

А. А. БЕУС

ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ БЕРИЛЛИЯ В СВЯЗИ С ЯВЛЕНИЯМИ ЕГО РАССЕЯНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 23 III 1953)

Явление широкого рассеяния бериллия, входящего в качестве эндокриптной примеси в решетку многих порообразующих силикатных минералов кислых и особенно щелочных горных пород, привлекало внимание ряда исследователей, изучавших кристаллохимию и геохимию бериллия. Ф. Махачки⁽⁴⁾ и В. М. Гольдшмидт⁽²⁾ на примере тортвейтита и других минералов, содержащих изоморфные примеси бериллия, убедительно показали возможность изоморфного замещения кремния бериллием в силикатах. Подобная трактовка была затем использована в работах К. Ранкама⁽⁵⁾ и других геохимиков, не пытавшихся, однако, в какой-то мере развить кристаллохимические идеи Махачки.

Действительно, единственным положительно заряженным ионом, радиус которого близок к радиусу бериллия (помимо резко отличного по ряду свойств пентавалентного фосфора), является кремний. Учитывая одинаковое координационное число кремния и бериллия по отношению к кислороду, весьма близкие ионные радиусы Be^{2+} и Si^{4+} , а также комплексов $[\text{BeO}_4]^{6-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$, нетрудно объяснить явление вхождения бериллия в решетку силикатов замещением кремнекислородных тетраэдрических комплексов на бериллиевокислородные.

Однако следует отметить, что гетеровалентный изоморфизм бериллия и кремния, повидимому, может иметь место только при определенных условиях, зависящих от физико-химической обстановки процесса минералообразования. В противном случае следовало бы ожидать полного рассеяния бериллия в результате захвата атомов Be^{2+} широко распространенными силикатами, чего в действительности не наблюдается.

Теоретически легко доказывается, что изоморфный захват ионов бериллия решетками силикатов энергетически невыгоден (ЭК Be^{2+} 2,65 против ЭК Si^{4+} 8,60) и осуществим только при параллельном вхождении в решетку минерала другого катиона с высоким энергетическим коэффициентом, компенсирующим значительную потерю энергии, имеющую место при замене Si^{4+} на Be^{2+} , например:

1. ЭК 2 (4,65) + 8,60 = 17,90 < ЭК 2 (7,85) + 2,65 = 18,35
 $2\text{Sc}^{3+} + \text{Si}^{4+} \longrightarrow 2\text{Zr}^{4+} + \text{Be}^{2+}$ (тортвейтит).
2. ЭК 2,10 + 8,60 = 10,70 < ЭК 8,40 + 2,65 = 11,05
 $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \longrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Be}^{2+}$ (клиногумит и др.).

Значительно легче вхождение бериллия в решетку силикатов должно происходить в условиях щелочной среды, где можно предполагать присутствие бериллия в виде комплекса $[\text{BeO}_4]^{6-}$. В этом случае замена кремнекислородного тетраэдрического комплекса $[\text{SiO}_4]^{4-}$ на $[\text{BeO}_4]^{6-}$ сопровождается энергетическим выигрышем (ЭК $[\text{BeO}_4]^{6-}$ = 6,0; ЭК $[\text{SiO}_4]^{4-}$ = 2,75). Однако и здесь необходимость параллельной ком-

пенсации электростатического равновесия высоковалентными катионами (в качестве которых могут быть названы титан, редкие земли, цирконий) значительно ограничивает возможность захвата бериллия решетками силикатов в условиях, где упомянутые элементы являются дефицитными.

Таким образом, в обоих случаях возможность рассеяния бериллия в значительной мере определяется наличием или отсутствием в процессе минералообразования свободных высоковалентных катионов, могущих компенсировать в решетке того или иного силикатного минерала изоморфное замещение Si^{4+} на Be^{2+} .

В качестве конкретных примеров гетеровалентного изоморфизма кремния и бериллия могут быть рассмотрены случаи изоморфного (эндокриптного) вхождения бериллия в клиногумит и микроклин. Как известно, характерной кристаллохимической особенностью минералов группы гумита является способность замещения Mg^{2+} на Ti^{4+} с параллельной компенсационной заменой соответствующей части (ОН) на O_2 (1). В отдельных случаях компенсация также может идти путем замещения Si^{4+} на Be^{2+} , что и наблюдается в некоторых контактово-метасоматических месторождениях, где отмечен бериллий содержащий клиногумит.

