

Минералогия литофильных редких элементов

БЕРИЛЛИЙ

И.В. Пеков



Бериллий был открыт как химическое вещество (т.е. выделен оксид и установлена его новизна) в 1798 г Л.Н. Вокленом в результате инициированной Р.-Ж. Гаюи работы по проверке химической идентичности берилла и изумруда (отметим, что еще Плиний Старший предполагал близкое родство изумруда и светлоокрашенного берилла)

Металлический бериллий получен в 1828 г Ф. Вёлером и независимо – А. Бюсси.

Бериллий долго считался трехвалентным, по сходству свойств с алюминием. В результате детального химического анализа хризоберилла, фенакита и берилла, а также ряда искусственных соединений двухвалентность бериллия была установлена И.В. Авдеевым в 1842 г, но лишь во второй половине XIX века Д.И. Менделееву удалось окончательно убедить мировую химическую общественность в его двухвалентности, на базе Периодического закона и с использованием данных И.В. Авдеева в качестве экспериментального подтверждения своих выводов.

Электронная конфигурация: $[\text{He}]2s^2$

Катион: Be^{2+}

Бериллий выделяется среди всех щелочноземельных металлов тем же, чем литий – среди щелочных: самым малым атомным радиусом (1.12 \AA) и самым высоким значением энергии ионизации (899.4 кДж/моль). Он образует самые прочные связи в соединениях среди щелочноземельных металлов.

Даже магний рассматривают по этим показателям как нетипичный щелочноземельный элемент, что уж говорить о бериллии...

Бериллий – легкий (плотность при комнатной температуре 1.848 г/см^3) и достаточно тугоплавкий металл (плавится при 1289°C), слабо реакционноспособный при комнатной температуре, в отличие от прочих щелочноземельных элементов.

Применение бериллия

Главная область применения – легирующая добавка в сплавы для их упрочнения (так, введение 2% бериллия увеличивает прочность меди в шесть раз, а добавление 0.5% к некоторым сталям позволяет получить пружины, пружинящие даже при красном калении). Особенно широко используются сплавы на основе меди с добавками бериллия – бериллиевые бронзы. Они имеют высокие тепло- и электропроводность, упругость, механическую прочность, износо- и коррозионную устойчивость, не ферромагнитны и не искрят. Сплавы с большим содержанием бериллия незаменимы в технике, работающей в экстремальных условиях, в т.ч. в космосе: они легкие (Be в полтора раза легче Al) и при этом прочнее многих сталей и устойчивы к высоким температурам.

Оксид бериллия – один из лучших огнеупоров.

Бериллий – лучший отражатель и замедлитель нейтронов, благодаря чему он широко используется (в основном в виде оксида) в ядерной энергетике. Смесь бериллия с α -излучателями применяется в ампульных источниках нейтронов: ${}^9\text{Be} + \alpha \rightarrow {}^{12}\text{C} + n$ (отметим, что нейтрон был открыт Дж. Чедвиком в 1932 г при изучении поведения смеси соединений радия и бериллия). Бериллий очень слабо поглощает рентгеновские лучи и поэтому незаменим в рентгентехнике, в первую очередь для изготовления окон.

К сожалению, бериллий ядовит...

Координационное число Be^{2+} в структурах минералов – только IV, и соответствующий ионный радиус – 0.27 Å.

Эти характеристики являются главными, определяющими с кристаллохимической стороны минералогию бериллия, через его структурную роль в минералах.

Поведение бериллия в рассеянном (малые примеси в минералах, до первых процентов от состава соответствующей структурной позиции) и концентрированном видах очень сильно различается.

Когда бериллий находится в кристаллической фазе (минерале) в концентрированном состоянии, то он практически всегда целиком занимает собственную позицию, не принимая сколь-либо существенных количеств (редко более сотых долей процента) изоморфных примесей.

Из 105 известных сегодня собственных минералов бериллия исключений не наберется и пяти (это берилл, куда в позицию Be может входить Li, битиит с изоморфизмом $Be \rightarrow Al$, члены группы осумилита), и еще несколько – среди «несобственных» минералов этого элемента, в которых бериллий может существенно замещать другие компоненты – бор (калькибеборосилит, гиалотекит, бораты ряда родицита) или алюминий (кордиерит, везувиан, маргарит).

Таким образом, бериллий в минералах либо экстремально сконцентрирован (в кристаллохимическом смысле, т.е. в какой-либо позиции структуры), либо сильно рассеян (в основном по Al), когда уже, при очень низких концентрациях в позициях, не действуют столь «жестко» правила изоморфизма. Промежуточное в этом отношении состояние у бериллия в природных соединениях практически отсутствует.

В результате, бериллий – один из самых ярких примеров геохимически некогерентного элемента. Если, например, у лития существуют целые группы породообразующих минералов, где формируются протяженные ряды или даже многокомпонентные системы твердых растворов: Li с Al, Mg, Fe (слюды, амфиболы, турмалины), то у бериллия таких примеров среди распространенных минералов нет. В кальциевых хрупких слюдах ряда маргарит–битиит часть Al в тетраэдрах замещается на Be, но они малораспространены, остальные же случаи широкого изоморфизма с участием бериллия относятся к экстремально редким минералам.

С какими же элементами бериллий, пусть и редко, но способен входить в изоморфные отношения в минералах, давая сколь-либо протяженные ряды? Конечно, только с теми, которые имеют значительное сродство к тетраэдрической координации: Al^{3+} (ионный радиус 0.39 Å), V^{3+} (0.11 Å), Li^+ (0.59 Å). Наиболее близок к бериллию по ионному радиусу и строению атома (соответственно, и по химическим свойствам) алюминий, поэтому именно он наиболее благоприятен для изоморфизма с бериллием. Именно по нему бериллий в основном и рассеивается в высокотемпературных условиях. Однако, разница между Be и Al всё же весьма велика (хотя бы в радиусах: абсолютная разница, казалось бы, небольшая – всего 0.12 Å, но и сами их ионы маленькие, т.е. относительная разница для бериллия составляет 44%, а для алюминия 31%, что очень много). В результате, подавляющее большинство минералов, где Al и Be присутствуют вместе в значительных количествах, демонстрируют строго упорядоченный характер их распределения в структуре, причем не только в тех случаях, когда Al находится в октаэдрах (например, берилл или хризоберилл), но и когда оба элемента имеют тетраэдрическую координацию (тугтупит, лейфит).

Очень близок к Be^{2+} по радиусу Si^{4+} : 0.26 Å в тетраэдрах, однако слишком существенна между ними разница в зарядах. Это, вкуче с сильными различиями в строении атома, накладывает, при тетраэдрической координации, уже не просто значительные, а непреодолимые ограничения (в первую очередь через требование соблюдения локального баланса валентностей на анионах в вершинах тетраэдра) на их изоморфизм. В минералах неизвестно ни одного структурно подтвержденного примера совместного вхождения Be и Si в одну позицию в ощутимых количествах, даже при «посредничестве» Al.

Следовательно, иногда встречающуюся в литературе запись в формулах минералов (Si,Be) или (Be,Si) следует признать в структурном отношении некорректной.

В целом же бериллий, благодаря резко выраженному сродству к тетраэдрической координации, может исполнять в Si- и Al-дефицитных системах ту же роль в структурах минералов, что и кремний, и в минералах известно большое разнообразие смешанных BeSi-тетраэдрических мотивов, чаще всего каркасных или слоистых. Только, в отличие от алюмосиликатных, бериллосиликатные тетраэдрические постройки всегда Be-Si-упорядочены.

С другими элементами, включая Mg, бериллий не входит в сколь-либо значимые изоморфные отношения. Для сравнения приведем ионные радиусы для тетраэдрической координации: Mg^{2+} (0.57 Å), Zn^{2+} (0.60 Å), Fe^{2+} (0.63 Å), Mn^{2+} (0.66 Å). Магний, хоть и имеет тот же заряд, что и бериллий, всё же существенно «металличнее» его, образует намного более ионные связи, и это затрудняет изоморфизм.

Важнейшее следствие особых характеристик бериллия (низкой валентности при малом ионном радиусе) – уникальность подавляющего большинства структурных типов содержащих его минералов, в которых оказывается невозможным заменить бериллиевые тетраэдры (особенно в случае их реберных сочленений между собой) полиэдрами других элементов. Примеров не только изоструктурности, но и просто близкого структурного сходства минералов бериллия с другими, где в тетраэдрах на месте Be оказались бы иные элементы, мало. Это структурный тип датолита–гадолинита (Be → B), структурные архетипы мелилита (Be → Al, B), содалита, инвертированного берилла (Be → Al). Интересна изоструктурность или структурная близость некоторых минералов бериллия и цинка: фенакит – виллемит, бертрандит – гемиморфит (цинк благодаря специфическим особенностям строения электронной оболочки имеет большое сродство к тетраэдрической координации). Отдельный пример – группа осумилита–миларита с очень «пестрым» составом специфической тетраэдрической позиции: Be, Li, B, Al, Mg, Zn, Fe (но изоморфизм бериллия и здесь ограничен практически только замещением Al).

Такая избирательность бериллия, его «диктат» при формировании структур приводит к увеличению «жесткости» многих из них и, как следствие, к повышению степени селективности минералов в отношении и других компонентов, в первую очередь средних и крупных катионов. Благодаря этому разнообразие бериллиевых минералов оказывается очень широким не только в видовом и структурном, но и в химическом аспекте. Среди собственных минералов Be мы видим и собственные фазы ряда других очень редких и рассеянных металлов – Cs, Yb, Sc; в некоторых бериллиевых силикатах избирательно концентрируются такие нехарактерные для природных представителей этого химического класса компоненты, как Sn, Sb, Pb, S²⁻.

Таким образом, у Be²⁺ очень сильно проявлена тенденция к обособлению в кристаллических структурах. Это и обуславливает большое разнообразие его минералов, а вкупе со способностью накапливаться в природных системах приводит к образованию их богатых скоплений и очень крупных кристаллов (у берилла – до нескольких метров).

И всё это несмотря на весьма низкий кларк бериллия: **0.38 x 10⁻³ мас.%**.

Интересно в аспекте минералогии отдельного элемента сравнить бериллий с литием. Они обладают целым рядом общих особенностей: легкие, резко литофильные, хорошо обособляются, накапливаются в сходных обстановках (имея много общих минеральных ассоциаций), их минералы способны давать очень крупные индивиды и огромные (в масштабе редких элементов) богатые скопления. В то же время, бериллий образует больше собственных минералов по сравнению с почти на порядок более распространенным литием, и бериллиевые минералы обладают заметно большим разнообразием структурных типов. Диапазон обстановок формирования богатой бериллиевой минерализации шире, чем у лития. Всё это – следствие намного более сильной способности к обособлению в структурах минералов (одной из самых сильных среди всех элементов, и совершенно определено – сильнейшей среди металлов), т.е. более ярко выраженной кристаллохимической индивидуальности бериллия.

Из 105 известных сегодня минералов бериллия 62 приходится на силикаты, 26 – на фосфаты, 9 – на оксиды и гидроксиды, 4 – на бораты, 2 – на арсенаты, и еще есть по одному арсениту и карбонату. Из всего этого разнообразия только 11 минералов можно отнести к распространенным. Из них несиликатной фазой является только оксид хризоберилл, прочие же – силикаты, из которых широко распространены берилл, фенакит, бертрандит, гельвин, гентгельвин и гадолинит-(Y), в меньшей степени – лейкофан, эвклаз, даналит и бавенит. Прочие минералы относятся к малораспространенным, редким или редчайшим. Интересно, что при этом даже самые экзотические из них не являются микроскопическими, а образуют выделения, различимые невооруженным глазом: еще одно следствие яркой кристаллохимической индивидуальности бериллия.

Хотя бериллий – металл, и Be^{2+} является двухвалентным катионом, образуемые им с кислородом тетраэдры малы (характерное расстояние Be-O составляет 1.6 Å, как у кремния, неметалла и характернейшего анионообразователя), и если они в кристаллической структуре ассоциируют в основном (или только) с тоже некрупными кислородными или фторными полиэдрами других элементов, то такая структура оказывается очень компактной. Следствие – высокая твердость кристалла. По этой причине среди бериллиевых минералов мы видим важнейшие драгоценные камни – берилл и хризоберилл, а также фенакит, эвклаз и более экзотические тааффеит, гамбергит, пеззоттаит. Твердость всех этих минералов – 7.5–8.5 по шкале Мооса, а у бромеллита – даже 9. У таких минералов значительна и плотность, несмотря на то, что они состоят только или почти только из легких элементов.

