Соединения бериллия в виде драгоценных камней были известны еще в древности. С давних пор люди искали и разрабатывали месторождения аквамаринов, изумрудов и бериллов. Есть свидетельства о том, что еще во времена Египетских фараонов разрабатывавлись изумрудные прииски в Аравийской пустыни.

Но только в конце 18 века химики заподозрили, что в берриллах есть какой-то новый не известный элемент. В 1798 году французский химик Воклен выделил из берилла окись "La terree du beril", отличавшуюся от окиси алюминия. Эта окись придавала солям сладкий вкус, не образовывала квасцов, растворялась в растворе карбоната аммония и не осаждалась оксалатом или тартратом калия. Металлический бериллий был впервые получен в 1828 году известным немецким ученым Велером и одновременно французким ученным Блюссеном, который получил порошок металлического бериллия востановлением хлористого бериллия металическим калием.

Промышленное получение бериллия началось только в 20-х годах нашего столетия. До сороковых годов масштабы производства и применения бериллия были не велики. Однако с открытием свойств бериллия, обусловивших его использование в атомной энергетике спрос на него сильно возрос. Что в свою очередь стало причиной широкого развития исследовательских и геолого-разведочных работ в этой области.

1. Химические и химико-физические свойства

бериллия

Бериллий (Be) - имеет атомный номер 4 и атомный вес 9.0122. Он находится во втором периоде периодической системы и возглавляет главную подгруппу 2 группы, в которую также входят магний, кальций, стронций, барий и радий. Электронная структура атома бериллия 1s 2s. На внешней оболчке он имеет два электрона, что является характерным для элементов этой группы. Электронная структура внешней оболочки иона каждого из этих элементов с зарядом +2 соответствует электронной структуре инертного газа с атомным номером на две единицы меньше номера рассматриваемого элемента. Бериллий вещество серо-стального цвета; при комнатной температуре металлический бериллий имеет плотно упакованную гексагональную решетку, подобную решетке магния.

Атомный (металлический) радиус бериллия равен 1.13 А.

Увеличение массы и заряда ядра при сохраненнии конфигурации электронных оболочек служит причиной резкого уменьшения атомного и ионного радиусов бериллия по сравнению с соседним литием. После отрыва валентных электронов атом бериллия образует ион типа благородных газов, и несет, подобно литию,всего одну электронную оболочку, но характеризуется значительно меньшими размерами и компактностью. Истинный ионный радиус бериллия - 0,34 А является наименьшим среди металлов.

Потенциалы ионизации у бериллия равны (соответсвенно для первого, второго, третьего и четвертого электронов) I1-9,28;I2-18,12; I3-153,1; I4-216,6 эВ. На кривой потенциалов ионазации бериллий занимает одно из верхних мест. Последнее соответсвует его малому радиусу и характеризует бериллий как элемент не особенно охотно отдающий свои электроны, что в первую очередь определяет степень химической активности элемента. Этот же фактор имеет решающее значение в образование того или иного типа химической связи при соединение бериллия с другими элементами. С точки зрения электроотрицательности бериллий наряду с алюминием может расматриваться как типичный переходный элемент между электроположительными атомами металлов, легко отдающих свои электроны, и типичными комплексообразователями, имеющими тенденцию к образованию ковалентной связи.

В нейтральных растворах гидроокилы бериллия дисоциируют по схеме:

2+ \_ + 2-

Be + OH = Be(OH) = H BeO = 2H + [BeO ]

2 2 2 2

В щелочных растворах, содержащих атомы щелочных элементов, осуществляется возможность возникновения более прочной ковалентной связи между анионом и атомом амфотерного элемента. Происходит образование комплекса, прочность которого в первую очередь определяется концентрацией элементов с низким значением электроотрицательности, то есть щелочей. Бериллий в этих условиях ведет себя как комплексообразователь.

В кислых растворах, характеризующихся высокой концентрацией водородного иона, элементы с низким значение электроотрицательности, подобные бериллию, могут находится в форме свободных, положительно заряженных ионов, т.е. являются катионами.

Свойства основности элемента, как известно характеризуются также велечиной ионого потенциала w/r, выражающего энергию силового поля иона. Как и следовало ожидать, маленький ион бериллия отличается большой величиной ионого потенциала, равной 5,88.

Таким образом, по характеру своих химических свойств,всецело определяемых особенностями строения электронных оболочек атома, бериллий относится к типичным амфотерным элементам.

