

УДК 549.646.1 : 548.32 : 535.34

А.Н. Платонов¹, И.И. Куприянова², М.Н. Таран¹

¹ Інститут геохімії, мінералогії і рудообформування ім. Н.П. Семененко НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: platonov@i.com.ua

² Всеросійський інститут мінерального сиров'язь МПР РФ (ВІМС) ім. Н.М. Федоровського
119017, г. Москва, Росія, Старомонетний пер., 31

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ БЕРИЛЛЫ: ИЗОМОРФНЫЕ СЕРИИ, КРИСТАЛЛОХИМИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА, ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИХ ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

В статье, посвященной грядущему 150-летию юбилею первого президента Украинской академии наук, выдающегося геохимика и минералога В.И. Вернадского, обсуждаются механизмы изо- и гетеровалентных изоморфных замещений в тетра- и октаэдрических позициях кристаллической структуры берилла и основанное на различных схемах изоморфизма выделение его "кристаллохимических" типов — "тетраэдрических" *t*-бериллов, "октаэдрических" *o*-бериллов и бериллов смешанных типов — *to*- и *ot*-. Оптические спектры поглощения ионов Fe²⁺ в разных структурных позициях (IVFe²⁺ и VFe²⁺), являющихся в бес- или низкощелочных железосодержащих бериллах из гидротермальных месторождений одной из основных изоморфных примесей, существенно различаются по поляризационным свойствам и энергии полос поглощения. Это обстоятельство позволило авторам использовать оптические спектры для качественной оценки относительного содержания ионов Fe²⁺ в разных структурных позициях, а используя отношение интенсивности соответствующих полос поглощения $I_{810\text{ nm}(\sigma)}/I_{840\text{ nm}(\pi)}$, выделить среди изученных образцов бериллов из различных типов гидротермальных месторождений (главным образом — минеральных типов грейзенов и метасоматитов) определенные типы. Установлено, что последние четко отражают специфику физико-химических условий образования бериллосодержащих минеральных ассоциаций. Анализ оптических спектров зональных кристаллов берилла подтверждает контролирующее влияние температуры кристаллизации на вхождение ионов Fe²⁺ в те или иные позиции берилловой структуры.

"... все бериллы представляют один
определенный изоморфный ряд;
поэтому является удобным обозначать
члены этого ряда особыми названиями"

В.И. Вернадский, 1908, с. 81

История вопроса. Кольцевой силикат берилл, Be₃Al₂Si₆O₁₈, (а точнее — его многочисленные цветные ювелирные разновидности) известен человеку под разными названиями с начала медного века, т. е. около 6000 лет [5]. Напомним, что в числе известных самоцветов, сыгравших заметную роль в развитии материальной и духовной культуры человечества, наряду с наиболее ценной хромсодержащей раз-

новидностью берилла — изумрудом, большой популярностью во все времена пользовались его прозрачные железосодержащие разновидности — золотистый гелиодор, нежно-зеленый берилл и благородный зеленовато-голубой или голубой (до небесно-синего) аквамарин. Конечно, такие определения как "хромокрашенные" или "железосодержащие" бериллы появились многие века спустя, где-то на рубеже XVIII и XIX вв., с наступлением химико-аналитического этапа в развитии минералогии и геммологии. Уже к середине XIX в. была

© А.Н. ПЛАТОНОВ, И.И. КУПРИЯНОВА,
М.Н. ТАРАН, 2012

установлена химическая формула берилла как силиката бериллия и алюминия, сохранившаяся практически в неизменном виде до наших дней.

По мере накопления аналитических данных о составе природного берилла и его окрашенных разновидностей стало очевидным, что его каноническая формула отражает сугубо теоретический состав берилла как минерального вида, но не охватывает существующие в природе вариации его химизма. Речь идет, прежде всего, о практически постоянном присутствии в бериллах воды, щелочных элементов (Li, Na, K, Cs, Rb), нередко в значительных количествах (см. ниже), а также Fe, Mg, Sc, Cr, V, Mn, Ti. Это обстоятельство побудило В.И. Вернадского [6] как одного из основателей учения об изоморфизме в минералах сделать вполне конкретный вывод, вынесенный нами в эпиграф данной статьи. Заметим, что этот в дальнейшем неоднократно подтвердившийся вывод был сделан в "дорентгеновскую" эпоху изучения минералов и основывался только на результатах ограниченного числа полных химических анализов бериллов.

После расшифровки в 1926 г. У.Л. Брэггом и Дж. Уэстом [21] кристаллической структуры берилла понимание и обсуждение механизмов изоморфных замещений в нем базировалось уже на строгой кристаллохимической основе. Имевшая место в последующие годы активная дискуссия относительно структурных позиций изоморфных примесей в бериллах касалась главным образом атомов лития и цезия в щелочных разностях этого минерала (см., например, [4, 26]). Напомним кратко, что основу структуры берилла составляют шестерные кольца Si_6O_{18} , расположенные одно над другим в плоскости (0001) и повернутые относительно друг друга на 25° вокруг шестерной оси. Кольца скрепляются вместе по горизонтали и вертикали имеющими общее ребро Ве-тетраэдрами и Al-октаэдрами, расположенными вне колец таким образом, что в структуре создаются крупные вертикальные каналы с переменным сечением по высоте. В двух разнящихся по размеру структурных позициях силикатных колец располагаются молекулы воды и крупные щелочные катионы Cs^+ , Rb^+ , K^+ (позиция 2a) и более мелкие ионы Na^+ (позиция 2b).

Изоморфные серии бериллов. В 1967 г. В.В. Бакакин, Г.М. Рылов и Н.В. Белов [2]

предложили для бериллов общую структурную формулу $O_2T_3T'_6X_{18}R_n$, где O — октаэдрические позиции, занятые ионами Al^{3+} и частично замещающими алюминий изоморфными примесями Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg, Mn^{3+} , Sc, Cr^{3+} , Ti^{4+} ; T — тетраэдрические позиции Ве и замещающего его Li; T' — тетраэдрические позиции Si; X — кислород; R — крупные щелочные катионы Cs, Rb, K и Na, а также молекулы воды и некоторых газов в канальных позициях ($0 < n < 2$). Компенсация дефицита заряда при замещении Al двухвалентными ионами (Fe^{2+} , Mg) или замещении Ве одновалентными ионами лития осуществляется благодаря вхождению однозарядных катионов щелочей в каналы берилловой структуры: 1) $\text{Al}^{3+} \leftarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}) + (\text{R}^+, \text{H}_2\text{O})$ и 2) $\text{Be}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + (\text{R}^+, \text{H}_2\text{O})$. В соответствии с преобладающей в том или ином образце берилла схемой изоморфных замещений авторы работы [1] выделили три типа бериллов: 1) *n*-бериллы состава $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, содержащие, однако, нейтральные молекулы воды в структурных каналах; 2) *o*-бериллы, у которых часть Al в октаэдрических позициях замещена ионами Fe^{2+} и Mg с компенсацией заряда катионами щелочей и 3) *t*-бериллы (литиево-натриевые, цезиево-литиевые), в которых замещение Ве в тетраэдрических позициях ионами лития компенсируется канальными ионами Cs, Rb, K и Na. Существуют, разумеется, и переходные разности — *nt*-, *ot*-, *to*-бериллы и др.

В развитие рассмотренной выше номенклатуры бериллов итальянские исследователи [19] на основании анализа многочисленных, в том числе оригинальных данных о составе природных бериллов, заключили, что природный берилл может рассматриваться как твердый раствор трех конечных членов, формирующих соответствующие изоморфные серии:

(1) $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ("нормальный" берилл);

(2) $R_f\text{AlMe}^{2+}\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ("октаэдрический" берилл), бериллы этого типа с относительно высоким содержанием двухвалентных изоморфных примесей Fe^{2+} и Mg, замещающих алюминий в октаэдрических позициях, известны также как "фемаг-бериллы" [35];

(3) $R_f\text{Al}_2\text{Be}_2\text{LiSi}_6\text{O}_{18} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ("тетраэдрический" берилл), где R_f — щелочные катионы Cs, Rb, K и Na в канальных позициях.