Бериллий, подобно своим соседям по Периодической системе элементов, литию и бору, – типичнейший литофильный элемент. Все его минералы, известные на сегодняшний день, – это кислородные соединения (даже чистых галогенидов нет).

По геохимическому поведению литий и бериллий во многом схожи (в частности, благодаря способности образовывать прочные летучие фторидные комплексы). Легким бериллием, как и литием, обогащены сиалические породы.

На магматическом этапе бериллий рассеивается и практически не образует собственных форм в магматических породах, за исключением редких акцессорных берилла, гадолинита-(Y) и членов группы гельвина в некоторых гранитах, а также гельвина или гентгельвина в ряде щелочных пород.

Наиболее разнообразная и мощная бериллиевая минерализация приурочена к дифференциатам гранитов и аспаитовых фельдшпатоидных пород, причем наборы минералов в этих двух формациях сильно различаются, лишь незначительно перекрываясь (практически только в части группы гельвина) друг с другом.

Бериллий очень подвижен, и скопления его минералов возникают в самых разных типах постмагматических образований, генетически связанных с кислыми и щелочными породами.

Гранитные пегматиты практически всех типов бывают обогащены минералами бериллия, только видовой состав минерализации различается от типа к типу. Характерны бериллиевые минералы и для апогранитных метасоматитов – грейзенов, цвиттеров, альбититов. Наиболее распространен в большинстве типов гранитных пегматитов, от керамических до дифференцированных редкометальных, берилл, кристаллизующийся от самых ранних до поздних этапов развития пегматитовой системы; при этом химический состав его закономерно эволюционирует. К бериллу в разных случаях могут добавляться фенакит, эвклаз, бертрандит.

Десилицированные пегматиты характеризуются преимущественным развитием низкокремнистых (фенакит, берtrandит, гельвин) или вообще бескремнистых (хризоберилл) минералов этого элемента; здесь же встречается максимально обогащенный бериллием кордиерит.

В богатых фосфором пегматитах, особенно редкометальных и редкометально-самоцветных, иногда присутствует бериллофосфатная минерализация, наиболее разнообразная в поздних ассоциациях (бериллонит, члены ряда гердерита и группы рошерита, и др.).

В обогащенных бором пегматитах встречаются бораты бериллия: гамбергит, родицит–лондонит.

Для редкоземельных пегматитов характерен гадолинит-(Y).

При переходе от пегматитов нормальных гранитов к пегматитам щелочных гранитов минералы групп гадолинита и гельвина (особенно гентгельвин) становятся ведущими формами нахождения бериллия.

В нормальных грейзенах ранним бериллиевым минералом практически всегда выступает берилл, на поздних же стадиях к нему добавляются или сменяют его берtrandит, гельвин. Разнообразная бериллиевая минерализация возникает при наложении грейзенового (цвиттерового) процесса на контрастные по составу магнезиальные или известковистые породы. Ее состав зависит от активностей Mg и Ca в системе: с их ростом количество берилла уменьшается, и возрастает роль низкокремнистых силикатов и оксидов: хризоберилла, фенакита, эвклаза, гельвина, даналита, бавенита, иногда появляются битиит, бромеллит, члены группы тааффейта, существенная примесь Be может войти в везувиан.

Так называемые скарновые месторождения бериллия, где промышленные рудные минералы – члены группы гельвина и хризоберилл, по сути, представляют собой продукт наложения бериллиеносных метасоматитов грейзенового типа или гидротермалитов, порожденных лейкократовыми гранитами, на скарновые зоны.

Большие, до промышленных, скопления минералов бериллия бывают связаны с гидротермалитами преимущественно флюоритового типа, но здесь, как правило, невелико разнообразие бериллиевых минералов.

Эти гидротермалиты генетически могут быть сопряжены как с кислыми (причем не только интрузивными, но и эффузивными), так и со щелочными породами. Ведущими минералами бериллия выступают обычно берtrandит или фенакит, реже берилл, иногда лейкофан. Другие типы гидротермальных образований тоже могут нести бериллиевую минерализацию. Так, хризоберилл, эвклаз и берtrandит встречаются в кварцевых жилах, карбонатные тела в битуминозных известняках Колумбии изумрудоносны, и пр.



В щелочной формации наиболее богаты бериллиевыми минералами производные щелочных гранитов, щелочных граносиенитов, агпаитовых фельдшпатоидных сиенитов. Здесь известно свыше 40 собственных минералов этого элемента (резко доминируют силикаты), представляющих более 35 (!) структурных типов. Большинство из этих минералов эндемично для высокощелочных пегматитов и гидротермалитов.

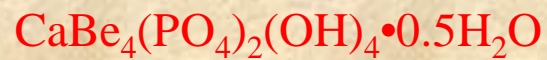
С ростом щелочности (агпаитности) закономерно меняются структурная роль бериллия в минералах и химический состав самих этих минералов. Если в дифференциатах кислых пород бериллий в большинстве минералов (кроме, пожалуй, членов группы гельвина) выполняет существенно катионную функцию, то в высокощелочных обстановках он, подобно алюминию (но в отличие от магния или лития), приобретает роль, очень близкую к роли кремния, т.е. анионообразующую: формируются конденсированные BeSi-мотивы, чаще всего каркасы или слои различных типов.

Такое поведение бериллия наблюдается даже при одновременно высоком содержании кремния в минералообразующей среде и связано в первую очередь с избытком крупных низковалентных катионов, размещающихся в полостях возникающих кристаллических построек; это подтверждается и данными по гидротермальному синтезу бериллиевых силикатов. Большинство распространенных минералов бериллия в щелочных комплексах – это каркасные и слоистые (в т.ч. псевдокаркасные) бериллосиликаты. Помимо представителей структурных типов с «нормальными» каркасами, в которых все тетраэдры соединены по анионным вершинам (чкаловит, члены группы гельвина, тугтупит, барилит, гиалотекит, BeSi-цеолиты), здесь присутствуют силикаты со специфическим строением, в которых Be-тетраэдры образуют реберно-связанные пары (эпидидимит, эвдидимит, соренсенит, сферобертрандит). Нередки и минералы с «нормальным» слоистым строением BeSi-мотива, в первую очередь лейкофан и мелинофан.

Для поздних дифференциатов высокощелочных комплексов типоморфна целая группа интереснейших бериллосиликатных цеолитов – ловдарит, набесит, кьявеннит, тведалит, члены группы лейфита.

Это истинные цеолиты с тетраэдрическими каркасами, в открытых каналах и крупных «фонарях» которых размещаются крупные катионы с высокими координационными числами и в ряде случаев молекулы воды.

В отличие от лития, бериллий способен и при низких температурах образовывать прочные, малорастворимые соединения, в первую очередь фосфаты, что обуславливает существование у него гипергенных минералов. Они, впрочем, распространены мало и формируются только в непосредственной близости от источника бериллия. В целом же в экзогенных условиях бериллий ведет себя как элемент-гидролизант и рассеивается.



Берилл – самый распространенный минерал бериллия, давший название этому элементу. Это до сих пор главный, а до недавнего времени практически единственный промышленный бериллиевый минерал. Он формирует богатые месторождения, связанные с гранитными пегматитами и грейзенами.

Месторождения эти часто комплексные: пегматитовые – с Li, Cs, Rb, Ta, Nb, а грейзеновые – с Sn, W, Mo. Самостоятельные, или же вместе с рудным бериллом, месторождения могут образовывать драгоценные разновидности этого минерала, в первую очередь изумруд: грейзен-цвиттеровые, вместе с хризобериллом, или гидротермальные, а аквамарин, гелиодор, воробьевит, зеленый и бесцветный берилл – в основном пегматитовые, часто с топазом и цветным турмалином.

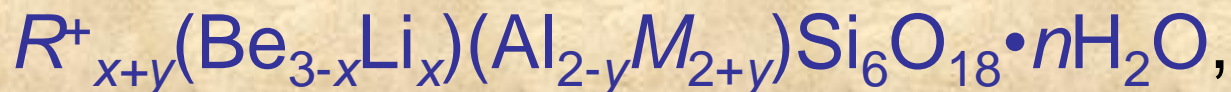


Кристаллическую структуру берилла – минерала с идеализированной формулой $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (симметрия $P6/mcs$) можно рассматривать двояко. Ее кремнекислородный мотив представляет собой лежащие в плоскости (0001) изолированные шестичленные кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, поэтому минерал традиционно относят к кольцевым силикатам. Кольца эти соединены в единую каркасную постройку октаэдрами Al и тетраэдрами Be на уровнях $3/4$ и $1/4$ вдоль оси c . Через центры колец $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ проходит ось 6-го порядка, одновременно являющаяся геометрической осью каналов диаметром от 2.5 до 5 Å (в раздувах), в которых могут располагаться крупные низкозарядные катионы (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+}) и/или молекулы H_2O , иногда в значительных количествах. Это позволяет рассматривать берилл иначе, как каркасный бериллосиликат алюминия, причем цеолитоподобный.

Присутствие переменных количеств перечисленных компонентов в каналах и изоморфизм в позициях каркаса, как в октаэдрах (замещение Al на Sc, Fe, Cr, V, Mn, Mg), так и в тетраэдрах Be (куда входит Li), обуславливают тот факт, что состав природных образцов зачастую довольно сильно отличается от идеальной формулы $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Вхождение катионов в каналы требует компенсации общего заряда, что достигается через гетеровалентные замещения в каркасе, которые могут быть двух типов:

1) $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ и 2) $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+}$.

Таким образом, общую формулу для обогащенных щелочами глиноземистых членов группы берилла можно записать так:



где $R = \text{Cs}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $M = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}$; $0 \leq x+y \leq 1$; $0 \leq n \leq 1$.

Если степень замещения алюминия двухвалентными *M*-катионами обычно невелика, то количество лития, замещающего бериллий, может быть очень существенным: до $x = 1$. Это интересно во многих аспектах, для минералогии, кристаллохимии и геохимии одновременно бериллия, лития и цезия; также на этом примере можно проиллюстрировать структурную роль воды в бериллах. Остановимся здесь подробнее.

Среди многочисленных разновидностей берилла особо выделяются LiCs-содержащие. Литий и цезий в берилле в значительных количествах впервые были установлены в 1908 году В.И. Вернадским и К.А. Ненадкевичем при исследовании нетипичных по форме и цвету (таблитчатых, бесцветных до желтовато-розовых) кристаллов из гранитных пегматитов Липовки на Среднем Урале, химический состав которых отвечает формуле $\text{Cs}_{0.12}\text{Ca}_{0.02}\text{Li}_{0.53}\text{Be}_{2.61}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{2.05}\text{Si}_{5.98}\text{O}_{18} \cdot 0.61\text{H}_2\text{O}$. В.И. Вернадский назвал эту разновидность берилла воробьевитом в память о русском минералоге В.И. Воробьеве. Он писал: *«В химическом составе этого минерала обращают на себя внимание два обстоятельства, во 1-х) нахождение значительного количества цезия, делающего из воробьевита одно из наиболее богатых цезием веществ и 2) нахождение в нем H, Li и Cs, заставляющее изменить наши представления о химической формуле бериллов»*.

Отметим, что со временем химический смысл термина «воробьевит», к сожалению, несколько затушевался, и сейчас в литературе его нередко применяют, как и введенный в 1911 году термин «морганит», к любому розовому бериллу.

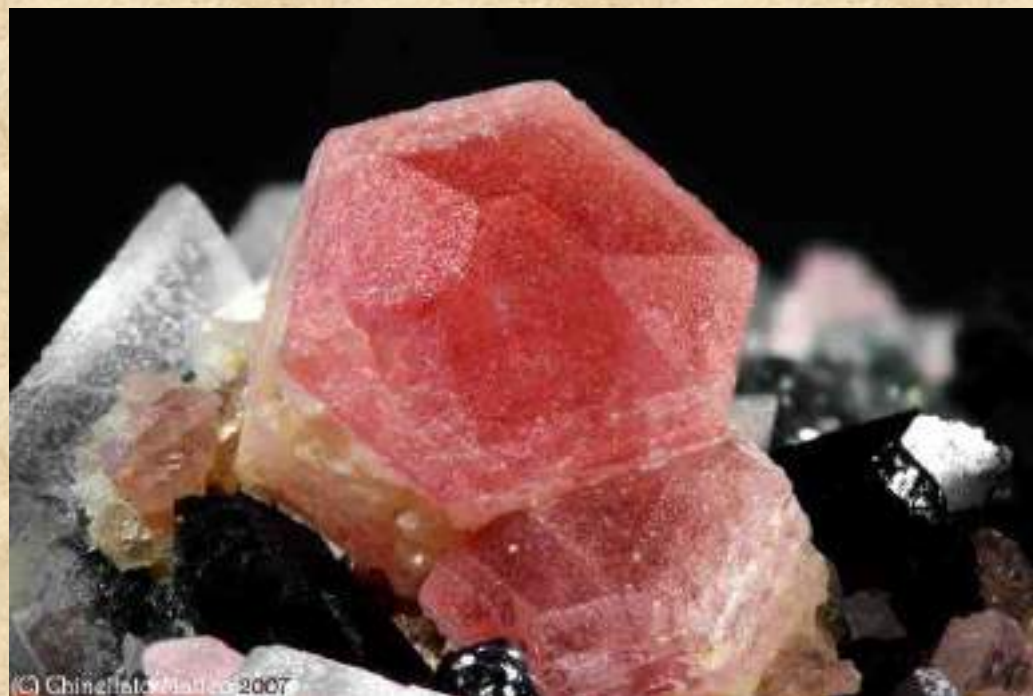
Высокие содержания цезия (до 6–8 мас.% Cs_2O) и лития (до 1.2 мас.% Li_2O) в берилле часто фиксируются вместе. Одна из важнейших причин этого – геохимическая: воробьевит формируется на поздних стадиях эволюции гранитных пегматитов, в парагенезисе с литиевыми силикатами, а иногда и с поллуцитом. Его кристаллизация происходит, когда концентрации Li и Cs одновременно достигают в пегматитовой системе максимума. Таким образом, термин «воробьевит» несет еще и геохимико-генетическую нагрузку.