Металлический бериллий растворяется в соляной и разбавленной азотной кислоте, а также в водных растворах гидроокисей натрия и калия с выделением водорода и образованием бериллатов c общей формулой М Ве О .

Наибольший интерес с точки зрения возможной точки зрения возможной роли в природных процессах представляют галоидные и карбонатные соединения. Фтористый и хлористый бериллий представляет собой устойчивые соединения, очень хорошо растворимые в воде. Оба они легкоплавки (температура плавления фтористого бериллия 577, хлористого бериллия 405) и относительно легко сублимируются. В то же время нейтральный карбонат бериллия почти нерастворим в воде и является весьма непрочным соединением.

В слабо щелочной и кислой среде в присутствии определенного количества электроположительных атомов щелочных металловы характерным для бериллия является образование комплексов типа:

При этом все комплексы бериллия являются малопрочными соединениями, которые могут существовать только в определенных интервалах щелочности растворов.

Таким образом на основании общего обзора химических свойств бериллия могут быть сделаны следующие предварительные выводы, характеризующие возможную роль различных соединений бериллия в геохимической истории этого элемента.

1) в условиях существенно кислой среды при низкой концентрации в растворах электроположительных атомов щелочей бериллий, вероятнее всего, может мигрировать в форме прекрасно растворимых и легко-летучих галоидных соединений -фторидов и хлоридов;

2) в слабокислой и щелочной средах в присутствии дростаточного количества электроположительных атомов щелочей миграция бериллия может осуществляться в форме разлчных комплексных бериллатов, обладающих разной устойчивостью в заваисимости от характера среды;

3) существенно щелочная среда в некоторых случаях также может способствовать миграции бериллия в форме бериллатов или карбонатбериллатов, легко распадающихся при понижении щелочности раствора;

4) миграция растворимых в воде соединений бериллия может осуществляться как в истинных, так и в надкритических растворах, поскольку соединения, растворимые в жидкой воде, легко растворяются и в надкритической фазе воды, давая ненасыщенные такими соединениями растворы;

Заканчивая характеристику отдельных свойств бериллия, без внимательного анализа которых вряд ли возжможно правильно представить его минералогию и понять особенности поведения в природных процессах, необходимо отметить, что свойства многих соединений бериллия, интересных в геохимическом отношении, изучены совершенно недостаточно.

2. Распространение и минералогия бериллия

Бериллий несмотря на малый ионный номер относится к редким элементам. Содержание его в земной коре оценивается в настящее время от 6\*10^-4 до 2\*10^-4. Такую малую распространенность Ве объясняют его способностью взаимодействовать с протонами и нейтронами высоких энергии. В пользу этого объяснения говорит тот факт, что бериллия мало в атмосфере солнца и звезд, а в межзвездном пространстве, где условия для ядерных реакции неблагоприятны его количество резко возрастает. Но наряду с процессом непрерывного распада его атомов, также в результате многочисленных ядерных реакциим идет процесс новообразования его изотопов.

- 4 -

Бериллий имеет только один устойчивый изотоп, но кроме него также известны изотопы с массой 7,8,9,10.

Изотопы бериллия Таблица 1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Изотопы | Масса | Период  полураспада |
| Ве- 7 | 7.0192 | 52.9 дня |
| Ве- 8 | 8.0078 | < 5\*10^-14 сек |
| Ве- 9 | 9.0150 | стабилен |
| Ве- 10 | 10.0168 | 2.7\*10^6 лет |

Содержание изотопов бериллия в метероритах потверждают гипотезу космической дефицитности бериллия. Но в отдельных метеоритах отмечается содержание бериллия близкое к его среднему содержанию в земной коре.

Для вывода среднего содержания бериллия в земной коре был использовано большое количество средних объединенных проб систематически отобранных по разным магматическим массивам. На основание этих данных был вычислен кларк бериллия,который оказался равен 3.5\* 10^-4.

При формирование земной коры бериллий концентрировался в остаточной магме в процессе ее затвердевания. Такое концентрирование в остаточных магматических породах имеет большое значение, поскольку благодаря ему элемент оказывается более доступным, чем можно было бы ожидать учитывая его малую распространенность в земной коре.

В природе минералы бериллия образуются в весьма различных условиях, присутствуя во всех типах минеральных месторождений, за исключением собственно магматических. При этом наибольшее число бериллиевых минералов известно в пегматитах.