По мнению упомянутых авторов, обобщенная формула для берилла может иметь следу-

ющий вид — $(R_f)_{x+y}Al_{2-x}Me_x^{2+}Be_{3-y}Li_ySi_6O_{18}$, zH_2O , где сумма $x + y$ имеет значение между 0 и 1, а z — между 0 и $2-x-y$. Эти ограничения обусловлены главным образом максимальным числом канальных позиций, могущих содержать щелочные ионы-компенсаторы.

Изоморфные замещения в структуре бериллов, определяющие отнесение конкретных образцов минерала к тому или иному типу (изоморфной серии), оказывают заметное влияние на параметры их элементарной ячейки [1, 19, 22]. Двухвалентные ионы (Fe^{2+} и Mg) увеличивают длину связи катион — кислород в октаэдре, связанном своим коротким ребром с Be -тетраэдром, который уплощается в направлении оси c , вследствие чего увеличивается значение параметра ячейки a . Увеличение же расстояния катион — кислород при замещении $Be \leftarrow Li$ в тетраэдрической позиции проявляется в увеличении параметра c элементарной ячейки.

Сделанные в текущем десятилетии находки бериллов необычного состава позволяют внести определенные коррективы в приведенную выше номенклатуру группы берилла. В частности, обнаружение железистого аналога берилла — стоппаниита $(Fe, Al, Mg)_4 \times (Be_6Si_{12}O_{36})(H_2O)_2(Na \dots)$ [23], содержащего 19,3 вес. % Fe_2O_3 , (т. е. 1,35 а. ф. е. Fe^{3+} при расчете на 18 атомов кислорода) и имеющего идеализированную формулу $Be_3Fe^{3+}Si_6O_{18}$, дает основание для выделения среди o -бериллов двух подгрупп: 1) с идеализированной формулой $Be_3M^{3+}_2Si_6O_{18}$, где M^{3+} — это Al (собственно берилл) либо Sc (бацит), либо Fe^{3+} (стоппаниит). При этом авторы работы [23] отмечают, что имеющиеся к настоящему времени многочисленные анализы природных бериллов не подтверждают смесимость всех трех указанных выше конечных членов, но доказывают наличие бинарных твердых растворов по линиям $Al - Fe^{3+}$ и $Sc - Fe^{3+}$; 2) o -бериллы с преимущественным замещением в октаэдрических позициях и компенсационным входжением щелочных ионов R_f в канальные позиции, имеющие обобщенную формулу $R_fBe_3M^{3+}M^{2+}Si_6O_{18}$ [32].

Один из конечных членов t -бериллов состава $R_fBe_2LiM^{3+}_2Si_6O_{18}$ представлен недавно открытым в редкометалльных пегматитах Мадагаскара новым минеральным видом пеццоттаитом — $Cs(Be_2Li)Al_2Si_6O_{18}$, содержащим 15,83 вес. % Cs_2O и 2,13 — Li_2O [29].

Изоморфизм ионов Fe^{2+} в бериллах. Поскольку главным объектом настоящей статьи являются все же железосодержащие бериллы, остановимся более подробно на роли изоморфной примеси Fe^{2+} в образовании рассмотренных выше типов природных бериллов. По мнению авторов работы [19], двухвалентные ионы железа наряду с ионами магния являются наиболее важными (?) изоморфными примесями в природных бериллах, занимая октаэдрические Al -позиции в структуре последних. Все остальные примесные ионы — Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и др. присутствуют в незначительном количестве и поэтому относятся к числу второстепенных. Действительно, некоторые изученные разными авторами образцы природных бериллов, главным образом синие (темно-синие) разновидности, содержат относительно высокую концентрацию примеси закисного железа. Например, наибольшее для бериллов, по заключению авторов работы [38], содержание FeO (5,92 вес. %) установлено в темно-синем берилле из района Юкона в Канаде. Этот же берилл содержит повышенное количество MgO (до 3,43 вес. %) и Na_2O (до 2,66 вес. %), т. е. является классическим примером o -берилла типа (2) [19] ("фемагберилл"). В работе [19] также приводится анализ темно-синего берилла из Тосканы, Италия, сумма катионов Fe^{2+} и Mg в кристаллохимической формуле которого составляет 0,620 а. ф. е. С другой стороны, судя по имеющимся в литературе данным, немало густосиних бериллов содержат существенное количество окисного железа при незначительном содержании или даже полном отсутствии FeO — 5,20 вес. % Fe_2O_3 [1], 2,82 — Fe_2O_3 [17], синие бациты из Швейцарии [18], Италии и Норвегии [24] содержат 0,43, 0,50 и 0,40 Fe^{3+} а. ф. е. соответственно.

Анализируя доступные нам литературные данные по химическому составу синих природных бериллов, мы пришли к заключению, что выводы о преобладании в них той или иной валентной формы железа, а, соответственно, и противоречивость заключений о связи синей окраски бериллов с ионами железа какой-то определенной валентности в значительной мере связана с особенностями и спецификой аналитических методик определения валентных форм железа в минералах. На рис. 1 приведены взятые из литературных источников данные о содержании разно-

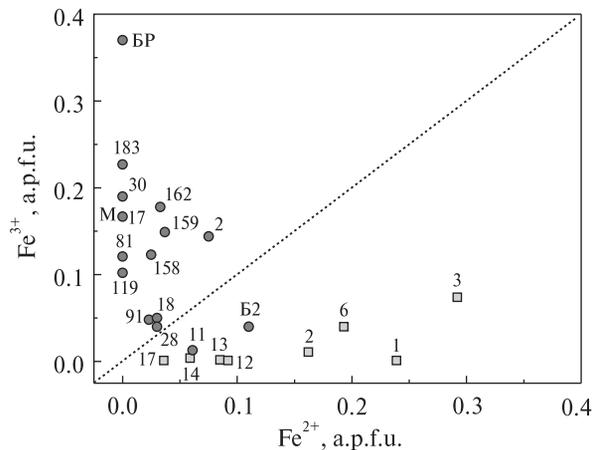


Рис. 1. Содержание разновалентных ионов железа в природных синих (голубых) бериллах по результатам химических анализов, выполненных классическим "мокрым" методом (кружки) и электронно-зондовым методом (квадраты). Используются результаты химических анализов бериллов из работ [1, 7, 12, 13, 15, 19]

Fig. 1. The contents of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in natural blue beryls on data of chemical analyses carried out by classical "wet" method (circles) and by microprobe method (squares). The data were used from [1, 7, 12, 13, 15, 19]

валентных форм железа, полученные с помощью классического "мокрого" метода и электронно-зондового микроанализа. Как видно из приведенного графика, резкое преобладание ионов Fe^{2+} над Fe^{3+} в бериллах фиксируется в образцах, проанализированных с использованием микрозондового метода, а практически полное доминирование Fe^{3+} над Fe^{2+} установлено в бериллах, состав которых анализировали методами "мокрой химии". Сравнивая представительные подборки результатов химических анализов природных синих бериллов, выполненных с использованием первого [7] и второго [19] из упомянутых выше методов, мы приходим к диаметрально противоположным выводам о преобладании окисного или закисного железа в синих разновидностях берилла и, соответственно, разным заключениям о главных и второстепенных изоморфных примесях в бериллах, а также о генетических особенностях этой цветовой разновидности берилла.