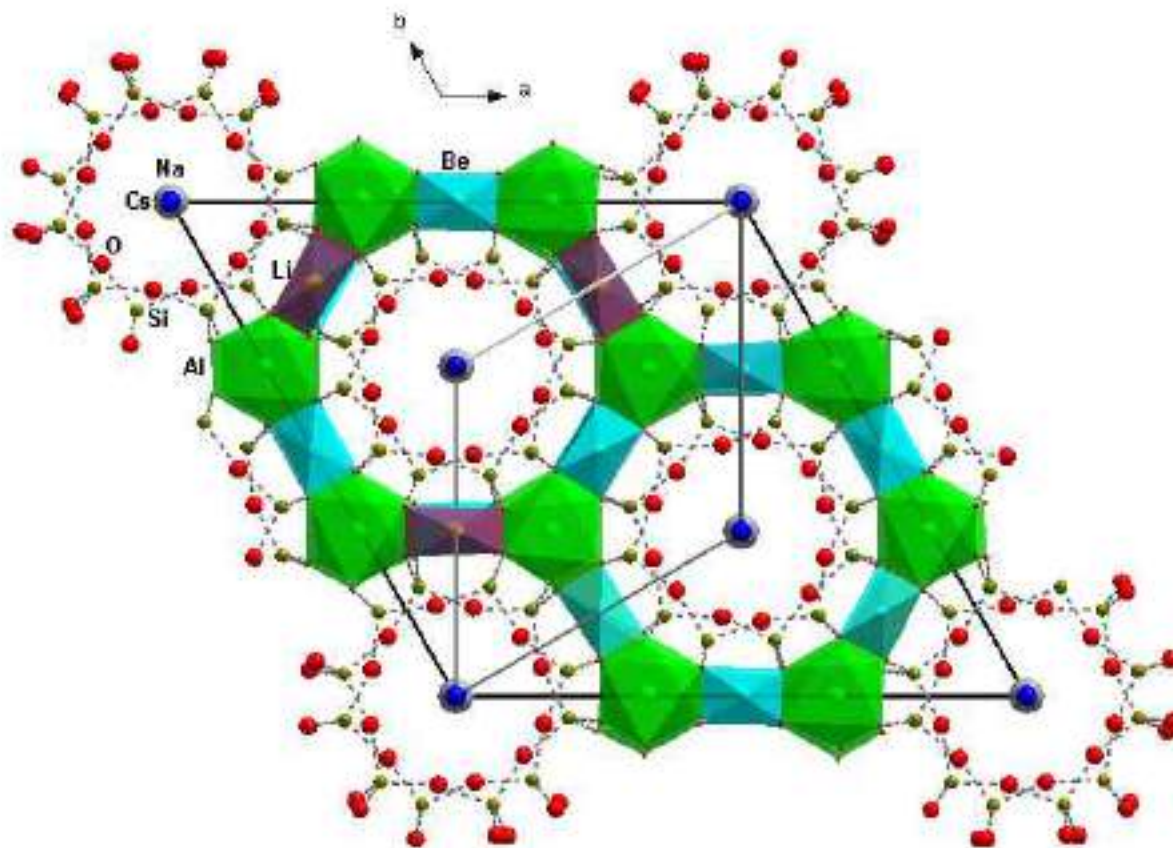
Если размещение крупного Cs внутри цеолитоподобного канала в берилле очевидно (других столь объемных позиций в этой структуре просто нет), то структурное положение Li породило более полувека назад дискуссию. Основываясь на пересчетах химических анализов и общих кристаллохимических соображениях, Н.В. Белов заключил, что Li^+ замещает Be^{2+} , а компенсация возникающего дефицита положительного заряда осуществляется за счет вхождения в канал крупных щелочных катионов. А.А. Беус, напротив, склонялся к тому, что Li входит в октаэдры на место Al, тогда как часть последнего перемещается в Be-тетраэдры. Позже гипотеза Н.В. Белова о «разбавлении» бериллиевых тетраэдров литием была подтверждена расшифровками кристаллических структур целого ряда образцов литийсодержащего берилла.

В 2004 году в гранитном пегматите Сакавалана (Антсирабе, Мадагаскар) был описан новый минерал **пеззоттаит**, представляющий собой аналог берилла, в структуре которого 1/3 Be упорядоченно замещена на Li (что привело к понижению симметрии до $R\bar{3}c$ и девятикратному увеличению объема элементарной ячейки), а позиции в канале, образованном кремнекислородными тетраэдрами, почти полностью заняты Cs. Состав этого минерала, в котором зафиксировано 18.2 мас.% Cs_2O и 2.1 мас.% Li_2O , отвечает формуле $(Cs_{0.74}Rb_{0.04}Na_{0.04}K_{0.01})_{\Sigma 0.84}(Be_{2.06}Li_{0.94})Al_{2.04}Si_{6.00}O_{18}(H_2O)_{0.10}$; идеализированная формула $Cs(Be_2Li)Al_2Si_6O_{18}$.

Интересно, что идеализированную формулу, в точности совпадающую с формулой пеззоттаита, предложили для «конечного члена» воробьевита в 1951 году Н.В. Белов и Т.Н. Тархова: *«Просмотр анализов воробьевита обнаруживает, что параллельно вхождению цезия одновременно в берилл входит литий и падает содержание бериллия. Таким образом, формулу воробьевита следует писать: $Cs(Be_2Li)Al_2[Si_6O_{18}]$ »*.



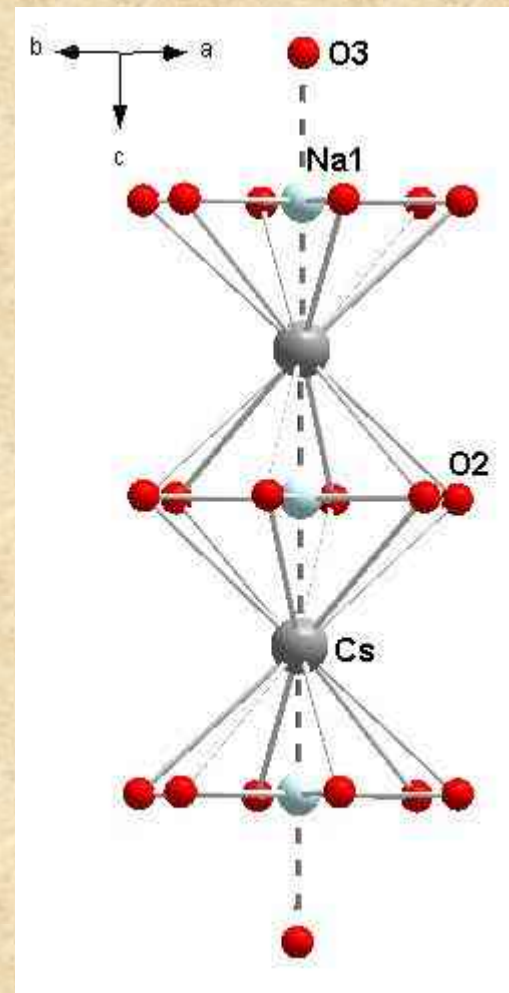
Недавнее сравнительное структурное исследование пеззоттаита и типичного уральского воробьевита подтвердило избирательное вхождение лития, при его высоких содержаниях, в Ве-тетраэдры. При этом оказалось, что возможно как неупорядоченное, так и полностью упорядоченное расположение Ве и Li в структуре типа берилла. Очевидно, что с ростом содержания лития должна существенно усиливаться тенденция к упорядочению этих низкозарядных катионов с высокими силовыми характеристиками.



Кристаллическая структура воробьевита реализуется при совместном, неупорядоченном заселении атомами Be и Li тетраэдрической позиции, благодаря чему сохраняется структурный тип (пространственная группа и метрика ячейки) собственно берилла. В целом, воробьевит можно охарактеризовать как специфическую, типоморфную для редкометальных и редкометально-самоцветных гранитных пегматитов разновидность берилла, обогащенную одновременно литием, замещающим бериллий, и цезием – в канале. При этом главная схема изоморфизма, описывающая переход от «нормального» берилла к воробьевиту, будет такой же, как и для пары берилл – пеззоттаит: ${}^{\text{IV}}\text{Li}^+ + {}^{\text{[c]}}\text{Cs}^+ \rightarrow {}^{\text{IV}}\text{Be}^{2+}$.

Упорядоченность Be и Li как раз и отличает самостоятельный минеральный вид пеззоттаит от сходной по составу разновидности берилла, для которой представляется весьма целесообразным сохранить историческое название воробьевит, получившее теперь, наряду с химическим (по В.И. Вернадскому) и геохимико-генетическим, еще и четкий кристаллохимический смысл.

Вместе с цезием в канал структуры берилла при существенном «разбавлении» Ве-тетраэдров литием может входить и натрий, но он занимает другую позицию. Катионы натрия и цезия статистически чередуются: наиболее крупные катионы Cs^+ находятся в раздувах каналов, а более мелкие катионы Na^+ – в пережимах. Количество натрия в этой позиции лимитируется количеством молекул воды в той позиции, которую они занимают вместе с катионами Cs^+ . Кроме того, слишком короткие расстояния Cs-Na (2.3–2.4 Å) не допускают одновременного заселения позиций Cs и Na.



Очень крупным катионам цезия достаточно координироваться атомами кислорода каркаса, ограничивающими канал, более мелкому же натрию требуются для завершения координационного полиэдра еще два аниона. Именно эту роль и выполняют молекулы воды, занимающие в «классическом» водно-натриевом берилле позиции в раздуве канала, аналогичные или близкие по положению к тем, что заселяются цезием в пеззоттаите и воробьевите. Таким образом, цезий в бериллах «антагонистичен» молекулярной воде, а натрий, наоборот, требует ее присутствия. Общая схема замещений в системе «Be-тетраэдр + канал» будет выглядеть так: ${}^{\text{IV}}\text{Li}^+ + x^{[\text{c}]}\text{Cs}^+ + (1-x)^{[\text{c}]}\text{Na}^+ + (1-x)^{[\text{c}]}\text{H}_2\text{O} \rightarrow {}^{\text{IV}}\text{Be}^{2+}$.

Отсутствие данных о нахождении в природе бериллов с содержаниями К и/или Rb, сопоставимыми с концентрациями Cs и Na, говорит о том, что сродство бериллоподобных структур к первым двум щелочным металлам существенно ниже, чем ко вторым. В то же время, сродство структурного типа берилла к цезию явно намного выше, чем к натрию. Это можно заключить в первую очередь из того, что Na, несопоставимо более широко распространенный в природе, не дает в бериллах столь значительных концентраций, как Cs. Отметим, что расстояние от молекулы H_2O в позиции в раздуве канала до атома кислорода каркаса O, равное 3.45 Å, отвечает очень слабой водородной связи, что, скорее всего, и является причиной низкой стабильности связки Na- H_2O в структуре берилла.

Поскольку состав берилла широко варьирует, неоднократно предпринимались попытки классифицировать его разновидности по этому признаку, в первую очередь по содержанию щелочей, а также воды. Не вдаваясь в подробности этих классификаций, заметим, что существует связь между содержанием щелочных катионов и местом соответствующей разновидности берилла в эволюционной схеме минералообразующей системы, в первую очередь пегматитовой. Так, ранний, высокотемпературный берилл большинства гранитных пегматитов содержит незначительные количества щелочей и воды, тогда как к поздним стадиям их содержания в целом растут.