В настоящее время в природе известно 40 минералов бериллия, изученных в большинстве своем совершенно недостаточно.

Подавляющее большинство бериллиевых минералов являются редкими или очень редкими и известны лишь в одном или двух месторождениях земного шара. Распределение бериллиевых минералов по классам химических соединений весьма неравномерно и определяется литофильностью его атома при полном отсутствии халькофильности. Главную роль среди минералов играют силикаты 65% от общего числа минералов, меньшее значение имеют окислы и фосфаты. Сульфиды среди минералов бериллия отсутсвуют полностью, что подчеркивает литофильность этого элемента.

- 5 -

Распределение бериллиевых минералов

по классам Таблица 2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Классы | Типичные представители | Кол-во минер | % от общ числа |
|  |  |  |  |
| Окислы | Хризоберилл | 3 | 7.5 |
| Силикаты | Гельвин, Даналит | 26 | 65.0 |
|  | Берилл, Фенакит |  |  |
|  | Гадолинит |  |  |
| Бораты | Родицит | 2 | 5.0 |
| Антимонаты | Сведенборгит | 1 | 2.5 |
| Фосфаты | Бериллонит | 7 | 17.5 |
| Карбонаты | Бериллийтенгерит | 1 | 2.5 |

3. Геохимия бериллия

В геохимических процессах бериллий ведет себя как типично литофильный элемент. По классификации Перельмана бериллий относится к слабо мигрирующим элементам.

Содержание бериллия в горных породах Таблица 2

|  |  |
| --- | --- |
| Наименование породы | Содержание Ве |
|  | 10 ^-4 |
| Ультраосновные породы | Менее 0,2 |
| Габбро-нориты | Менее 0,2 |
| Габбро | 0,3 |
| Средние породы | 0,8 - 0,9 |
| Кислые породы | 1 - 32 (ср 5) |
| Щелочные породы | 5 - 20 (ср 7) |

При рассмотрение распространения бериллия в магматических горных породах, следует отметить, что бериллий не накапливается не в ультроосновных, не в основных магмах, присутствую в них во много раз меньших количествах, чем его среднее кларк в земной коре.

Таким образом геохимическая история бериллия в земной коре всецело связана с историей образования кислых и щелочных магм, заключающих в себе более 95% атомов бериллия. При этом особенности поведениЯ бериллия в процессах кристаллизации кислых и щелочных магм определяются в первую очередь геохимической спецификой этих существенно отличных друг от друга процессов.

Ничтожное содержание бериллия в гранитном расплаве исключает возможность образование индивидуализированных бериллиевых минералов. В то же время отсутсвие в расплаве высоковалентных катионов, которые могли бы компенсировать вхождение бериллия в кристалическую решетку силикатов, затрудняет и ограничивает захват бериллия породообразующими минералами гранитов. Таким образом, ограниченное рассеяние бериллия в продуктах главной фазы кристаллизации гранитной магмы приво

- 6 -

дит к его накоплению в продуктах конечной стадии кристаллизации. Особенно резкое, скачкообразное обогащение поздних магматических продуктов бериллием, по-видимому, происходит в процессе кристализации кварца гранитов, практически не принимающего бериллия в свою решетку. С этим процессом связано появление на поздних стадиях формирования гранитнов расплавов, эманации и растворов, в различной стадии обогащенной бериллием. Дальнейшая их судьба этих образований, определяющаяся общими закономерностями становления конкретного магматического очага и геохимической спецификацией, крайне разнообразна.

Следы их деятельности мы видим в широко распространне

ных процессах мусковитизации и грейзенизации гранитов, когда в процессе изменения гранитов концентрации бериллия возрастает в два раза по сравнению с количеством в биотитовых и прочих гарнитов, не затронутых процессом мусковитизации.

Наиболее ярко эти процессы протекают в процессе образования постматических месторождений бериллия, приводящих к образованию месторождений содержащих многие тысячи тонн этого элемента. Наивысшее возможное содержаниме бериллия, присутсвующего в качестве изоморфной примеси в минералах гранитов может достигать 15-20 \*10^-4%.

Несколько повышенное рассеяние бериллия наблюдается в гранитах с повышенным содержание редких земель.

