</sub>O первого и второго типов зависит от содержания Na и количества молекулярной воды в каналах структуры. При увеличении Na наблюдаются полосы только второго типа (H-N вектор перпендикулярен оси *c*), так как присутствие ионов Na<sup>+</sup> препятствует ориентации водных молекул по первому типу (H-N вектор параллелен оси *c*).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бакакин В.В., Рылов Г.М., Белов Н.В. О корреляции химического состава и параметров элементарной ячейки бериллов // Докл. АН СССР. 1967. Т. 173, № 6. С. 1404-1407.
2. Бакакин В.В., Рылов Г.М., Белов Н.В. Рентгенографическая диагностика изоморфных разновидностей берилла // Геохимия. 1970. № 11. С. 1302-1310.
3. Барабанов В.Ф. О зональности бериллов и причинах ее возникновения // Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Л.: ЛГУ, 1975. С. 223-242.
4. Белов Н.В. Развернутые формулы берилла // Геохимия. 1959. № 8. С. 734-736.
5. Зорина М.Л., Гордиенко В.В. О возможности диагностики Li-Be замещений в бериллах по их ИК-спектрам поглощения // Вестн. ЛГУ. 1981. № 24. С. 77-80.
6. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов // М.: Изд-во МГУ, 1967. 189 с.
7. Поваренных А.С. Инфракрасные спектры кольцевых силикатов // Минерал. журн. 1979. Т. 1, № 2. С. 3-18.
8. Соседко Т.А., Франк-Каменецкий В.А. По поводу структурного типоморфизма щелочных бериллов // Минерал. сб. Львов. ун-та. 1972. Вып. 2, № 26. С. 159-170.
9. Шацкий В.С., Лебедев А.С., Павлюченко В.С. и др. Исследование условий вхождения щелочных катионов в структуру берилла // Геохимия. 1981. № 3. С. 351-360.
10. Almeida S.F.H., Sighinolfi G.P., Galli E. Contribution to the crystal chemistry of beryl // Contribs Mineral and Petrol. 1973. Vol. 38, N 4. P. 279-290.
11. Gaines R.V. Beryl - a review // Miner. Rec. 1976. Vol. 7, N 5. P. 211-223.
12. Hawthorne F.C., Černý P. The alkali-metal positions in Cs-Li beril // Canad. Miner. 1977. Vol. 5, N 3. P. 414-421.
13. Wood D.L., Nassau K. Infrared spectra of foreign molecules in beryl // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47, N 7. P. 2220-2228.