В случае микроклина намечается зависимость между содержанием в минерале примесей бериллия и лантана, т. е. в данном примере, по всей вероятности, замещение $[\text{SiO}_4]^{4-}$ на $[\text{BeO}_4]^{6-}$ компенсируется замещением K^{1+} на La^{3+} .

При этом следует заметить, что если в ряду $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \xrightarrow{\text{на}} \text{Ti}^{4+} + \text{Be}^{2+}$ замещение идет с энергетическим выигрышем, то ряд $\text{K}^{1+} + \text{Si}^{4+} \xrightarrow{\text{на}} \text{La}^{3+} + \text{Be}^{2+}$ в сколько-нибудь значительных пределах маловероятен, поскольку подобный изоморфизм энергетически невыгоден. В данном случае с большей реальностью можно ожидать проявления аналогичного процесса в щелочной среде для $[\text{BeO}_4]^{6-}$.

Схематично наиболее характерные гетеровалентные замещения с участием бериллия и кремния могут быть представлены следующим образом.

1. $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Be}^{2+}$ — клиногумит, пироксены, амфиболы, Fe — Mg-слюды и т. д.
2. $2 \text{Sc}^{3+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow 2 \text{Zr}^{4+} + \text{Be}^{2+}$ — тортвейтит.
3. $(\text{K}, \text{Na})^{1+} + [\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow \text{TR}^{3+} + [\text{BeO}_4]^{6-}$ — полевые шпаты, нефелин, эгирин и др.
4. $2 \text{Li}^{1+} + [\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow 2 \text{Mg}^{2+} + [\text{BeO}_4]^{6-}$ — лепидолит, Li-турмалин.

Близкие ионные радиусы комплексов $[\text{BeO}_4]^{6-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ определяют также возможность замещения алюмоокислородного тетраэдра на бериллиевоокислородный. Однако в алюмосиликатах следует ожидать предпочтительного замещения $[\text{SiO}_4]^{4-}$ на $[\text{BeO}_4]^{6-}$, поскольку подобное замещение энергетически более выгодно ($\text{ЭК} [\text{SiO}_4]^{4-}$ значительно меньше, чем $\text{ЭК} [\text{AlO}_4]^{5-}$). К этому следует добавить, что объективные доказательства замещения Al^{3+} на Be^{2+} в настоящее время отсутствуют, и, таким образом, факт изоморфизма бериллия и алюминия остается недоказанным. Сходство кристаллической структуры ряда силикатов цинка с некоторыми минералами бериллия позволяет ожидать в соответствующей обстановке появления изоморфных смесей между сходными минералами бериллия и цинка. Например: виллемит Zn_2SiO_4 (тригональная сингония, $a_{rh} - 8,69$, $\alpha - 107^\circ 46'$); фенакит Be_2SiO_4 (тригональная сингония $a_{rh} - 7,68$, $\alpha - 108^\circ 01'$).

Действительно, в тех редких случаях, когда эти два геохимически различных элемента встречаются в процессе минералообразования, происходит захват бериллия силикатами цинка, примером чему являются бериллийсодержащие виллемиты своеобразных контактовых месторождений района Франклин (США).

Большим сходством кристаллической структуры обладают также наиболее распространенный бериллиевый минерал берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ и кордиерит $\text{Al}_3(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$. Место ионов бериллия в кольцевой структуре кордиерита занимают ионы алюминия, располагающиеся между кольцевыми радикалами, в которых один ион кремния замещен на алюминий. Естественно ожидать, что в соответствующих геохимических условиях может произойти проникновение бериллия в решетку кордиерита с полным сохранением структуры последнего. Подтверждение этому мы находим в кордиеритах из ряда пегматитовых месторождений, содержащих повышенные концентрации бериллия.

Таким образом, широкого рассеяния бериллия в решетках порообразующих силикатных минералов следует ожидать в условиях повышенного содержания в процессе минералообразования ряда высоковалентных катионов и, в первую очередь, титана, редких земель и циркония. Обращаясь к конкретным геологическим приемам, нельзя не видеть справедливости этого положения.