«

»

,

,

.

.

Вхождению щелочных катионов очень способствует обогащение пегматитовой системы литием. Таким образом, редкометальные и особенно редкометально-самоцветные (где берилл кристаллизуется и при низких температурах, в миаролах) пегматиты характеризуются наибольшими вариациями химического состава берилла, вплоть до появления водно-натриевого берилла, высокощелочного воробьевита и даже пеззоттаита. Переход от бесщелочной разновидности берилла к щелочным сопровождается закономерным изменением формы кристаллов: от столбчатой через изометричную к таблитчатой, которая наиболее характерна для воробьевита и водно-натриевого бесцветного берилла – ростерита.



В гранитных пегматитах берилл встречается практически в любых минеральных ассоциациях. Ранние разновидности обычно находятся совместно с биотитом, мусковитом, шерлом, альмандином–спессартином.



Главные драгоценные разновидности пегматитового берилла – аквамарин, желто-зеленый берилл и гелиодор – встречаются в кварцевых ядрах и миаролах пегматитов в основном топаз-бериллового (фтор-бериллиевого) типа.



-

,

.

,

.

Они ассоциируют с альбитом, микроклином, кварцем, мусковитом, топазом, спессартином, флюоритом, иногда с литиевыми слюдами и эльбаитом (впрочем, последние наиболее характерны уже для редкометалльно-самоцветных пегматитов).



Классические примеры – пегматиты Мурзинки на Среднем Урале, Адун-Чолона в Забайкалье, Волыни на Украине, многочисленные пегматиты штата Минас Жерайс в Бразилии, Пакистана и др.



Для редкометально-самоцветных и редкометальных пегматитов наиболее характерен бесцветный и розовый берилл таблитчатого облика (щелочной). С ним ассоциируют альбит, мусковит, минералы лития (лепидолит, сподумен, петалит, эльбаит, амблигонит–монтебразит и др.), цезия (поллуцит), тантала (танталит, микролит и др.), олова (касситерит), марганца (спессартин, Mn-фосфаты). Примеров этих пегматитов множество: Борщовочный кряж и Малхан в Забайкалье, поля Южной Калифорнии и Мэна (США), Афганистана, Бразилии и пр. Впрочем, такой берилл встречается и в поздних ассоциациях некоторых топаз-берилловых пегматитов, там, где дифференциация доходит до стадии появления литиевой минерализации. Здесь интересно эпитаксическое нарастание в миаролах таблитчатого воробьевита или ростерита на столбчатый зеленый берилл или аквамарин. Яркий пример – пегматиты Светлинского поля на Южном Урале. Воробьевит сменяет гелиодор в миаролах Мокруши (Средний Урал).



В нормальной грейзеновой формации берилл приурочен к разным образованиям: кварцевым жилам, полевошпатовым и существенно слюдистым метасоматитам. Ассоциирует он с мусковитом, циннвальдитом, касситеритом, вольфрамитом, топазом, флюоритом, молибденитом, арсенопиритом, висмутином и др. Здесь известны промышленные месторождения как рудного берилла, так и драгоценных его разновидностей, в первую очередь аквамарина.

Ярким примером является знаменитая Шерлова гора в Забайкалье.





. , . .

При наложении грейзенов (цвиттеров) на ультрабазиты возникают месторождения, известные в первую очередь не рудным бериллом (которого, впрочем, здесь тоже может быть много), а изумрудом, чья окраска обусловлена хромом, заимствованным из переработанных ультраосновных пород.



Здесь главные скопления изумруда связаны с флогопитовыми слюдитами, содержащими также фенакит, хризоберилл, маргарит, флюорит, апатит, дравит, тремолит и др., тогда как в ассоциирующих со слюдитами плагиоклазитовых телах в основном находится бледно-зеленый или бесцветный берилл. Классические месторождения этого типа – Изумрудные копи на Среднем Урале и Хабахталь в Австрии.



Совершенно другой тип месторождений изумруда находится в Колумбии. В первую очередь речь идет о Мюзо и Чиворе – самых знаменитых изумрудных объектах мира.



Это гидротермальные образования в битуминозных известняках, где окрашенный в основном ванадием изумруд ассоциирует с кварцем, доломитом, кальцитом, паризитом-(Ce), апатитом, флюоритом, баритом, сульфидами.



Отметим ярко-малиновый (окрашенный Mn, как, впрочем, и воробьевит) берилл, распространенный в полостях своеобразных риолитов Томас Рейндж в Юте, США, где он ассоциирует с кварцем, топазом, гематитом, псевдобрукитом Fe_2TiO_5 , биксбиитом Mn_2O_3 , спессартином, тридимитом. Здесь это высокотемпературный, а потому безводный, пневматолитовый минерал.



Помимо многочисленных разновидностей (выделяемых по составу, окраске, морфологии), у берилла существуют структурные аналоги и близкие «родственники», которые вместе с ним образуют группу берилла. Помимо уже обсуждавшегося пеззоттаита и **авдеевита** $(\text{Na,Cs})(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$, это три минерала с другими преобладающими октаэдрическими катионами: **баццит** $\text{Be}_3\text{Sc}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, **стоппаниит** $\text{Na}_{1-x}\text{Be}_3(\text{Fe,Al})_2\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и **джонкойвулаит** $\text{Cs}[\text{Be}_2\text{V}]\text{Mg}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.



Баццит не относится к широко распространенным минералам, но тем не менее его находки многочисленны, и его можно считать типоморфным для скандиеносных образований: миароловых гранитов (Бавено в Пьемонте, Италия), гранитных пегматитов (Хефтетьёрн в Норвегии; Кент в Казахстане; гора Антеро в Колорадо, США; и др.), альпийских жил (многочисленные проявления в Швейцарских Альпах) и некоторых других образований. Баццит – второй по распространенности скандиевый минерал после тортвейтита. Таким образом, можно уверенно говорить о высокой степени сродства структурного типа берилла не только к цезию, но и к скандию.

Стоппаниит, несмотря на более «геохимически тривиальный», чем у баццита и пеззоттаита, состав, – самый редкий член группы берилла. Он встречен в незначительных количествах в мелких миаролах вулканических бомб в щелочном эффузивном комплексе Вико, Лацио, Италия.

Хризоберилл BeAl_2O_4 – достаточно распространенный минерал, иногда образующий промышленные скопления, руды бериллия. Однако, более известны его драгоценные разновидности – меняющий цвет в зависимости от типа освещения Cr-содержащий александрит, а также цимофан – хризоберилловый «кошачий глаз». Золотистая (откуда и произошло название минерала), желто-зеленая и зеленая прозрачные разновидности хризоберилла тоже относятся к ювелирным. Минерал очень твердый (8.5 по шкале Мооса), и эти драгоценные камни нередко добываются из россыпей (Шри Ланка, Бразилия).



().
, .



().
, .

Структура хризоберилла оливиноподобная (Al в октаэдрах), и монокристаллы часто напоминают по форме оливковые. Однако, в отличие от оливина, для хризоберилла очень характерно двойникование и особенно тройникование по арагонитовому закону, с образованием круговых псевдогексагональных тройников.



() .

, .

() .

, .

Особенно типичны такие тройники, причем симметричные, для хромистой разновидности – александрита. На Изумрудных копях Урала большая часть александрита стройникова, тогда как низкохромистый хризоберилл часто находится здесь в виде одиночных кристаллов или сердцевидных двойников.



, - ().

В небольших количествах хризоберилл встречается в гранитных пегматитах разных типов, как правило, бесполостных. Из «нормальных» пегматитов он известен в слюдяных (хутор Половина в Северной Карелии), редкоземельных (Иттерби в Швеции), берилловых (Уэкфилд, Нью Гэмпшир, США). В целом же из гранитных пегматитов наиболее благоприятны для образования хризоберилла высокоглиноземистые и десилицированные, где его можно встретить в ассоциации с минералами, богатыми Al: мусковитом, гранатами ряда альмандин–спессартин, турмалином-оленином, дюмортьеритом, шпинелью, ганитом, андалузитом, топазом, а иногда и с корундом. Таковы, например, пегматиты Липовки на Среднем Урале. Вероятно, именно с этим генетическим типом связаны наиболее крупные и совершенные кристаллы бесхромистого хризоберилла, попадающие в россыпи.



().

, .

В целом, для образования хризоберилла благоприятны обстановки с дефицитом кремнезема, особенно контактовые образования, где активно протекают процессы десиликации. Такие проявления могут быть связаны с гранитными пегматитами скрещения (Липовка, Средний Урал), или, например, с глиноземистыми фенитами (Хибинский щелочной массив, Кольский п-ов). Самые же значительные скопления хризоберилла возникают при развитии грейзенового процесса в контрастной известковистой или магнезиальной среде. Флюорит-хризоберилловые метасоматиты, иногда со слюдами серии биотит–сидерофиллит, возникают при наложении грейзенов на скарны (Питкяранта в Карелии, Аркия в Забайкалье, Саргардон в Узбекистане, Сянхуалинь в Китае, и др.). Именно в этой формации хризоберилл выступает как рудный минерал бериллия.



В грейзенах (цвиттерах), наложенных на гипербазиты (серпентиниты) также возникает богатая хризоберилловая минерализация. С флогопитовыми слюдитами здесь связан драгоценный александрит, заимствующий хром из измененных ультраосновных пород.

Он ассоциирует с бериллом, в т.ч. изумрудом, флюоритом, плагиоклазом и др.

Классические примеры – Изумрудные копи Урала (где эта разновидность хризоберилла и была впервые описана), месторождения Зимбабве.



Хризоберилл в целом устойчив по составу, лишь небольшие примеси Fe или Cr, замещающих Al, фиксируются в нем.

В 2011 году при изучении метасоматически измененных хромитовых желваков в слюдитах с хризобериллом из Мариинского месторождения (Изумрудные копи Урала) был обнаружен врастающий в хромит хромовый аналог хризоберилла $\text{Be}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ – новый минерал, получивший название **мариинскит**.

Между ним и хризобериллом скорее всего существует изоморфный ряд.

Кроме хризоберилла, отметим другие BeAl-оксиды, но уже с Mg или Fe: члены **группы тааффеита**. Они обладают интересной структурой, в которой вдоль одного направления (оси 6-го или 3-го порядка) закономерно чередуются шпинелевые $(Mg,Fe)Al_2O_4$ и ноланитоподобные $(Mg,Fe)BeAl_4O_8$ блоки (слои) в определенных соотношениях.

Порядок укладки диктует тип модификации, который выносится в название минерала, например: магнезиотааффеит- $2N_2S$; это означает, что в элементарной ячейке этого магнезиального минерала содержится по два блока ноланитового (N) и шпинелевого (S) состава и строения: $Mg_3Al_8BeO_{16}$ ($Z = 2$).

Тааффеиты – редкие минералы, но иногда образуют крупные прозрачные кристаллы красивого сиреневого или розового цвета с очень высокой твердостью (8–8.5 по шкале Мооса), которые добываются из россыпей на Шри Ланке и в Бирме как экзотический драгоценный камень.

Тааффеит продемонстрировал тот редкий случай, когда новый минерал был открыт при изучении уже ограненного камня, принятого сначала за шпинель; он был найден в россыпях Ратнапуры на Шри Ланке.