В свете изложенного выше роль ионов Fe^{2+} в качестве "главной" изоморфной примеси в октаэдрических позициях структуры берилла представляется нам несколько преувеличенной. Вполне ожидаемое, в высшей степени типичное для таких ионных соединений как силикаты изовалентное замещение $Al^{3+} \leftarrow$

Fe^{3+} должно, очевидно, доминировать при вхождении примесных ионов железа в октаэдрические позиции структуры бериллов. Подтверждением этому служит существование в природе изоморфного ряда $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (берилл) — $Be_3Fe^{3+}_2Si_6O_{18}$ (стоппаниит), а трехвалентное состояние железа так же надежно установлено во многих высокожелезистых образцах берилла из различных месторождений (см., например, [25]). Кроме того, поскольку гетеровалентный изоморфизм $Al^{3+} \leftarrow Fe^{2+}$ в установленных для природных бериллов количественных пределах невозможен без параллельного вхождения в структурные каналы одновалентных щелочных ионов-компенсаторов, не вполне ясным представляется сочетание таких параметров бериллообразующих растворов, как повышенная концентрация оснований (Fe^{2+} и Mg) и высокая активность щелочей, способствующая, как известно, окислению ионов железа.

Как бы там ни было, гетеровалентный изоморфизм $Al^{3+} \leftarrow Fe^{2+}$ в природных бериллах, несомненно, имеет место, что неоднократно было подтверждено двумя независимыми спектроскопическими методами — мёссбауэровской и оптической спектроскопией (см., например, [34, 14, 37]). Более того, распределение ионов Fe^{2+} по разным структурным позициям берилловой структуры, что также установлено с помощью спектроскопических исследований, позволяет использовать эти ионы в качестве "спектроскопических индикаторов" рассмотренных выше кристаллохимических типов бериллов. Это относится, прежде всего, к оптическим спектрам поглощения, конфигурация которых — комбинация (набор) и относительная интенсивность различных полос поглощения — содержит информацию о наличии в структуре конкретного образца тех или иных структурно неэквивалентных спектроскопически активных Fe^{2+} -центров. Здесь следует напомнить, что электронные свойства ионов Fe^{2+} , а именно — разрешенный по спину характер оптических электронных переходов ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в ионах Fe^{2+} в октаэдрической координации и переходов ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ (усиленных дополнительно за счет снятия запрета по четности) в тех же ионах в тетраэдрическом окружении определяет появление полос поглощения ионов Fe^{2+} в оптических спектрах кристаллов даже при незначительном их содержании.

Оптические спектры поглощения ионов Fe²⁺ в бериллах, их генетическая информативность. В табл. 1 приведены результаты выполненной разными авторами в разное время интерпретации полос поглощения в оптических спектрах железосодержащих бериллов. Несмотря на, казалось бы, широкий разброс мнений о природе наблюдаемых в спектрах железосодержащих бериллов полос поглощения, большинство исследователей придерживается следующего отнесения полос, обусловленных присутствием в структуре ионов Fe²⁺: 1) σ -поляризованная ($E \perp c$) полоса $\sim 12350 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 810 \text{ нм}$) связана с ионами Fe²⁺, замещающими ионы Be в *T*-тетраэдрах; 2) π -поляризованный ($E \parallel c$) дублет полос $\sim 11900 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 840 \text{ нм}$) и $\sim 10300 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 970 \text{ нм}$), связанных с ионами Fe²⁺ на месте ионов Al в октаэдрах.

Вполне очевидно, что, сопоставляя интенсивность полос поглощения этих двух структурно неэквивалентных центров Fe²⁺ в опти-

ческих спектрах бериллов, можно качественно оценить характер распределения ионов Fe²⁺ по *T'*- и *O*-позициям в конкретном образце этого минерала. То есть по существу оценить принадлежность изученного образца к определенному типу — к *o*- или *t*-бериллу, или к промежуточным *ot*- и *to*-разностям. Подобный подход с использованием ионов Fe²⁺ в качестве кристаллохимического индикатора типов бериллов представляется нам вполне правомерным, поскольку отражает, как будет показано ниже, специфику условий образования бериллов различных рассматриваемых типов. Отметим, что оценка типа бериллов по относительному содержанию ионов Fe²⁺ и Mg в *T'*- и *O*-позициях с использованием традиционных химических методов анализа выполнена для бериллов гидротермальных месторождений [12], которые, в отличие от бериллов из пегматитов, в большинстве своем принадлежат к *t*-бериллам. Необходимо, тем

Таблица 1. Присписывание широких полос поглощения в оптических спектрах бериллов по данным разных авторов
Table 1. The nature of broad absorption bands in optical spectra of beryls by the data of different authors

Номер п/п	Литературный источник	Энергия полос поглощения, см ⁻¹			
		Полосы кристаллического поля		Полосы переноса заряда	
		12350	11900—10300	Fe ²⁺ → Fe ³⁺	O ²⁻ → Fe ³⁺
		$E \perp c$	$E \parallel c$	$E \parallel c$	$E \parallel c$
1	Wood & Nassau, 1968	Fe ²⁺ _(Al)	Fe ²⁺ _(кан)	16100, Fe ²⁺ _(кан)	Fe ³⁺ _(Al)
2	Самойлович и др., 1971	Fe ²⁺ _(Be)	Fe ²⁺ _(Al)	16100, Fe ³⁺ _(Be) → Fe ²⁺ _(Al)	Fe ³⁺ _(Be)
3	Price et al., 1976	Fe ²⁺ _(тетр)	Fe ²⁺ _(Al)	Н. о.	Fe ³⁺ _(тетр) ?
4	Parkin et al., 1977	Н. о.	Н. о.	16100, Fe ²⁺ _(Al) → Fe ³⁺ _(Al)	Н. о.
5	Goldman et al., 1978	Fe ²⁺ _(кан)	Fe ²⁺ _(Al)	Fe ²⁺ → Fe ³⁺ _(кан)	Fe ³⁺ _(кан)
6	Платонов и др., 1979	Fe ²⁺ _(i4)	Fe ²⁺ _(Al)	Fe ²⁺ _(i6) → Fe ³⁺ _(Al)	Fe ³⁺ _(Al)
7	Blak et al., 1982	Предполагается присутствие Fe ³⁺ ↔ Fe ²⁺ в двух позициях структурных каналов берилла			
8	Бахтин, 1985	Fe ²⁺ _(Al)	Fe ²⁺ _(кан)	15400, Fe ²⁺ _(Al) → Fe ³⁺ _(Al)	O ²⁻ → Fe ³⁺ + O-центр
9	Минеева, Бершов, 1990	Нейтральные или слабо положительно заряженные комплексы Fe ²⁺ и Fe ³⁺ в структурных каналах берилла			
10	Mathew et al., 2000	Fe ²⁺ _(кан)	Fe ²⁺ _(Al)	Fe ²⁺ _(Al) + Fe ²⁺ _(i6) → Fe ³⁺ _(Al)	Fe ³⁺ _(кан) + CO ³⁻ -центр
11	Taran, Rossman, 2001	Fe ²⁺ _(Be)	Fe ²⁺ _(Al)	Fe ²⁺ _(i6) → Fe ³⁺ _(Al)	Н. о.
12	Spinolo et al., 2007	<i>dd</i> -переходы в ионах Fe ²⁺ _(Al) и Fe ³⁺ _(Al)			

Примечание. * — ион железа в позиции замещаемого атома — в Al-октаэдре, в Be-тетраэдре в интерстициальной позиции или в структурных каналах (кан); Н. о. — природа полосы не обсуждалась.