Как известно, в постмагматических процессах, связанных с гранитной магмой, известны весьма высокие концентрации бериллия, в сотни раз превышающие его средний кларк в земной коре и весьма значительные по масштабам. Между тем, кларк бериллия в материнских гранитах (2, 5, 6), с которыми связаны упомянутые концентрации, практически почти не превышает средний кларк этого элемента в земной коре. Рассматривая нормальный ход кристаллизации гранитного расплава, мы должны отметить тот важный для судьбы рассеянного в гранитной магме бериллия факт, что титан и редкие земли, содержащиеся в кислом расплаве, выпадают в процессе минералообразования в ранние стадии кристаллизации гранита, связываясь в виде ильменита и монацита. Ничтожное среднее содержание бериллия в гранитном расплаве исключает возможность образования индивидуализированных бериллиевых минералов в магматическую стадию, в то же время отсутствие в процессе основных стадий гранитообразования ощутимых количеств титана и редких земель затрудняет захват бериллия решетками порообразующих минералов гранита.

Таким образом, ограниченное рассеяние бериллия в продуктах главной кристаллизации гранитной магмы ведет к его накоплению в продуктах конечной кристаллизации — пегматитах и пневматолитах. Исходя из этих же положений, может быть объяснен факт отсутствия явлений концентрации бериллия, в связи с гранитами, содержащими повышенный кларк титана или редких земель.

Остановившись на особенностях кристаллизации щелочных магм, отметим следующие факторы, которые должны определять судьбу бериллия в щелочном процессе: 1) высокий кларк титана, циркония и редких земель; 2) длительное участие ряда высоковалентных катионов в процессе минералообразования; 3) щелочной характер среды, определяющий возможность присутствия бериллия в виде комплекса $[\text{BeO}_4]^{6-}$.

Все эти факторы облегчают изоморфный захват бериллия решетками порообразующих силикатов, особенно темноцветных, и препятствуют концентрации бериллия в щелочных породах. Действительно, при среднем кларке бериллия щелочных пород, в 5—6 раз превышающем его средний кларк в гранитах, явления концентрации бериллия для щелочных пород не характерны. В то же время для ряда минералов щелочных пород, в частности для минералов нефелиновых сиенитов, характерны повышенные содержания бериллия в виде эндокриптной примеси, что отмечалось еще В. М. Гольдшмидтом (2). Образование редких индивидуализированных минералов бериллия в щелочных породах происходит в самые конечные стадии пегматитообразования и связано с процессами позднегидротермального замещения, геохимические особенности которых

резко отличны от особенностей ранних этапов щелочного процесса, обусловивших первичное рассеяние бериллия в щелочных породах.

Таким образом, связь явлений рассеяния и концентрации бериллия с характером гетеровалентного изоморфизма, определяющим возможность изоморфного захвата бериллия в решетках породообразующих силикатов, несомненна. В этом отношении большой геохимический интерес представляет явление широкого рассеяния бериллия в гранитных пегматитах линии скрещения, залегающих в ультраосновных породах, а также в контактово-метасоматических образованиях, связанных с гранитными интрузиями. Как в первом, так и во втором случае включение в процесс минералообразования некоторых катионов, ассимилируемых из вмещающих пород (титан, магний и др.), облегчает возможность захвата бериллия в решетках породообразующих минералов и ведет к 5—10-кратному увеличению его содержания в силикатах скарнов и пегматитов линии скрещения по сравнению с гранитами и гранитными пегматитами чистой линии.

На примере бериллия может быть еще раз подчеркнута тесная связь между строением атома элемента и его геохимической историей в геологических процессах.

Поступило
22 III 1953.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Д. Борнеман-Старынкевич, В. С. Мясников, ДАН, **71**, № 2 (1950). ² В. М. Гольдшмидт, К. Петерс, Геохимия бериллия, Сборн. статей по редким элементам, 1938. ³ А. Е. Ферсман, Геохимия, **4**, 1939. ⁴ F. Machatschki, Zbl. f. Mineral., Abt. A, **97** (1928). ⁵ K. Rankama, T. Sachama, Geochemistry, Chicago, 1950. ⁶ E. B. Sandell, S. S. Goldich, J. Geol., Apr.—May, **7**, No. 3 (1943). ⁷ E. B. Sandell, Geochem. and Cosmochem. Acta, **2**, No. 4 (1952).