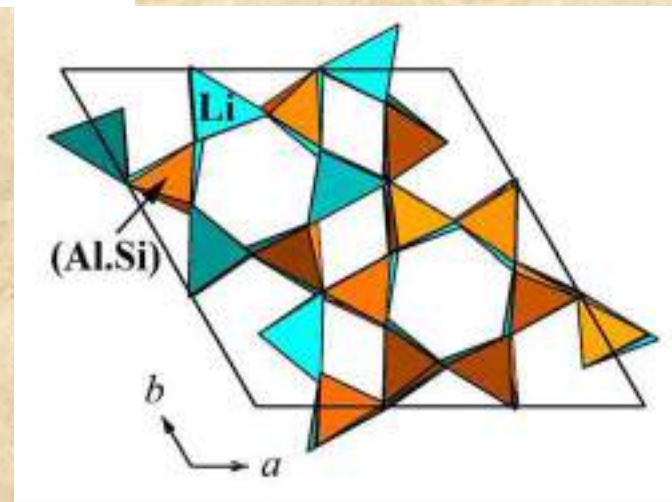
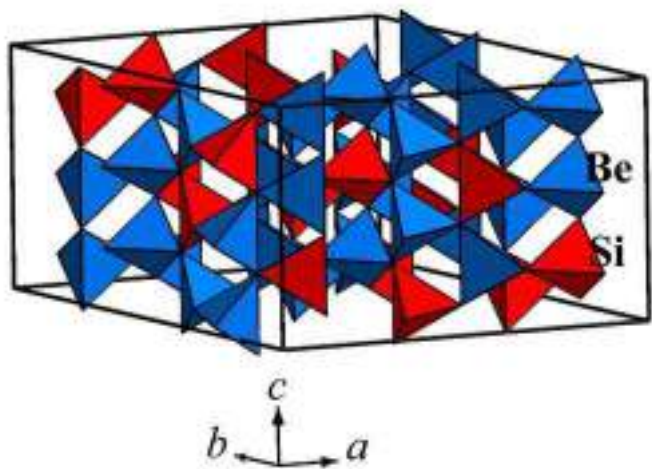
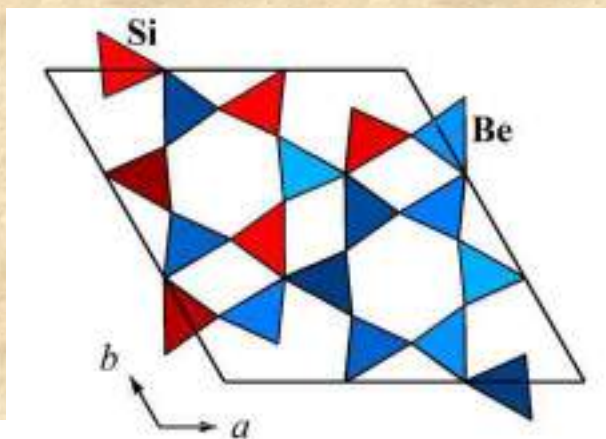


Бромеллит BeO – самый простой по составу и самый твердый из всех бериллиевых минералов: это второй, наряду с корундом, минерал, имеющий твердость 9 по шкале Мооса; больше таких примеров в природе неизвестно, а тверже уже только алмаз и муассанит.

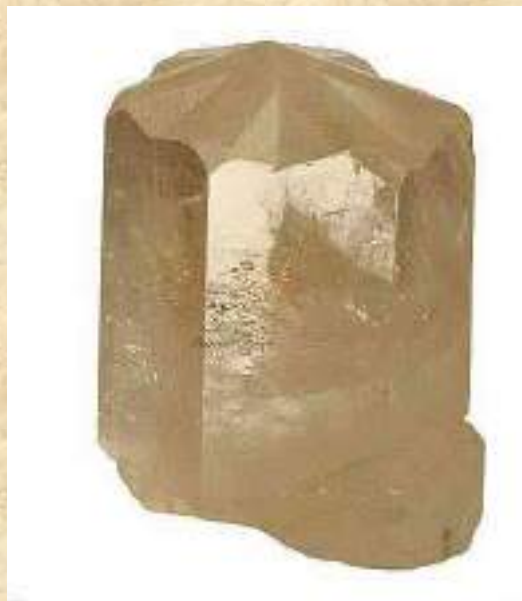
Бромеллит – редкий минерал, открытый в составе поздней минерализации в гидротермально переработанных рудных скарнах Лонгбана в Швеции, а позже найденный в сходной обстановке в Питкяранте (Карелия), где он замещает гельвин в тесной ассоциации с магнетитом, хлоритом, флюоритом и кальцитом. Самые крупные выделения бромеллита известны на Изумрудных коях Урала, в оталькованных слюдитах. Здесь был найден его желвак массой 5 кг. Бромеллит в этих породах тесно ассоциирует с фенакитом и замещается бериллом.



Фенакит Be_2SiO_4 является формульным аналогом оливина, но принципиально отличается от него по структуре: и Be, и Si имеют тетраэдрическую координацию. Благодаря такому строению минерал очень устойчив по составу, практически не содержит примесей. Фенакиту изоструктурны виллемит Zn_2SiO_4 и эвкрипит LiAlSiO_4 , но никаких изоморфных соотношений между ними нет.



Фенакит распространен в самых разных постмагматических образованиях, связанных с гранитами. В небольших количествах он обычен в гранитных пегматитах разных типов, где как правило возникает на поздних стадиях, часто давая прекрасные прозрачные кристаллы в полостях. Форма этих кристаллов варьирует от чечевицеобразной (тупые ромбоэдры без призмы) до длиннопризматической. Нередко фенакит приурочен к стадиям альбитизации, растворения кварца.



Примеры таких объектов: пегматиты Волыни на Украине, где он вырастает в морион или корки альбита, ассоциируя с топазом; пегматиты Ильменских гор на Южном Урале и горы Антеро в Колорадо (США), где мы наблюдаем присыпки кристаллов фенакита на амазоните; редкоземельно-керамические пегматиты Крагерё (Южная Норвегия), где фенакит дает очень крупные столбчатые кристаллы, выросшие вместе с альбитом в кварцевые ядра тел. Во многих типах гранитных пегматитов, включая редкометальные, фенакит имеет вторичную природу, кристаллизуясь, иногда вместе с берtrandитом, в полостях растворения берилла или минералов группы гельвина (пегматиты Восточного Забайкалья).



Для нормальных грейзенов этот минерал в целом нехарактерен (слишком много кремнезема), но широко распространен в месторождениях, где грейзеновый (цвиттеровый) процесс накладывается на контрастные по составу магнезиальные или известковистые породы и, таким образом, возникает дефицит кремнезема.

Классический объект первого типа – апосерпентинитовые флогопитовые слюдиты Изумрудных копей на Урале, где фенакит и был описан как новый минерал Н. Норденшельдом в 1834 году. Здесь он образует иногда очень крупные (до 20 см) изометричные кристаллы, бесцветные или чайной окраски, прозрачные, используемые как драгоценный камень.



В апоскарновых и апоизвестняковых грейзеновых образованиях фенакит ассоциирует со слюдами ряда биотита, флюоритом, хризобериллом, турмалином, апатитом, касситеритом и др. Такие объекты известны в Саянах, Туве, других районах Сибири.

Роль промышленного минерала бериллия фенакит исполняет в гидротермальных месторождениях флюорит-фенакитового и флюорит-фенакит-бертрандитового типов. Здесь он преимущественно образует радиально-лучистые сферолиты, реже чечевицеобразные кристаллы, обычно мелкие, и тесно ассоциирует с сиреневым или фиолетовым флюоритом, мусковитом, полевым шпатом, карбонатами, сульфидами. Примеры таких месторождений – Ермаковское

в Бурятии, Вознесенское и Пограничное в Приморье.

Менее распространен связанный со скарнами альбит-бавенит-фенакитовый тип гидротермальной бериллиевой минерализации, где присутствуют также эпидот, кальцит, турмалин, сульфиды (Калисай в Киргизии).



Берtrandит $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ относится к диортосиликатам. Все «катионы» в нем имеют тетраэдрическую координацию, и состав минерала очень стабильный.

Берtrandит широко распространен, в основном в дифференциатах кислых пород. Это типичный поздний минерал гранитных пегматитов и грейзенов разных типов, где может возникать как самостоятельно, так и замещая более ранние бериллиевые силикаты: берилл, гельвин, фенакит. Здесь он встречается обычно в небольших количествах.



Характерна поздня бертрандитова минерализация для пегматитов Тигерека (Алтай, Россия), Кента (Казахстан), горы Антеро (Колорадо, США) и многих других, где этот бериллиевый силикат ассоциирует с кварцем, мусковитом, флюоритом, фенакитом и др.



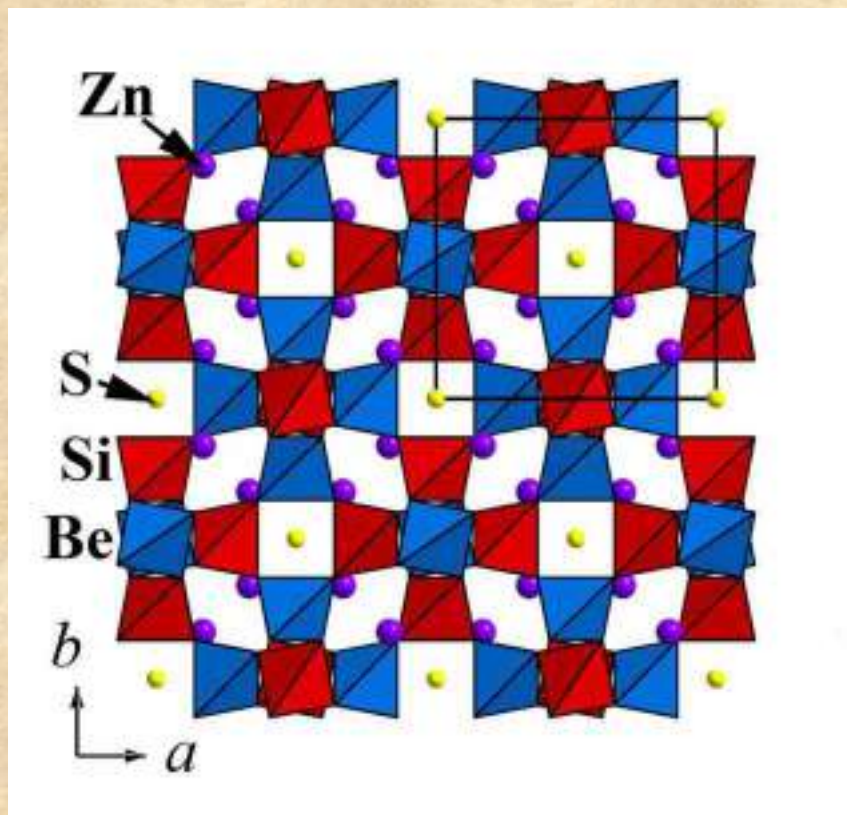
Берtrandит распространен в поздних ассоциациях грейзеновых Mo-W месторождений Центрального Казахстана (Кара-Оба, Акчатау, Восточный Коунрад), где его спутниками являются кварц, вольфрамит, пирит, карбонаты ряда сидерит–родохрозит, флюорит, мусковит, висмутин, козалит. В грейзенах, развитых по ультраосновным породам, берtrandит ассоциирует с бавенитом, альбитом, флюоритом, хлоритом (Изумрудные копи Урала). В объектах этих типов он обычно находится в полостях, иногда образуя красивые друзы.



Крупные скопления берtrandита связаны с гидротермальными и гидротермально-метасоматическими месторождениями, где он выступает важным, а иногда и единственным промышленным минералом бериллия. Характерным его спутником в таких объектах является флюорит. Здесь мы уже не видим крупных кристаллов берtrandита: в основном он дает обильные, но мелкие, до микроскопических выделения. Флюорит-фенакит-берtrandитовые и флюорит-берtrandит-фенакитовые месторождения приурочены к интрузивным массивам, преимущественно гранитного состава. Отдельно отметим крупные месторождения флюорит-берtrandитовой формации, связанные с кислыми вулканитами – риолитами и их туфами (Топаз Маунтин и Спор Маунтин, Юта, США; Агуачиле, Мексика). Здесь метасоматическим путем развиваются очень тонкозернистые агрегаты фиолетового флюорита с берtrandитом.



Минералы **группы гельвина** – изоструктурные кубические бериллосиликаты с общей формулой $M^{2+}[\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\text{S}$, где $M = \text{Mn}$ (**гельвин**), Fe (**даналит**) или Zn (**гентгельвин**). Они образуют непрерывную изоморфную систему. Основа структуры этих минералов – трехмерный BeSiO -каркас содалитового типа. В его крупных полостях («фонарях») находятся катион-анионные кластеры, в центре которых располагается анион S^{2-} , окруженный по тетраэдру четырьмя катионами M^{2+} .



Минералы группы гельвина образуют тетраэдрические или ромбододекаэдрические кристаллы, а чаще – неограниченные массивные выделения. Окрашены они обычно в разные оттенки коричневого, красного, розового, желтого, реже зеленого цвета и нередко принимаются при визуальной диагностике и в шлифах за гранат.