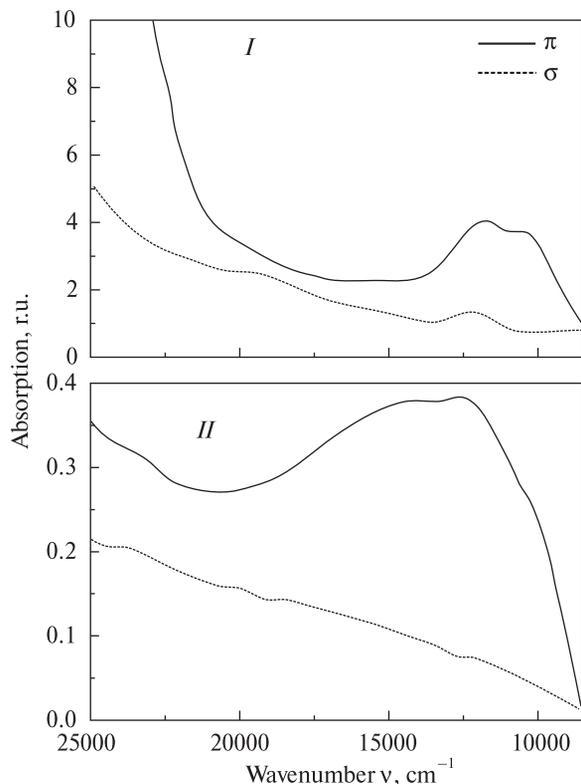


Рис. 2. Поляризованные оптические спектры поглощения бериллов, в кристаллической структуре которых ионы Fe^{2+} располагаются в основном в октаэдрических позициях (*o*-бериллы): *I* — желтый берилл из метасоматитов хр. Даван, Восточная Сибирь, *II* — синий берилл из апокарбонатных грейзенов хр. Саргардон, Узбекистан

Fig. 2. Polarized optical absorption spectra of beryls containing the Fe^{2+} ions in octahedral sites of the structure (*o*-beryls): *I* — yellow beryl from metasomatites of Davan Range, Eastern Siberia, *II* — blue beryl from apocarbonate greisens of Sargardon Range, Uzbekistan

не менее, особо подчеркнуть, что предлагаемый "спектроскопический" критерий отнесения бериллов к "октаэдрическому", "тетраэдрическому" или смешанным типам не следует отождествлять с известными из литературы признаками таких типов, выявленных на основании химико-аналитических или рентгеноструктурных исследований. Особенно это касается *t*-бериллов, отнесение которых к данному типу в "классическом" варианте основывается на содержании ионов Li^+ в тетраэдрических позициях берилловой структуры (замещение $IVe^{2+} - IVLi^+ + R^+$).

Рассмотрим некоторые типичные примеры оптических спектров поглощения ионов Fe^{2+} в железосодержащих бериллах различных типов. На рис. 2 приведены спектры поглощения

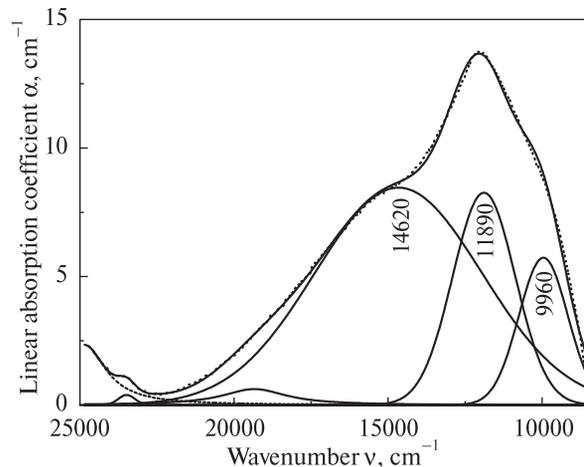


Рис. 3. Оптический спектр поглощения в $E \parallel c$ -поляризации синего *o*-берилла из метасоматитов флюорит-берилл-фенакитового месторождения в Восточной Сибири. Полосы поглощения 11890 и 9960 cm^{-1} вызваны электронными переходами ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в октаэдрически координированных ионах Fe^{2+} , а широкая полоса 14620 cm^{-1} связана с переносом заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Разложение спектра на элементарные полосы выполнено с использованием программы *Peakfit 4.0* (*Jandel Scientific*)

Fig. 3. $E \parallel c$ -polarized optical absorption spectrum of blue *o*-beryl from metasomatites of fluorite-beryl-phenakite deposit in Eastern Siberia. The bands 11890 and 9960 cm^{-1} are caused by electronic transitions ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, and the broad band 14620 cm^{-1} is connected with intervalence charge transfer $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. The spectrum is analyzed using the program *Peakfit 4.0* (*Jandel Scientific*)

o-бериллов: желтого берилла из метасоматических образований хр. Даван в Восточной Сибири (спектр *I*) и синего берилла из апокарбонатных грейзенов хр. Саргардон в Узбекистане (спектр *II*). Как видим, для этих спектров характерно доминирование полос октаэдрически координированных ионов Fe^{2+} при весьма низкой интенсивности или отсутствии полос поглощения этих ионов в четверной координации. Несколько необычная конфигурация синего берилла-II вызвана присутствием π -поляризованной интенсивной и широкой полосы поглощения $\sim 14500 \text{ cm}^{-1}$, определяющей синюю окраску образца и вызванной процессами переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в октаэдрической "колонке" берилловой структуры. Относительная интенсивность этой так называемой полосы переноса заряда (ППЗ) и полос кристаллического поля октаэдрически координированных ионов Fe^{2+} определяют конфигурацию спектров синих *o*-бериллов в поляризации $E \parallel c$, как, например, приведенного на рис. 3 спектра *o*-берилла из флюорит-

берилл-фенакитового месторождения в Восточной Сибири [15].

Особенностью оптических спектров *t*- и *to*-бериллов, представленных на рис. 4 спектрами поглощения золотистого гелиодора из кварц-топазовых грейзенов Шерловой горы в Забайкалье (спектр *III*) и бледно-зеленого берилла из слюдитов Малышевского месторождения на Урале (спектр *IV*), является существенное преобладание по интенсивности полос поглощения σ -поляризованной полосы $\sim 12350 \text{ cm}^{-1}$ тетраэдрических комплексов Fe^{2+} . Ряд исследователей отмечали [39, 29], что упомянутая полоса поглощения может в десятки раз превышать по интенсивности дублет октаэдрических ионов Fe^{2+} .

Наш опыт исследования оптических спектров бериллов из месторождений разных генетических типов позволяет считать, что подавляющее большинство природных образцов по выше рассмотренному критерию относятся к бериллам смешанного (промежуточного) типа, т. е. к *to*- или *ot*-бериллам. Эти данные уместно дополнить результатами наших наблюдений, касающихся связи окраски бериллов с установленными по оптическим спектрам поглощения их "кристаллохимическими" типами. Так, синие цвета присущи преимущественно *o*-бериллам, среди голубых разностей по спектрам фиксируются как *o*-, так и *to*-бериллы, а зеленые бериллы могут включать *to*-, *ot* и даже *t*-типы. Ярко-желтые бериллы, в том числе гелиодоры и "золотистые бериллы" (предпочтительное в западной минералогической литературе название гелиодоров), четко разделяются на два типа. К *o*-бериллам отнесены желтые (до густо-желтых) кристаллы, обладающие четким плеохроизмом — густо-желтые по *Ne* и бесцветные или бледно-желтые по *No*, что связано с сильной ориентационной зависимостью длинноволнового края интенсивной полосы переноса заряда $\text{O}^2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ [29, 14]. Нагревание этих бериллов приводит к изменению их окраски на синюю. Классические *t*-бериллы представлены ярко-желтыми до коричневато-желтых гелиодорами [14, 39], в спектрах которых интенсивность УФ-полосы $\text{O}^2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ одинакова в обеих поляризациях, вследствие чего плеохроизм у таких кристаллов отсутствует (см. рис. 4, спектр *III*). При нагревании выше 400°C такие бериллы полностью обесцвечиваются.