Останавливаясь на особенностях поведения бериллия в щелочгых магмах необходимо подчеркнуть следующие факторы, влияющие на судьбу бериллия в этих процессах:

1) высокий кларк редких земель

2) длительное участие высоковалентных катионов в процессах минералообразования

3) повышенная щелочность среды

Указанные факторы облегчают изоморфный захват бериллия в процессе кристализации породообразующих элементов, препятсвуя концентрации бериллия. Несмотря, на значительно более высокое содержание бериллия по сравнению со средним кларком литосферы, наиболее типичной особенностью его поведения в щелочных породах является рассеяние.

Появление концентрации бериллия в щелочных породах можно ожидать в процессе перераспределения бериллия в процессе широкомасштабной альбитизации пород, содержащих повышенное количество бериллия.

Геохимическая история бериллия в пегматитовом процессе может служить ярким примером послемагматической концентрацией рассеяного элемента.

Накапливась по мере развития пегматитового процесса после формирования зон графического и среднезернистого пегматита,и выделения крупных мономинеральных блоков микроклин-пертитов, бериллий концентрируется в остаточных обогащенных летучими порциях пегматитового расплава-раствора. Наконец в определенный момент, обычно отвечающий окончанию формирования крупных мономинеральных блоков, в условиях сильного пересыщения кремнием, накопления натрия и летучих компонентов начинается формирование главного бериллиевого минерала гранитных пегматитов - берилла, продолжающегося в стадии пневмато

- 7 -

лито-гидротермальных замещений.

В период формирования пегматитов особенности концентрации и миграции бериллия тесно связаны с поведением летучих составных частей пегматитового расплава-раствора. Подобная связь четко проявляется в образование наиболее высоких концентраций бериллиевых минералов в апикальных участках пегматитовых тел.

В обстановке относительно высокой концентрации щелочей,характерной для рассматриваемого периода формирования пегматитов, а также в присутствии галоидов и углекислоты, играющих роль активных экстракторов-минерализаторов, перенос бериллия осуществляется в форме подвижных комплексных соединений типа хлорбериллатов, фторбериллатов и карбонат бериллатов целочных металлов мигрирующих в процессе формирование пегматита в надкритических, а позднее в водных растворах в центральные части пегматитовых тел и в верхнии горизонты пегматитовой инъекции.

Таким образом, при переносе бериллия в форме мобильных комплексных галоидных или карбонатных соединений с щелочными металлами выпадения бериллия в твердую фазу в виде бериллиевых минералов можно представить как сложный процесс распада подвижных соединений бериллия и связывание его в форме трудно растворимых силикатах бериллия и алюминия. Решающее значение, по-видимому, имеет изменение режима кислотно-щелочности растворов в сторону увеличения рН, а также появления жидкой фазы Н О, легко вызывающую гидролиз таких непрочных соединений, как хлорбериллаты и др. Роль осадителя бериллия также играет фосфор, образующий с бериллием ряд устойчивых в обычных гидротермальных условиях минералов.

В скарнах высокая концентрация фтора, при сравнительно низкой концентрации щелочей приводит к переносу бериллия в виде фторидов и фторбериллатов. При этом важное значение в уменьшение миграционной способности бериллия имеет увеличение значения pH минералообразующего раствора, происходящее под влиянием связывания атомов фтора кальцием вмещающих пород.

Геохимическая история бериллия в мезо- и эпитермальном процессе изучена слабо, однако наличие концентрации бериллия, связанных со сравнительно низкотемпературными карбонатными жилами, а также присутствие бериллиеввых минералов в жилах альпийского типа говорит о достаточно широком диапазоне его миграции в гидротермальных условиях.

В жильных образованиях, формирование которых происходило в обстновке высокой концентрации карбонат иона, перенос бериллия осуществлялся в карбонатной форме.

Особенности миграции бериллия в области гипергенеза изучены еще не достаточно. При этом следует отметить тот факт,что большинство бериллиевых минералов, имеющих значительное распространение, весьма устойчиво по отношению к агентам химического выветривания. Все эти минералы в процессе выветривания содержщих их пород подвергаются в основном механическому разрушению, рассеяваясь в процессе эрозии с обломочным материалом. Незначительный удельный вес минералов бериллия препятствует образованию россыпных месторождений бериллия.

В бокситах отмечается незначительное увеличение концентрации бериллия, как этого можно было бы ожидать, учитывая сходство бериллия и алюминия.

В глинах в связи с высоким ионным потенциалом бериллия