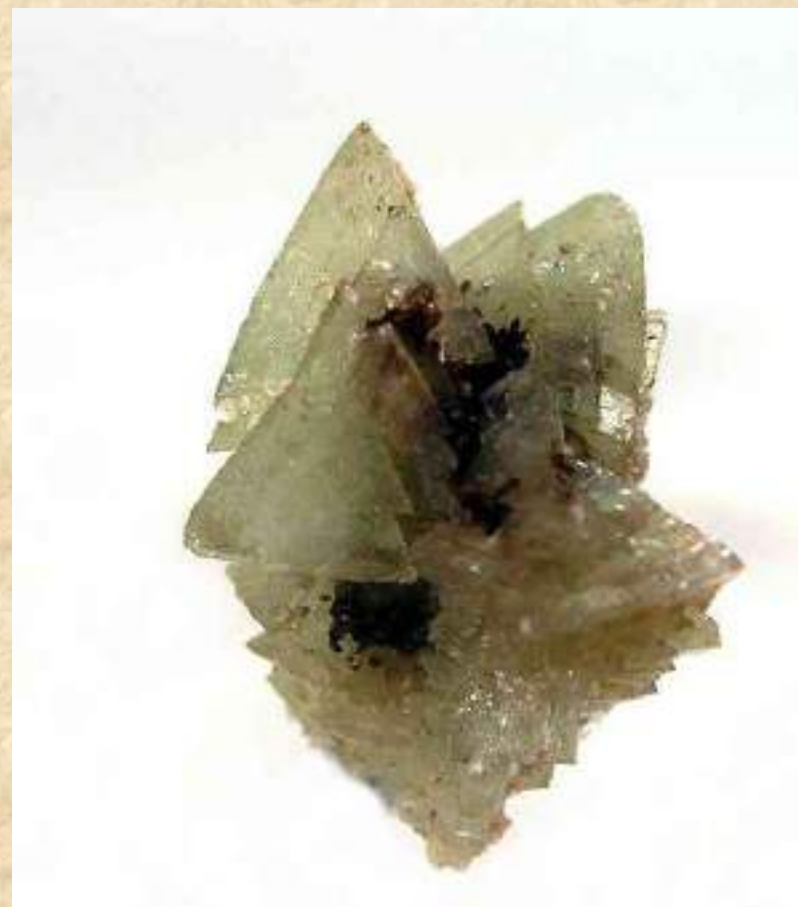
Члены группы гельвина достаточно широко распространены и иногда образуют промышленные скопления (чаще всего гельвин, иногда гентгельвин). Они характеризуются самым широким диапазоном обстановок формирования среди всех бериллиевых минералов, будучи приурочены к образованиям, связанным как с кислыми, так и со щелочными породами. Их находки известны в магматических породах, пегматитах, различных метасоматитах и гидротермалитах.



Самый распространенный представитель группы – гельвин, марганцевый член. Повышение в минералообразующей системе фугитивности O^{2-} ограничивает возможность вхождения в эти минералы железа (через его окисление до Fe^{3+}), а S^{2-} – цинка, наиболее халькофильного из *M*-катионов, связываемого в сфалерит (парагенезис гельвина со сфалеритом характерен, например, для месторождений Питкьяранты в Карелии). Таким образом, эти минералы могут рассматриваться как геохимические индикаторы.

Представители группы гельвина известны как акцессории в щелочных гранитах (например, даналит в Даба Шабели, Сомали), сиенитах и нефелиновых сиенитах (гентгельвин в массиве Игалико, Гренландия).

В дифференциатах нормальных гранитов встречаются все три члена группы, но преобладает гельвин. Роль этих минералов в качестве концентраторов бериллия в пегматитах повышается с ростом щелочности – от нормальных к щелочно-гранитным пегматитам. Они типичны для амазонитовых пегматитов (Ильменские горы, Ю. Урал: гельвин; Ров-гора, Кейвы, Кольский п-ов, и Пайкс Пик, Колорадо, США: гентгельвин). Далее, при переходе к сиенитовым и нефелин-сиенитовым пегматитам мы также наблюдаем эти минералы (Ильменские горы и Лангезундфьорд, Норвегия: гельвин; Коргеретаба, Тува: гельвин и гентгельвин; Сент-Илер, Канада: гентгельвин).



В грейзенах и связанных с ними кварцевых жилах гельвин весьма обычен (например, Кара-Оба в Казахстане: включения в кварце, с родохрозитом, вольфрамитом, пиритом, висмутином), а в альбититах и альбитизированных гранитах массива Сукури (Бразилия) это рудный минерал бериллия. Щелочные метасоматиты по гранитам, гнейсам и кристаллическим сланцам Суцано-Пержанской зоны (Украина) содержат промышленно-значимые концентрации гентгельвина в ассоциации со слюдами, цирконом, виллемитом, фенакитом, магнетитом, колумбитом и др. Там же встречены кварц-гентгельвиновые жилы. В целом, гентгельвин более других членов группы тяготеет к щелочной формации.



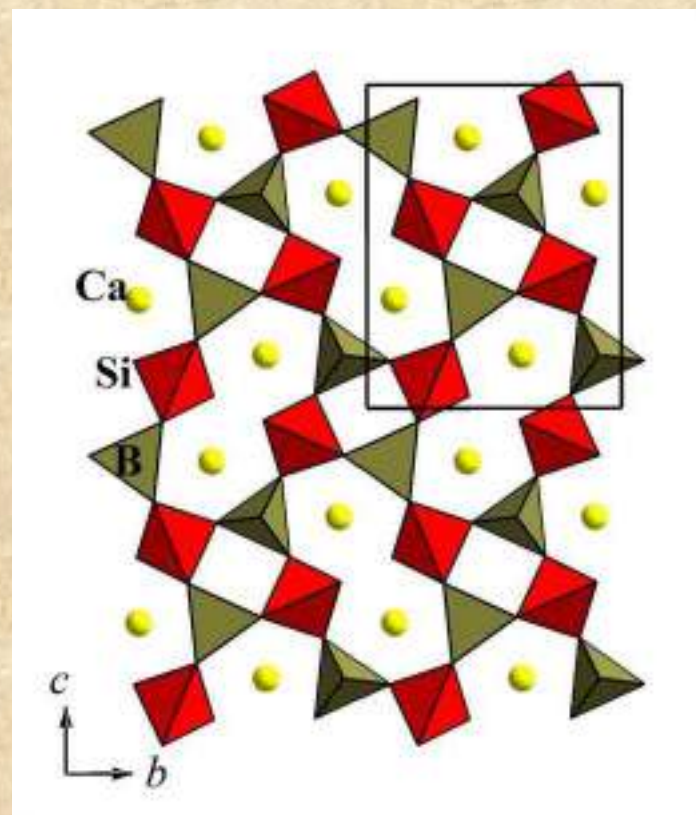
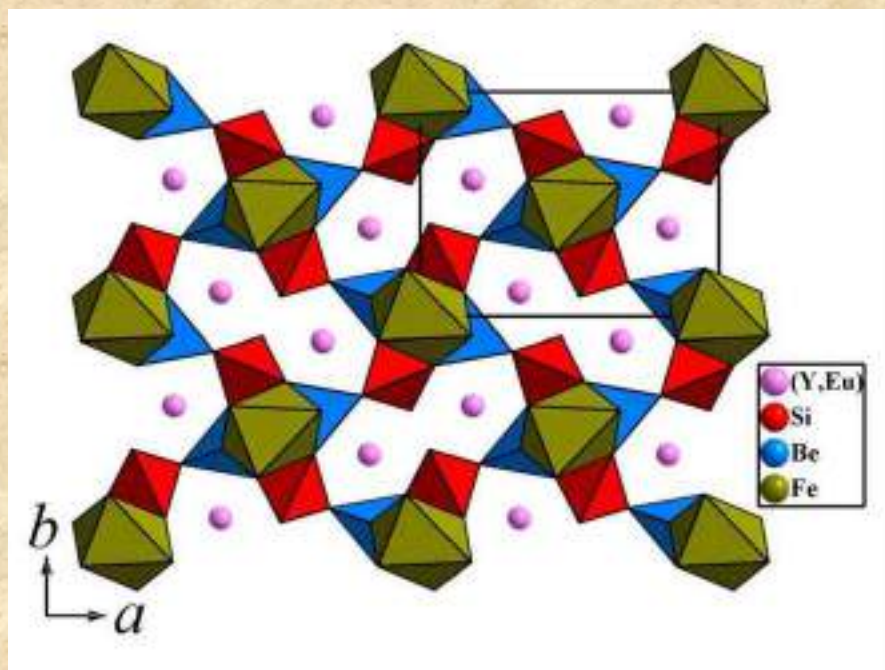
Наиболее часто гельвин и даналит формируются в контактово-метасоматических месторождениях, где связаны с биотит-флюоритовыми метасоматитами (Питкьяранта, Карелия: гельвин, даналит), грейзенизированными магнетитовыми и другими рудными скарнами (Айрон Маунтин, Нью Мексико, США, и Гортколен, Норвегия: гельвин; Линдсей, Тасмания, и Михара, Япония: даналит), родонитовыми породами (Бьютт, Монтана, США, и Трудовое, Киргизия: гельвин).

В гидротермальных жильных образованиях золото-серебряных и полиметаллических месторождений гельвин весьма обычен. Он чаще всего находится там, где концентрируются и другие минералы марганца:

родохрозит, родонит
(Дукат в Магаданской области;
Оита, Карпаты, Румыния;
Сильвертон, Колорадо, США),
но нередко наблюдается и без них,
вместе с галенитом, сфалеритом
и другими сульфидами.



Гадолинит-(Y) $Y_2FeBe_2[SiO_4]_2O_2$ – самый распространенный из бериллиевых членов группы датолита–гадолинита. В его структуре чередуются сетки (слои) двух типов – тетраэдрические, из Si- и Be-тетраэдров, и крупнокатионные, сложенные шестичленными кольцами Y-восьмивершинников с Fe-октаэдрами в центрах этих колец. Позиция Fe может быть частично или полностью вакантной, и тогда мы переходим от гадолинита к хинганиту $Y_2Be_2[SiO_4]_2(OH)_2$, который практически изоструктурен боросиликату датолиту.



-(Y)

Гадолинит – черный минерал со смолистым блеском на изломе, в свежем виде просвечивающий густо-зеленым. Это отличает его от визуально схожих минералов, в первую очередь от алланита (ортита). Нередко гадолинит содержит примесь тория, реже урана, и тогда метамиктен. Наряду с Y, в нем всегда находятся в значительном количестве лантаноиды, причем всего ряда; обычны примеси Ca, Mn. Структурный тип гадолинита обладает ярко выраженным сродством к иттрию: гадолинит-(Ce) – весьма редкий в природе минерал.



-(Y).



-(Y).

Гадолинит-(Y) – характерный минерал гранитных пегматитов редкоземельного типа, главный концентратор бериллия в них. Типичен он и для гранитных пегматитов повышенной щелочности, вплоть до щелочно-гранитных, в частности, обычен в амазонитовых. В отдельных участках гранит-пегматитовых тел его содержание может достигать целых процентов. В пегматитах Скандинавии известны кристаллы гадолинита до 80 кг, а скопления – до 500 кг. Очень типичен этот минерал для альбитизированных пегматитов, а также для собственно альбититов по гранитам. Характерная ассоциация гадолинита-(Y) – щелочные полевые шпаты, кварц, биотит, магнетит, циркон, торит, алланит-(Ce), монацит-(Ce), ниобаты (особенно ферроколумбит и фергюсонит-(Y)), флюорит (в т.ч. иттрофлюорит), редкоземельные фторкарбонаты.



-(Y)

Встречаются с ним и многие другие пегматитовые минералы, в т.ч. изредка бериллиевые: берилл, даналит, гентгельвин. В пегматитах и метасоматитах щелочных гранитов с гадолинитом ассоциируют кварц, эгирин, амфиболы ряда рибекит–арфведсонит, магнетит, бритолит, астрофиллит, чевкинит. Классические районы распространения пегматитов и метасоматитов с гадолинитом-(Y) находятся в Фенноскандии: юг Швеции и Норвегии, Кейвы на Кольском полуострове. Обильны его находки и во многих других районах, где есть редкоземельные гранитные и щелочно-гранитные пегматиты. Изредка встречается гадолинит и в гранитах как акцессорный минерал (Омчикандинский массив, Якутия; Эльджуртинский массив, Сев. Кавказ). С понижением температуры, к поздним стадиям гадолинит сменяется своим маложелезистым аналогом – хинганитом.



-(Y).



Эвклаз $\text{AlBe}[\text{SiO}_4](\text{OH})$ по структуре близок к минералам группы датолита–гадолинита, но, в отличие от них, не содержит крупных катионов, а имеет вместо них октаэдрически координированный Al. Эвклаз обладает стабильным составом. Он встречается нередко, но крупных скоплений как правило не образует. Это довольно типичный поздний минерал гранитных пегматитов, грейзенов (как нормальных, так и развитых по магнезиальным или известковым породам), флюорит-мусковитовых и флюорит-хлоритовых метасоматитов, а также гидротермалитов разных типов.



Наиболее известны крупные, прекрасно образованные прозрачные бесцветные и голубые кристаллы драгоценного эвклаза из полостей гранитных пегматитов штата Минас Жерайс в Бразилии. В аналогичной обстановке он встречается в пегматитах Мадагаскара, Мозамбика, Китая. В полостях цвиттеровых образований на Изумрудных коях (Урал) эвклаз ассоциирует с берtrandитом, бавенитом, адуляром, флюоритом, апатитом и др.