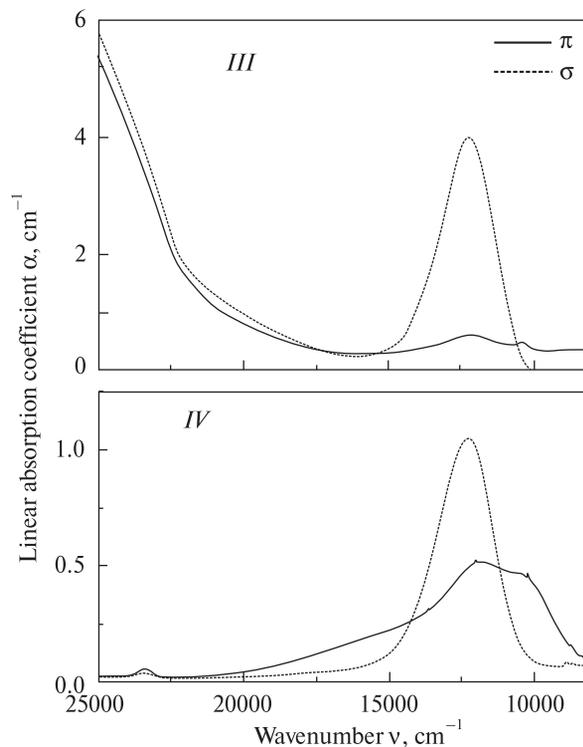


Рис. 4. Поляризованные оптические спектры поглощения *t*-берилла (*III* — густо-желтый гелиодор из грейзенов Шерловогорского месторождения) и *to*-берилла (*IV* — бледно-зеленый берилл из слюдитов Малышевского месторождения на Урале). В первом образце ионы Fe^{2+} располагаются преимущественно в тетраэдрических позициях, во втором — в тетра- и октаэдрических

Fig. 4. Polarized optical absorption spectra of *t*-beryl (*III* — deep-yellow beryl from greisens of Sherlovaya Gora deposit in Transbaikal Region) and *to*-beryl (*IV* — light-green beryl from glimmerite of Malyshevskoe deposit in Urals). In the first sample Fe^{2+} ions are occupied tetrahedral sites and in the second one — in tetrahedral and octahedral positions

Понятно, что характер изоморфных замещений в бериллах, определяющий образование в природе тех или иных типов минерала, обусловлен физико-химическими параметрами минералообразующих флюидов, в частности их составом, кислотностью-щелочностью, окислительным потенциалом, активностью оснований и щелочей, температурным режимом кристаллизации. Как отмечали авторы работ [7, 19], существенное влияние на состав бериллообразующих растворов оказывает состав вмещающих пород. Наибольшее количество Fe, Mg, Na, Ca обнаружено в бериллах из метасоматических месторождений, развивающихся среди пород повышенной основности или известняков. Считается, что

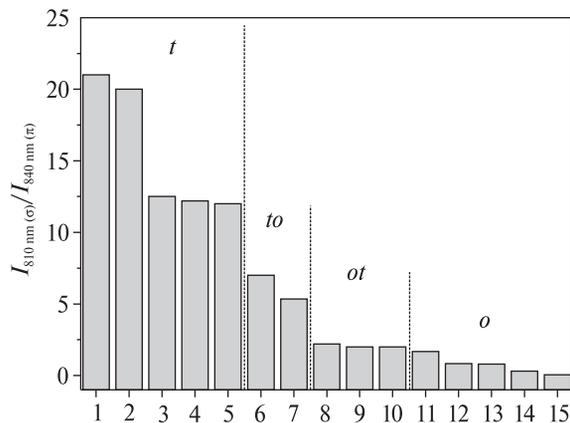


Рис. 5. Кристаллохимические типы бериллов из некоторых гидротермальных месторождений: 1 и 4 — мусковит-кварцевые грейзены (м-ния Спокойнинское и Забытое), 2 и 6 — кварц-топазовый тип грейзенов (Шерловогорское м-ние), 3 — кварцевый тип грейзенов (м-ние Светлое), 5 — слюдиты мусковитовые (Малышевское м-ние), 7 и 10 — кварц-плагиоклазовые жилы (то же м-ние), 8 — пропилиты (м-ние Ташкоро), 9 — мусковитовый тип грейзенов (м-ние Белуха-Букука), 11, 13 и 14 — метасоматиты (м-ния Тюкту-Арча, Малышевское, Бакалы-сай), 12 и 15 — апокарбонатные грейзены (м-ния Радуга и Саргардон)

Fig. 5. Crystal chemical types of beryls from some hydrothermal deposits: 1 and 4 — muscovite-quartz greisens (depos Spokoininskoe and Zabytoye), 2 and 6 — quartz-topaz type of greisens (dep. Sherlovaya Gora), 3 — quartz type of greisens (dep. Svetloye), 5 — muscovite glimmerite (dep. Malyshevskoye), 7 and 10 — quartz-plagioclase veins (dep. Malyshevskoye), 8 — propylites (dep. Tashkoro), 9 — muscovite type of greisens (dep. Belukha-Bukuka), 11, 13 and 14 — metasomatites (depos Tyuktu-Archa, Malyshevskoye, Bakaly-saj), 12 and 15 — apocarbonaceous greisens (depos Raduga, Sargardon)

o-бериллы образуются в условиях повышенной активности в растворах оснований (Fe, Mg, Mn, Cr, Sc). При этом рассматриваются два возможных случая [7]: 1) отложение берилла происходит в результате резкой нейтрализации (ощелачивания) кислотных, обогащенных Si, Al, K, Na, Li, Be, F растворов на фронте растворения карбонатных пород и скарнов и 2) кристаллизация берилла происходит на фронте взаимодействия силикатных F-содержащих растворов с богатыми основаниями породами вследствие ионного обмена с последними и перехода оснований в раствор в условиях возрастающего окислительного потенциала. t-бериллы образуются в условиях повышенных значений температуры и давления в системах с избытком глинозема и, судя по анализам, некоторым дефицитом бериллия.

В связи с изложенным выше представляется очевидным, что одним из необходимых тестов на правомерность выделения типов бериллов по особенностям их оптических спектров является генетическая информативность последних. С этой целью были проанализированы полученные нами ранее оптические спектры поглощения образцов бериллов из некоторых гидротермальных месторождений бериллия [12] (коллекция И.И. Куприяновой). В качестве критерия отнесения изученных бериллов к определенным типам использовано отношение интенсивности полос поглощения 810 нм (σ -поляризация) и 840 нм (π -поляризация), отражающих, как было отмечено выше, присутствие ионов Fe^{2+} , соответственно, в тетра- и октаэдрических позициях берилловой структуры. На рис. 5 изученные образцы расположены в порядке убывания величины отношения $I_{810 \text{ nm } (\sigma)} / I_{840 \text{ nm } (\pi)}$, что отражает в соответствии с принятой нами моделью их отнесение к определенному "кристаллохимическому" типу.

На приведенном графике четко выделяются группы образцов с преобладающим распределением ионов Fe^{2+} в тетраэдрических позициях (t-бериллы), промежуточные разности (to- и ot-бериллы) и образцы с ионами Fe^{2+} только в октаэдрических позициях (o-бериллы). Эти группы характерны для бериллсодержащих минеральных ассоциаций, существенно различающихся по условиям генезиса. Причем эти различия обнаруживаются не только для месторождений, но и для отдельных генераций берилла в пределах одного месторождения (табл. 2). Изученные бериллиевые месторождения, за исключением Ташкоро, относятся к грейзеновой группе, в которой, в соответствии с учением Д.С. Коржинского о волне кислотности постмагматических процессов, выделено три последовательные стадии формирования месторождений: раннего отложения катионов, кислотного выщелачивания и позднего отложения катионов [8].

Максимальные значения отношения $I_{810 \text{ nm } (\sigma)} / I_{840 \text{ nm } (\pi)}$ наблюдались в берилле Спокойнинского и гелиодоре Шерловогорского бериллий-вольфрамовых месторождений. Оба они принадлежат к высокотемпературной кварцевожильно-грейзеновой группе, сформировавшейся в стадию кислотного выщелачивания при высокой активности фтора, о чем

свидетельствует широкое присутствие топаза. Отметим, что гелиодор относится к ранней стадии минералообразования месторождения.

Следующая группа образцов *t*-берилла, однако с несколько пониженной величиной отношения $I_{810\text{ нм}(\sigma)}/I_{840\text{ нм}(\pi)}$, отмечена в Светлом и Забытом касситеритовых месторождениях, которые принадлежат к той же кварцевожильно-грейзеновой группе, но отличаются формированием при несколько пониженной температуре и меньшей активности фтора. Особое место занимает Малышевское месторождение с несколькими генерациями берилла, которое обсудим отдельно ниже.

К группе *to*-бериллов относится аквамарин Шерловогорского месторождения, кристаллизация которого происходила при пониженных значениях физико-химических параметров по сравнению с более ранним гелиодором. Дальнейшее снижение этих параметров характерно для месторождений с *ot*-бериллами

и особенно *o*-бериллами различных относительно низкотемпературных типов. Так, месторождение Ташкоро представлено зонами брекчий с бериллом, фенакитом, кварцем, альбитом, калиевым полевым шпатом, которые сопровождаются пропилитами хлорит-эпидотовой фации, замещающими андезитобазальты и песчаники. Парагенетические ассоциации как жильного выполнения, так и метасоматитов указывают на повышенную щелочность процессов минералообразования. Белуха-Букука — это крупное кварцевожильное берилл-вольфрамитовое месторождение грейзеновой стадии позднего отложения. К этому же типу принадлежат месторождения Тюкту-Арча, Радуга, Бакалы-сай, но их мелкий масштаб определил более низкий уровень параметров минералообразования. На бериллий-флюоритовом апокарбонатном месторождении Саргардон ярко-синий берилл найден только в мелких прожилках среди гра-

Таблица 2. Генетическая характеристика месторождений и образцов берилла разных кристаллохимических типов
Table 2. Genetic characteristic of the deposits and samples of beryl belonging to different crystal chemical types

Номер п/п	Тип	Месторождение	Номер обр.	Минеральный и промышленный тип	Стадия формирования месторождения
1	<i>t</i>	Спокойнинское	Сч-94	Комплексные (W, Mo, Sn, Bi, Be) кварцевожильные зоны и штокверки	Кислотного выщелачивания
2		Шерловогорское	Ш-1г гелиодор		
3		Светлое	Св-16		
4		Забытое	4355		
5		Малышевское	34-59	Богатый изумрудно-берилловый	Раннего отложения
6	<i>to</i>	Шерловогорское	Ш-1а аквамарин	Комплексные кварцевожильные зоны и штокверки	Кислотного выщелачивания
7		Малышевское	34-103	Богатый изумрудно-берилловый	Раннего отложения
8	<i>ot</i>	Ташкоро	Тш I-8 г	Берилл-фенакитовые зоны брекчий	Пропилитовая
9		Белуха-Букука	Б-148	Комплексные кварцевожильные зоны и штокверки	Позднего отложения
10		Малышевское	36-2	Бедный изумрудно-берилловый	Раннего отложения
11	<i>o</i>	Тюкту-Арча	Тч-18	Кварцевожильные зоны	Позднего отложения
12		Радуга	Р-27	Берилл-слюдяные зоны дробления	
13		Малышевское	192-14	Аквамаринный	Позднегидротермальная
14		Бакалы-сай	Б-1	Кварцевожильные зоны	Позднего отложения
15		Саргардон	СтА-1	Прожилковые штокверки	

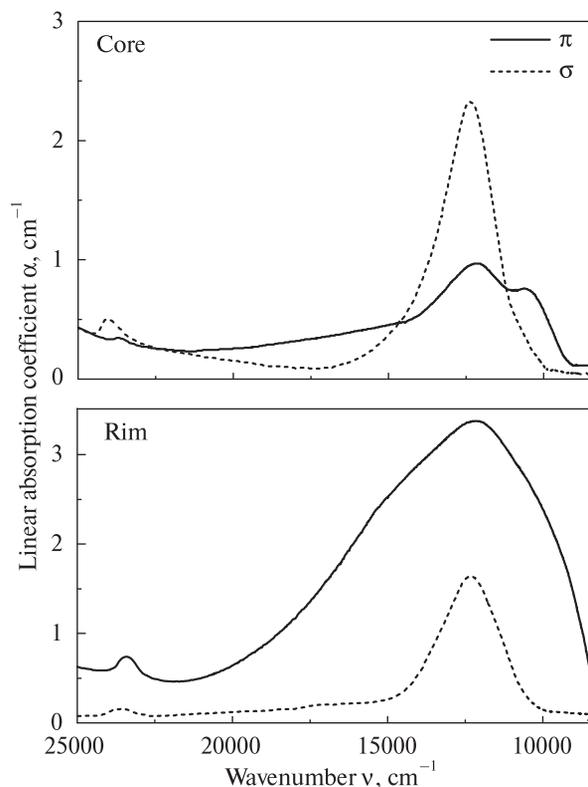


Рис. 6. Поляризованные оптические спектры поглощения зонального кристалла голубого (центральная часть) — синего (внешняя зона) берилла из пегматитов массива Кент (Казахстан)

Fig. 6. Polarized optical absorption spectra of zoned beryl crystal (light-blue in central part and blue in outward zone) from pegmatites of Kent massifs (Kazakhstan)

нитной дайки, пересекающих метасоматиты низкотемпературной фации амезит-мусковит-флюоритовых грейзенов с хризобериллом.

Наибольшее разнообразие разновидностей и генераций берилла характерно для крупного изумрудно-бериллового Малышевского месторождения, которое отличается сложными условиями многостадийного формирования и проявляет промежуточную природу между пегматитами и кварцевыми жилами грейзенового типа [9]. Жилы разнообразного состава Малышевского месторождения формировались в условиях десицикации под влиянием ультраосновных вмещающих пород, на значительной глубине (5–6 км), предельной для грейзенового генетического типа, при участии расплавов, что доказано наличием расплавных включений с $T_{\text{гом}} > 620$ °С и флюидным давлением выше 4 кбар [10]. Однако при формировании Малышевского месторождения флюидная составляющая преобладала над

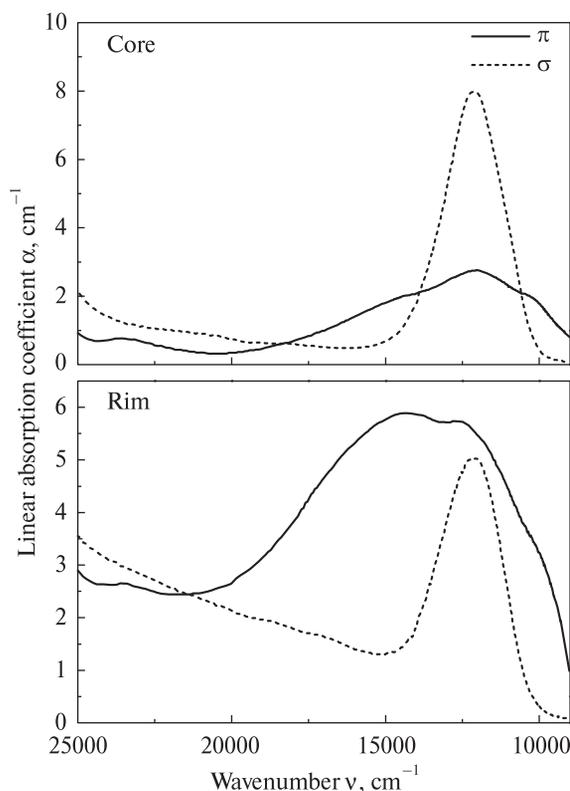


Рис. 7. Поляризованные оптические спектры поглощения зонального кристалла бледно-голубого (центральная часть) — синего (внешняя зона) берилла из кварц-топазовых грейзенов Шерловогорского месторождения (Забайкалье)

Fig. 7. Polarized optical absorption spectra of zoned beryl crystal (light-blue in central part and blue in outward zone) from quartz-topaz greisens in Sherlovaya Gora deposit (Transbaikal Region)

расплавной и фиксируется понижение температуры кристаллизации берилла в ряду: мощные жилы в тальковых сланцах → жилы в серпентинитах → прожилки в слюдитовых зонах → метасоматический берилл в слюдитовых зонах.