На бериллиевом проявлении Радуга (В. Саян) кристаллы эвклаза находятся в полостях мусковит-флюоритовых метасоматитов с первичной бертрандитовой минерализацией.

В Санарском районе (Ю. Урал) зеленый и голубой эвклаз вместе с розовым топазом приурочен к полостям в специфических кварцевых жилах, откуда попадает в россыпи.



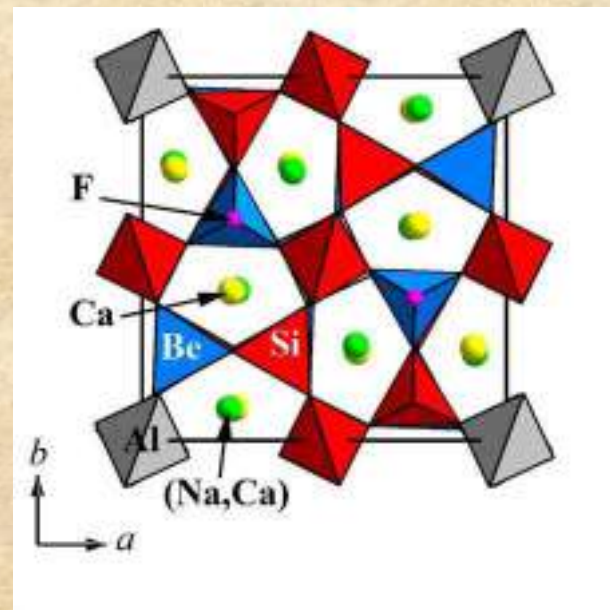
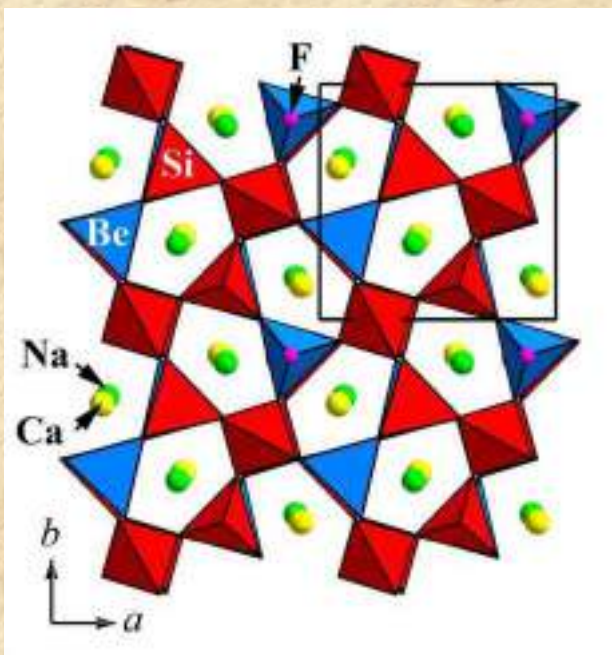
Густо-синяя разновидность эвклаза найдена в изумрудоносных гидротермалитах месторождений Колумбии.



Бавенит $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Be}_2\text{Si}_9\text{O}_{26}(\text{OH})_2$ не очень редок, но встречается как правило в небольших количествах. Это типичный гидротермальный минерал, поздний, приуроченный как правило к полостям. Он характерен как для производных гранитных комплексов (в частности, впервые описан в миароловых гранитах Бавено в Пьемонте, Италия, и нередко встречается в полостях гранитных пегматитов разных типов), так и для щелочных массивов (Лангезундфьорд, Норвегия; Сент-Илер, Канада). Наиболее же типичен этот минерал для поздних бериллиеносных ассоциаций, связанных с обогащенными кальцием образованиями – скарнами (Калисай, Киргизия), плагиоклазитами (Изумрудные копи, Урал), флюорит-берtrandит-фенакитовыми метасоматитами (Ермаковка, Бурятия). Бавенит – один из промышленных минералов комплексных бериллиевых руд некоторых типов, скарново-грейзеновых и гидротермальных.



Лейкофан (лейкофанит) $\text{NaCaBeSi}_2\text{O}_6(\text{F},\text{OH})$ – наиболее распространенный, наряду с гентгельвином, из бериллиевых минералов, связанных со щелочными комплексами. В структурном отношении он родственен членам группы мелилита, но присутствие бериллиевых тетраэдров придает структуре лейкофана, в отличие от мелилитовой, отчетливо слоистый характер: кремнекислородные диортогруппы объединяются через Ве-тетраэдры в бериллосиликатные слои, между которыми располагаются катионы Ca и Na. В позиции Ca могут входить заметные примеси Mn и REE. Интересно, что вхождение значительного количества Al и, соответственно, дополнительного Ca ($\text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{4+} + \text{Na}^+$) не «проходит безболезненно» (т.е. с сохранением структурного типа), как у мелилитов, а приводит к Al,Si-упорядочению и переходу от лейкофана к **мелинофану** (мелифаниту) $(\text{Na},\text{Ca})_4\text{Ca}_4\text{Be}_4\text{AlSi}_7\text{O}_{24}(\text{F},\text{O})_4$, обладающему уже не ромбической, а тетрагональной симметрией и диагонально развернутой по отношению к лейкофану элементарной ячейкой.



Типичен лейкофан для пегматитов, метасоматитов (включая фениты) и гидротермалитов, связанных с нефелиновыми сиенитами. Он ассоциирует с нефелином, щелочными полевыми шпатами и амфиболами, эгирином, натролитом, анальцимом, флюоритом, астрофиллитом, натриевыми цирконосиликатами и др. В этой формации лейкофан, хотя и не образует значительных скоплений, иногда встречается в виде крупных кристаллов (до 10 см и более). Он находится в Лангезундфьорде в Южной Норвегии (где был открыт), в нефелин-сиенитовых массивах Кольского полуострова (Хибины, Ловозеро), Тувы (Коргередаба, Дугду, Пичехоль, Баянкол), Гренландии (Илимаусак) и других регионов.



В крупных, промышленных скоплениях лейкофан найден в Окуневском бериллиевом месторождении (В. Саян, Тува). Здесь в контактовых метасоматитах щелочных гранитов сформировались лейкофан-флюоритовые тела. Лейкофан в виде мелких, но обильных зерен вырастает в темно-фиолетовый флюорит, ассоциируя с небольшими количествами микроклина, рибекита, волластонита, фенакита, циркона, апатита и др.

Другой тип щелочных метасоматитов с промышленно значимой лейкофановой минерализацией установлен на месторождении Диабазовое в Белоруссии. Эти метасоматиты, развитые по габбро-диабазам, имеют кварц-актинолит-альбитовый или кварц-эпидот-эденит-альбитовый состав и содержат мелкую вкрапленность лейкофана в ассоциациях с алланитом, гематитом, апатитом, флюоритом, бастнезитом, барилитом, чевкинитом и др.

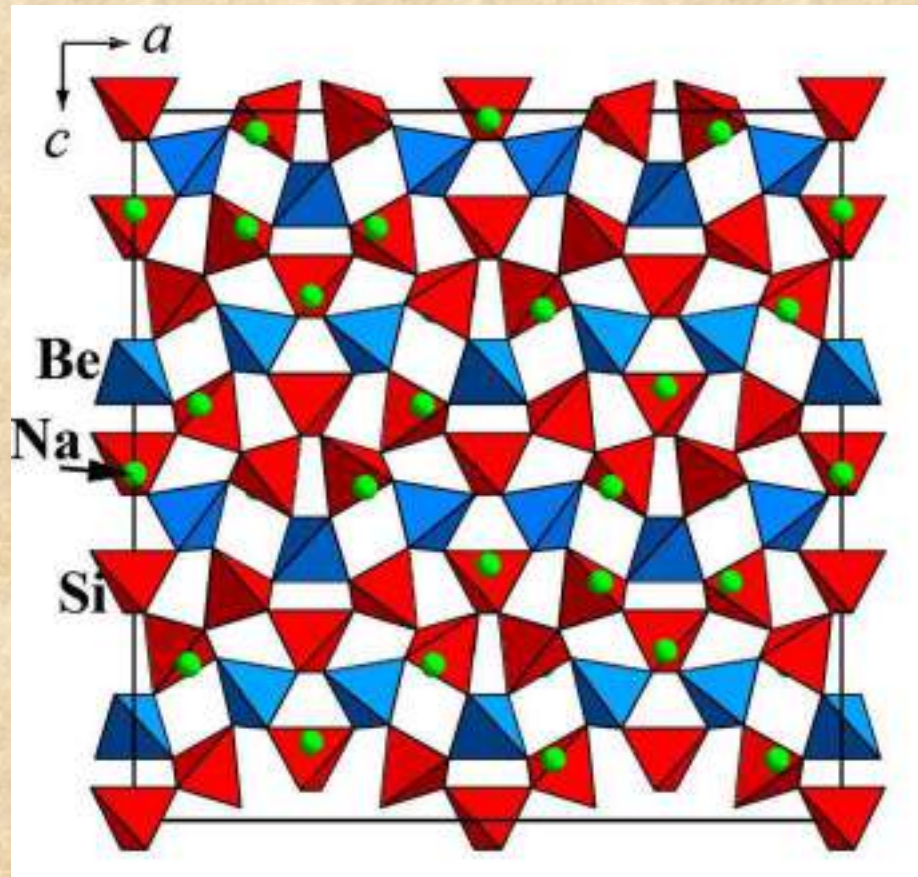
Мелинофан встречается в тех же обстановках, что и лейкофан, но существенно более редок. Тем не менее, изредка он образует заметные скопления (Лангезундфьорд в Южной Норвегии, Сахариокский массив в Кейвах на Кольском полуострове).



Очень своеобразная бериллиевая минерализация, представленная главным образом эндемичными натриевыми бериллосиликатами каркасного строения, развита в дифференциатах высокощелочных – агпаитовых пород.

Самые богатые скопления этих минералов приурочены к ультраагпаитовым пегматитам и продуктам их гидротермального изменения. В основном такая минерализация известна в четырех высокощелочных интрузивных комплексах: это Ловозеро и Хибины на Кольском полуострове, Илимаусак в Гренландии и Сент-Илер в Канаде.

В Илимауске разведано бериллиевое месторождение Тазек, где рудные тела – ультраагпаитовые пегматиты, а промышленным минералом выступает **чкаловит** $\text{Na}_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]$. Он же является главной формой нахождения бериллия в усингитовых пегматитах Ловозерского массива. Чкаловит обладает бериллосиликатным тетраэдрическим каркасом кристобалитового типа, в котором каждый третий атом Si упорядоченно замещен на Be, а в полостях размещаются атомы Na.



Чкаловит – бесцветный прозрачный минерал, образующий крупные красивые кристаллы. Он является одним из индикаторов ультраагпаитовых обстановок минералогенеза и ассоциирует с уссингитом $\text{Na}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})]$, анальцимом, натролитом, альбитом, микроклином, эгирином, виллиомитом NaF , низководными и безводными высокотемпературными содовыми минералами, ломоносавитом и др.



Чкаловит неустойчив в гидротермальных условиях при понижении щелочности и легко разлагается, становится родоначальником целой серии поздних бериллиевых минералов, большинство из которых тоже содержит натрий; иногда они дают четкие псевдоморфозы по чкаловиту.

Из них сначала отметим наиболее ранний **тугтупит** – тетрагональный бериллиевый аналог содалита с упорядоченным тетраэдрическим BeAlSi -каркасом.



Также отметим пару диморфных водных бериллосиликатов со сходными структурами – **эпидидимит** и менее распространенный **эвдидимит**, а также своеобразный бесщелочной ортосиликат бериллия **сферобертрандит**, получивший название по визуальному сходству его кристаллов с бертрандитовыми, но, как показали структурные исследования, ничего с бертрандитом общего не имеющий.



-

,

.

.