В дополнение к приведенным выше данным, которые, на наш взгляд, целиком согласуются с общепринятыми представлениями о влиянии генетических особенностей бериллов на характер распределения в их структуре примесных ионов, рассмотрим два конкретных примера поведения ионов Fe^{2+} при формировании зональных кристаллов. На рис. 6 приведены поляризованные спектры поглощения центральной (бледно-голубой) и периферической (синей) частей зонального кристалла берилла из хрусталеносных полостей гранитных пегматитов массива Кент в Казахстане. Как видим, спектры внутренней и

внешней зон существенно различаются по конфигурации вследствие разной интенсивности полос поглощения тетраэдрических (полоса 810 нм в σ -поляризации) и октаэдрических (комплекс полос dd -переходов и переноса заряда в π -поляризации) ионов Fe^{2+} . Полоса этих ионов в тетраэдрических позициях структуры центральной части кристалла, формировавшаяся при более высокой, чем внешняя синяя зона, температуре, в полтора раза превышает по интенсивности аналогичную полосу в спектре внешней зоны. При этом в спектре последней резко возрастает интенсивность полос поглощения октаэдрического комплекса ионов Fe^{2+} , а также интенсивность полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ за счет увеличения содержания ионов закисного железа.

Подобная картина характерна для спектров поглощения центральной (бледно-голубой) и внешней (синей) зон кристаллов берилла из грейзенов Шерловой горы (рис. 7): интенсивность полосы 810 нм в σ -поляризации при переходе от центральной к внешней зоне кристалла уменьшается в полтора раза при одновременном возрастании интенсивности полос октаэдрических комплексов Fe^{2+} .

Приведенные выше факты хорошо согласуются с наблюдениями авторов работы [27] над особенностями состава кристаллов берилла, образовавшихся в условиях разных по PT -параметрам стадий регионального метаморфизма. Установлено, в частности, что увеличение температуры и давления сопровождается уменьшением интенсивности изоморфных замещений $\text{Al} \leftarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})$. И наоборот: внешняя зона кристаллов, формировавшаяся при более низких PT -параметрах среды, обогащена Fe^{2+} и Mg по сравнению с центральной частью кристаллов.

Уменьшение интенсивности изоморфных замещений в тетраэдрических позициях Be (в том числе, вероятно, и уменьшение содержания в них ионов Fe^{2+}) с понижением температуры связано, по мнению автора работы [31], с уменьшением размеров этих позиций, что может препятствовать вхождению в них более крупных ионов Fe^{2+} .

Таким образом, мы имеем все основания для вывода о достаточно высокой степени не только кристаллохимической, но и генетической информативности оптических спектров поглощения ионов Fe^{2+} в бериллах. Тем

не менее, рассмотренный в статье критерий определения типа бериллов может использоваться для такой оценки, вероятнее всего, для низкощелочных железистых бериллов из гидротермальных месторождений [12]. Для пегматитов бериллов, особенно литиево-натриевых и цезиево-литиевых их разновидностей в полнодифференцированных редкометалльных пегматитах наиболее эффективными остаются отмеченные выше традиционные — химический или рентгеноструктурный методы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакакин В.В., Рылов Г.М. Рентгенографические характеристики бериллов, обусловленные особенностями их химического состава // Рентгенография минерального сырья. Сб. 7. — М.: Недра, 1970. — С. 7—21.
2. Бакакин В.В., Рылов Г.М., Белов Н.В. О корреляции химического состава и параметров элементарной ячейки бериллов // Докл. АН СССР. — 1967. — 113, № 6. — С. 1404—1407.
3. Бахтин А.И. Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. — Казань: Изд. Казан. ун-та, 1985. — 192 с.
4. Беус А.А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 330 с.
5. Буканов В.В. Цветные камни. Энциклопедия. — СПб., 2008. — 415 с.
6. Вернадский В.И. О воробьевите и химическом составе бериллов // Тр. Геол. музея Академии наук. — 1908. — Вып. 5, т. II. — С. 81—102.
7. Косалс Я.А., Рылов Г.М. Зависимость геохимических особенностей бериллов от состава вмещающих пород // Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР. — 1977. — Вып. 370. — С. 134—153.
8. Куприянова И.И. Особенности формирования бериллиевых оруденений, связанного с гранитами // Закономерности формирования гидротермальных месторождений бериллия / Под ред. А.И. Гинзбурга. — М.: Недра, 1977. — С. 99—160.
9. Куприянова И.И. О генезисе Малышевского бериллий-изумрудного месторождения (Средний Урал, Россия) // Геология руд. месторождений. — 2002. — 44, № 4. — С. 304—320.
10. Куприянова И.И., Соколов С.В. Об условиях образования флогопит-маргарит-берилловой минерализации // Там же. — 1984. — 26, № 6. — С. 32—44.
11. Минеева Р.М., Бершов Л.В. Комплексы железа в структурных каналах берилла // Минерал. журн. — 1990. — 12, № 1. — С. 41—47.
12. Минералогия гидротермальных месторождений бериллия / Под ред. А.И. Гинзбурга. — М.: Недра, 1976. — 199 с.
13. Минералы: Справ. Т. III, вып. 2. — М.: Наука, 1981. — 613 с.
14. Платонов А.Н., Таран М.Н., Польшин Э.В., Минько О.Е. О природе окраски железосодержащих бериллов //

- Изв. АН СССР. Сер геол. — 1979. — № 10. — С. 54—68.
15. Платонов А.Н., Шурига Т.Н., Гинзбург А.И. и др. О примере эволюции окраски бериллов в процессе формирования месторождения // Конституция и свойства минералов. — 1979. — Вып. 13. — С. 32—41.
 16. Самойлович М.И., Цинобер Л.И., Дунин-Барковский Р.Д. Природа окраски железосодержащего берилла // Кристаллография. — 1971. — 16. — С. 186—189.
 17. Чистякова М.Б. Берилл и бацит из хрусталоносных полостей гранитных пегматитов Казахстана // Тр. Минерал. музея АН СССР. — 1968. — Вып. 18. — С. 140—153.
 18. Ambruster Th., Libowitzky E., Auerhammer M. et al. Crystal chemistry and optics of bazzite from Fukabasistunnel (Switzerland) // Mineral. and Petrol. — 1995. — 52. — P. 113—126.
 19. Aurisicchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi P.F. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl // Amer. Miner. — 1988. — 78. — P. 826—837.
 20. Blak A.R., Isotani S., Watanabe S. Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl // Phys. and Chem. Minerals. — 1982. — 8. — P. 161—166.
 21. Bragg W.L., West J. The structure of beryl, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ // Proc. Roy. Soc. London A. — 1926. — 111. — P. 691—714.
 22. De Almeida Sampaio Filho Y., Sighinolfi G.O., Galli E. Contribution to the crystal chemistry of beryl // Contribs Mineral. and Petrol. — 1973. — 38. — P. 279—290.
 23. Della-Wentura G., Rossi P., Parodi G.C. et al. Stoppaite, $(\text{Fe, Al, Mg})_4(\text{Be}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Na})$, a new mineral of the beryl group from Latium (Italy) // Eur. J. Min. — 2000. — 12. — P. 121—127.
 24. Demartin F., Gramaccioli C.M., Pitati T. Structure refinement of bazzite from pegmatitic and miarolitic occurrences // Can. Miner. — 2000. — 38. — P. 1419—1424.
 25. Duchi G., Franzini M., Giamello M. et al. The iron-rich beryl of Alpi Apuane. Mineralogy, chemistry and fluid inclusion // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. — 1993. — 5. — S. 192—207.
 26. Evans H.T., Mrose M.E. Crystal chemical studies of cesium beryl // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. — 1968. — 101. — P. 63.
 27. Franz G., Grundmann G., Ackermann D. Rock forming beryl from regional metamorphic terrain (Tauern window, Austria) : Parageneses and crystal chemistry // Tschermarks miner. und Petrogr. Mitt. — 1986. — 35. — P. 167—192.
 28. Goldman D.S., Rossman G.R., Parkin K.M. Channel constituents in beryl // Phys. and Chem. Minerals. — 1978. — 3. — P. 225—235.
 29. Hawthorne F.C., Cooper M.A., Simmons W.B. et al. Pezzottaite $\text{Cs}(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$. A spectacular new beryl-group mineral from Sakavalana pegmatite, Fianarantsoa province, Madagascar // Miner. Rec. — 2003. — 35. — P. 369—378.
 30. Mathew G., Karanth R.V., Gundi Rao T.K., Desphande R.S. Coloration in natural beryl : a spectroscopic investigation // J. Geol. Soc. India. — 2000. — 56. — P. 285—303.
 31. Morosin B. Structure and thermal expansion of beryl // Acta crystallogr. — 1972. — 28. — P. 1899—1903.
 32. Novak M., Gadas R., Filip J. et al. Blue, complexly zoned, (Na, Mg, Fe, Li)-rich beryl from quartz-calcite veins in low-grade metamorphosed Fe-deposit Skály near Rýmařov, Czech Republic // Mineral. Petrol. Outline publ. 30.07.2011.
 33. Parkin K.M., Loeffler B.M., Burns R.G. Mössbauer spectra of kyanite, aquamarine and cordierite showing intervalence charge transfer // Phys. and Chem. Minerals. — 1977. — 1. — P. 301—311.
 34. Price D.C., Vance E.R., Smith G. et al. Mössbauer effect studies of beryl // J. Phys. — 1976. — 37(C)6. — P. 811—817.
 35. Schaller W.T., Stevens R.E., Jahns R.H. An unusual beryl from Arizona // Amer. Miner. — 1962. — 47. — P. 672—699.
 36. Spinolo G., Fontana I., Galli A. Optical absorption spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} in beryl crystals // Phys. status solidi (b). — 2007. — 244, No 12. — P. 4660—4668.
 37. Taran M.N., Rossman G.R. Optical spectroscopic study of tuzualite and the reexamination of the beryl, cordierite and osunilite spectra // Amer. Miner. — 2001. — 86. — P. 973—980.
 38. Turner D., Groat L.A., Craig J.R. et al. Mineralogical and geochemical study of the true blue aquamarine showing, Southern Yukon // Can. Miner. — 2007. — 45. — P. 293—227.
 39. Wood D.L., Nassau K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy // Amer. Miner. — 1968. — 53. — P. 777—800.

Поступила 28.12.2011

О.М. Платонов, І.І. Купріянова, М.М. Таран

ЗАЛІЗОВМІСНІ БЕРИЛИ: ІЗОМОРФНІ СЕРІЇ, КРИСТАЛОХІМІЯ ІОНІВ ЗАЛІЗА, ОПТИЧНІ СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ ТА ЇХ ТИПОМОРФНЕ ЗНАЧЕННЯ

У статті, присвяченій майбутньому 150-літньому ювілею першого президента Української академії наук, видатного геохіміка й мінералога В.І. Вернадського, обговорюються механізми ізо- та гетеровалентних ізоморфних замішень у тетра- й октаедричних позиціях кристалічної структури берилу і засноване на різних схемах ізоморфізму виділення його "кристалохімічних" типів — "тетраедричних" *t*-берилів, "октаедричних" *o*-берилів і берилів змішаних типів — *to*- і *ot*-. Оптичні спектри поглинання іонів Fe^{2+} у різних структурних позиціях ($^{IV}\text{Fe}^{2+}$ та $^{VI}\text{Fe}^{2+}$), що в без- або слаболужних залізистих берилах з гідротермальних родовищ є однією з основних ізоморфних домішок, істотно розрізняються по поляризаційних властивостях та енергії смуг поглинання. Ця обставина дозволила авторам використати оптичні спектри для якісної оцінки відносного вмісту іонів Fe^{2+} у різних структурних позиціях, а використовуючи співвідношення інтенсивності відповідних смуг поглинання $I_{810\text{nm}(\sigma)} / I_{840\text{nm}(\pi)}$, виділити серед вивчених зразків берилів з різних типів гідротермальних родовищ (головним чином — мінеральних типів грейзенів і мета-

соматитів) певні типи. Встановлено, що останні чітко відбивають специфіку фізико-хімічних умов утворення берилвмісних мінеральних асоціацій. Аналіз оптичних спектрів зональних кристалів берилу підтверджує вплив температури кристалізації на входження іонів Fe^{2+} у ті або інші позиції бериллової структури.

A.N. Platonov, I.I. Kuprijanova, M.N. Taran

Fe-BEARING BERYLS: ISOMORPHIC SERIES, CRYSTAL CHEMISTRY OF Fe-IONS, OPTICAL ABSORPTION SPECTRA AND THEIR TYPOMORPHIC SIGNIFICANCE

The article is dedicated to the forthcoming 150th jubilee of distinguished geochemist and mineralogist, the first president of the Ukrainian Academy of sciences V.I. Vernadsky, who has made also his great contribution to the theory of isomorphic substitution in minerals. This above mentioned important crystal chemical and mineralogical problem is discussed in the present paper on the example of natural Fe-bearing beryls. In the crystal structure of this mineral isovalent ($^{\text{IV}}\text{Be}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{2+}$, $^{\text{VI}}\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$) and heterovalent ($^{\text{IV}}\text{Be}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + R_{\text{chan}}^+$, $^{\text{VI}}\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Fe}^{2+} + R_{\text{chan}}^+$) isomorphic substitutions are realised in different — tetrahedral and octahedral sites. In accordance with the dominant "tetrahedral" or "octahedral" type of substitution in the beryls' structure it is possible to pick out among natural samples two main crystal chemical types — "tetrahedral" (*t*-beryls)

and "octahedral" (*o*-beryls), and two mixed types — *to*- and *ot*-beryls.

For Fe-bearing alkali-free and alkalescent beryls from hydrothermal deposits authors proposed to evaluate the crystal chemical type of the samples using the features of their optical absorption spectra, namely, the ratio of intensities of two absorption bands — $I_{810\text{nm}(\sigma)} / I_{840\text{nm}(\pi)}$, attributed to Fe^{2+} -ions in tetrahedral and octahedral coordination, respectively. Accordingly to the criterion above beryls in which optical spectra the σ -polarised absorption band at 810 nm considerably predominates over the π -band at 840 nm should be attribute to *t*-beryls. And vice versa, the predomination of the band at 840 nm in the beryl spectrum testifies in favour of the "octahedral" crystal chemical type (*o*-beryls).

To examine the use of proposed method for the evaluation of crystal chemical types of beryls in genetic aspects the optical absorption spectra of 15 beryl samples from different types of hydrothermal deposits (mainly from various mineral types of greisens and metasomatites) were measured and analysed. It was established, that beryls of definite crystal chemical types are characteristic for beryl-containing mineral associations essentially different on physical-chemical conditions of their formation. On the example of zoned crystals of blue beryls it was confirmed, that at relatively low temperatures the "tetrahedral" substitution would be unflavoured, and the "octahedral" substitution $\text{Al} \leftarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})$ would be preferred.