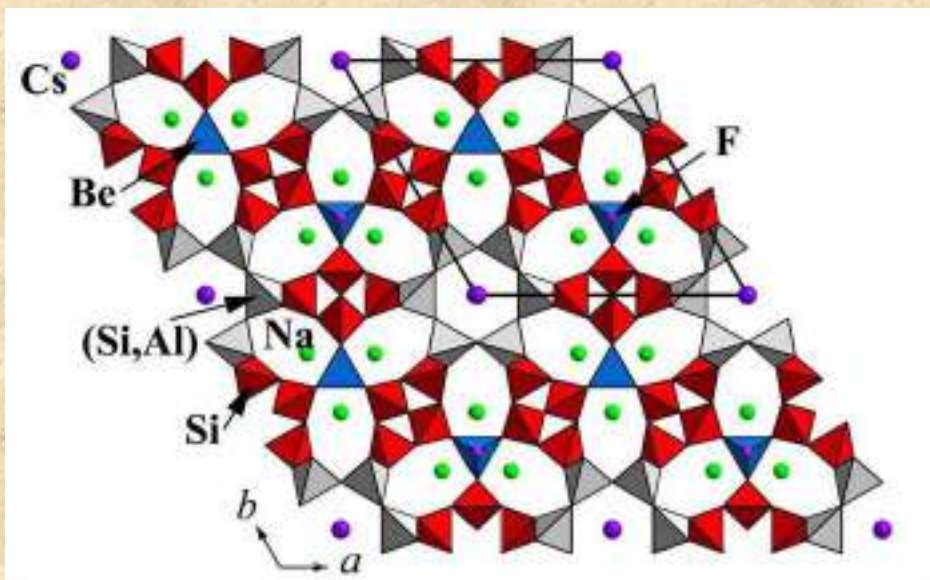
.

,

.

И, конечно, нельзя не сказать о специфическом семействе бериллосиликатных цеолитов, в чьих ажурных тетраэдрических каркасах бериллий выполняет ту же роль, что алюминий в обычных цеолитах: будучи более низковалентным, чем кремний, он делает каркас отрицательно заряженным, что дает возможность крупным катионам входить в полости. В отличие от плотных каркасов чкаловита и гельвина, каркасы BeSi-цеолитов характеризуются большими (до 180°) валентными углами $T-O-T$, что позволяет максимально увеличить объем полостей. Все бериллосиликатные цеолиты обладают уникальными структурами, не имеющими аналогов среди минералов или синтетических соединений без бериллия; их каркасы всегда BeSi-упорядочены.

Известны и цеолитоподобные бериллосиликаты с BeAlSi-каркасами – члены **группы лейфита**, обладающие очень сильным сродством к цезию и рубидию. В каркасе лейфита, образованном тетраэдрами трех типов – Si, (Si,Al) и Be – наблюдается два типа параллельных каналов: в узкие входит только Na, а в широкие, помимо него, также крупные одновалентные катионы K, Rb и Cs.



На примере эволюционных рядов бериллиевых минералов в этих системах ярко иллюстрируются закономерности связи тонких структурных характеристик с условиями образования.

В позднегидротермальных условиях чкаловит и тугтупит сменяются BeSi-цеолитами (ловдаритом, набеситом, лейфитом) только в тех случаях, когда система сохраняет высокую щелочность. Общей особенностью всех бериллиевых минералов здесь, и ранних, и поздних, является изолированность тетраэдров бериллия в BeSi-каркасе.

Противоположная эволюционная тенденция наблюдается в пегматитах с ранним чкаловитом, подвергшихся переработке низкощелочными гидротермальными растворами. Здесь со временем происходит снижение содержания Na и рост количества OH-групп в минералах при одновременной конденсации Be-тетраэдров, вызывающей «уплотнение» структур. Наиболее типичной первой стадией изменения чкаловита является замещение эпидидимитом, реже его диморфом эвдидимитом или же агрегатами обоих этих минералов. В их структуре присутствуют изолированные димеры Be_2O_6 – пары реберно-сочлененных тетраэдров.

При дальнейшем снижении щелочности на смену этим минералам приходит сферобертрандит $Be_3SiO_4(OH)_2$, в структуре которого димеры Be_2O_6 связаны одиночными тетраэдрами BeO_4 в цепочки. Такое соединение требует непременно протонирования мостика Be-O-Be для сохранения локального баланса валентностей, т.е. минерал “обречен” быть гидроксилсодержащим. Вероятно, замещение эпидидимита и эвдидимита сферобертрандитом облегчается наследованием димеров Be_2O_6 .

Таким образом, типы BeSi-мотивов закономерно реагируют как на падение температуры, так и на изменение режима щелочей. В условиях высокой щелочности на смену ранним бериллосиликатам с компактными каркасами (чкаловит, тугтупит, члены группы гельвина) при понижении температуры приходят минералы, имеющие более низкую плотность каркаса и, соответственно, более крупные полости, в которые могут входить уже не только Na, Mn, Zn, но и K, Rb, Cs, H₂O. Типичный эволюционный ряд, наблюдаемый в гидротермально переработанных альбититах горы Кванефельд в Илимауске, таков (в скобках – плотность каркаса FD): **чкаловит (23.4) → тугтупит (18.5) → набесит (16.9).**

Если развитие изначально агпаитовой пегматитовой системы на гидротермальных стадиях идет на фоне снижения щелочности, то эволюция бериллиевой минерализации осуществляется в сторону конденсации Be-тетраэдрического мотива с “уплотнением” структур. Для науяит-пегматитов Ловозера характерен такой эволюционный ряд (в скобках для чкаловита дана плотность каркаса, а для псевдокаркасных эпидидимита и сферобертрандита – эквивалентная величина: сумма атомов Be и Si на 1000 Å³): **чкаловит (23.4) → эпидидимит (25.2) → сферобертрандит (40.0).**

Закономерная связь бериллосиликатных фаз с щелочностью подтверждается данными экспериментов по гидротермальному синтезу (натриево-фторидные и натриево-хлоридные системы, 270-500°C). Так, при рН ~12 кристаллизуется только чкаловит; при рН 11.3 – чкаловит с подчиненным количеством эпидидимита; при рН 9.1-10.4 – эпидидимит (главная фаза), сферобертрандит и фенакит; при рН 8.7 – сферобертрандит с подчиненными количествами эпидидимита и фенакита, а иногда и бертрандита; при рН 4.8-8.3 вместо сферобертрандита кристаллизуется уже только бертрандит. Повышение температуры в поле рН 9.1-10.4 ведет к увеличению доли фенакита, а понижение – сферобертрандита и бертрандита (Букин, 1967, 1969). Таким образом, бесщелочной Ве-силикат сферобертрандит кристаллизуется только в условиях повышенной щелочности: рН 8.7-10.4. В то же время, химически родственный ему, но более богатый кремнеземом бертрандит $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$, содержащий не изолированные тетраэдры SiO_4 , а диортогруппы Si_2O_7 , и характеризующийся вершинным сочленением Ве-тетраэдров (через ОН-мостики), возникает при более низких значениях рН. Это подтверждается и минералогическими данными: сферобертрандит встречается в щелочных массивах, а бертрандит наиболее характерен для производных нормальных гранитов. Таким образом, реберное сочленение Ве-тетраэдров в структурах силикатов можно считать типоморфным признаком, говорящим о повышенной щелочности среды (но не об ультраагпаитовых обстановках, где реализуются лишь минералы с изолированными Ве-тетраэдрами).

Теперь несколько слов о фосфатах и боратах бериллия. Среди этих минералов нет таких, что образовывали бы масштабные скопления, но они, особенно фосфаты, достаточно разнообразны, многие из них не относятся к экстремально редким и могут рассматриваться как типоморфные для некоторых обстановок минералообразования.

Интересной особенностью бериллофосфатов является то, что некоторые из них (вейнебенеит, пахасапаит) – типичные цеолиты со всеми их свойствами, только тетраэдрический каркас имеет не $AlSi$ -, а BeP -состав. Конечно, тетраэдры Be и P строго упорядочены.

Фосфатная бериллиевая минерализация наиболее характерна для обогащенных фосфором гранитных пегматитов, преимущественно редкометального и редкометально-самоцветного типов.

На относительно ранних стадиях пегматитообразования бериллиевые фосфаты кристаллизуются редко, но подобные примеры есть. Такая минерализация развита в месторождении Виитаниеми на юге Финляндии, где в массивном редкометальном пегматите тесно ассоциируют крупные (по несколько см) сплошные выделения бесцветных гидроксилгердерита (это вообще самый распространенный в природе бериллиевый фосфат) и бериллонита, коричневого херлбатита и ярко-розового вайриненита.

Самое большое разнообразие и крупнейшие обособления бериллиевых фосфатов известны в поздних ассоциациях пегматитов штата Минас Жерайс в Бразилии. Здесь помимо широко распространенных гидроксилгердерита и бериллонита, присутствует всё разнообразие членов группы рошерита, мораэсит и многие другие минералы. Находками крупных кристаллов бериллонита знамениты редкометально-самоцветные пегматиты Пакистана. Весьма разнообразны сложные водные фосфаты бериллия в редкометально-фосфатном пегматите Тип Топ в Южной Дакоте (где они кристаллизовались в основном за счет растворяющегося раннего берилла) и некоторых пегматитах Мэна, США.



() () . , .



, .
, .
, .

, .
, .
, .

В грейзенах – высокофтористых метасоматитах – встречаются фторофосфаты бериллия. Так, в оловянных месторождениях Пыркакайского узла на Чукотке распространен гердерит с $F > OH$, а в Ауникском бериллиевом месторождении в Бурятии открыт бабеффит, получивший название по первым буквам слагающих его элементов: Ва, Ве, Ф, Р.

Наконец, фосфаты бериллия могут образовываться в гипергенных условиях. К коре выветривания бериллоносных грейзенов относят богатое проявление этих минералов в Боёвском месторождении на Среднем Урале, где в большом количестве были найдены крупные желваки мораэсита, глюцина и уралолита (два последних минерала здесь открыты), ассоциирующие с крандаллитом, глинистыми силикатами, разрушенными агрегатами мусковита, берилла, цоизита.

Среди боратов бериллия наиболее распространен **гамбергит**.

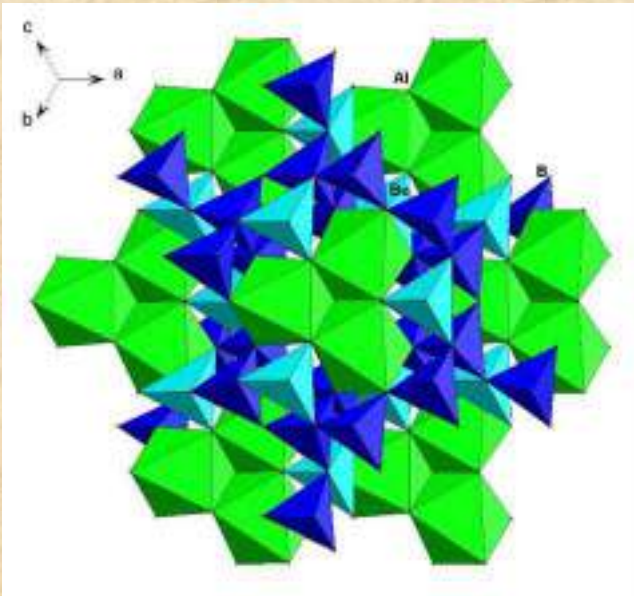
Обычно он встречается в составе поздних ассоциаций в обогащенных бором редкометально-самоцветных гранитных пегматитах, где в полостях дает иногда очень крупные (до 15-18 см) уплощенно-призматические кристаллы, как правило сложносдвойникованные, бесцветные, белые или сиреневые.

Он ассоциирует с альбитом, цветным турмалином, лепидолитом, топазом и др. Известны многие десятки его местонахождений. Значительные количества гамбергита встречены в пегматитах Восточного Памира (Таджикистан), Пакистана и Южной Калифорнии.



В России гамбергит известен в Малханском пегматитовом поле в Забайкалье и в пегматите Мокруша на Среднем Урале. Также он встречается в дифференциатах нефелиновых сиенитов (Бурпала в Прибайкалье, а особенно много его в щелочных пегматитах и гидротермалитах Лангезундфьорда в Южной Норвегии) и скарново-грейзеновых образованиях (Питкьяранта в Карелии); в объектах этих типов его сопровождает водный бериллиевый борат берборит.

Весьма специфичны бериллобораты с Al и крупными щелочными катионами (K, Cs) – члены ряда **родицит–лондонит**. Они встречаются в редкометалльно-самоцветных пегматитах, причем на Мадагаскаре – в значительных количествах, являясь в некоторых пегматитовых телах главными концентраторами цезия.



Карбонатная форма совершенно нехарактерна для бериллия в природе. Тем более неожиданной явилась находка водного NaBe-карбоната, который оказался не столь редким в поздней ассоциации крупного ультращелочного пегматита, контактирующего с мрамором в Сент-Илере, Квебек, Канада. Это **нивеоланит** $\text{NaBe}(\text{CO}_3)(\text{OH}) \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$, который является не только единственным природным карбонатом бериллия, но и своеобразным «карбонатным цеолитом»: обладая очень широкими каналами в структуре, он способен к обратимой дегидратации даже при температурах, близких к комнатной.

