

На правах рукописи

Гаврильчик Александра Константиновна



**РЕДКОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЦВЕТОВЫХ
РАЗНОВИДНОСТЕЙ БЕРИЛЛА КАК ИНДИКАТОР
ГЕНЕТИЧЕСКОГО ТИПА ЕГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

*Специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных
ископаемых*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук**

Санкт-Петербург – 2025

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

Научный руководитель:

доктор геолого-минералогических наук, доцент

Скублов Сергей Геннадьевич

Официальные оппоненты:

Смирнов Сергей Захарович

доктор геолого-минералогических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, заместитель директора по научной работе;

Попов Михаил Петрович

кандидат геолого-минералогических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный горный университет», кафедра минералогии, петрографии и геохимии, доцент.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана Российской академии наук, г. Москва.

Защита диссертации состоится **11 апреля 2025 г. в 13:00** на заседании диссертационного совета ГУ.3 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1171а.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 11 февраля 2025 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ГУЛЬБИН
Юрий Леонидович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Берилл – самый распространенный минерал элемента бериллия, который, наряду с берtrandитом, является одним из основных источников бериллиевого сырья. Берилл формирует богатые месторождения, в основном, связанные с гранитными пегматитами и грейзенами. Эти месторождения часто комплексные: пегматитовые – с Li, Cs, Rb, Ta, Nb, грейзеновые – с Sn, W, Mo (Пеков, 2023). Самостоятельное, или вместе с рудным бериллом, значение могут иметь месторождения и проявления ювелирных разновидностей берилла.

Диссертационное исследование направлено на выявление характера распределения редких и малых элементов, а также летучих компонентов в берилле основных цветковых разновидностей из месторождений и проявлений различных генетических типов. Особое внимание уделено исследованию ростовой зональности и секториальности берилла в отношении малых и редких элементов.

Берилл, во многом благодаря своим кристаллохимическим свойствам, характеризуется широкими вариациями содержания элементов-примесей. Большой интерес у исследователей вызывают вопросы геохимии разновидностей берилла, в том числе ювелирных. Ответы на эти вопросы могут помочь при решении задач, связанных с уточнением географической привязки его кристаллов ювелирного качества. Вышесказанное определяет высокую актуальность работы.

Степень разработанности темы исследования

Для географической привязки образцов берилла и определения генетических типов его месторождений все чаще используют комплексный подход, включающий оценку содержания элементов-примесей в берилле, изучение микровключений в нем и анализ спектроскопических характеристик минерала (см. например, Staatz et al., 1965; Типоморфизм минералов, 1989; Karampelas et al., 2019). Подавляющая часть таких исследований относится к ювелирной разновидности зеленого берилла (изумруду) и выполнена преимущественно для зарубежных ме-

сторождений (Aurisicchio et al., 2018; Giuliani et al., 2019). Продемонстрирована возможность использования геохимических особенностей берилла для разработки дискриминационных диаграмм и географической привязки образцов этого минерала (Saeseaw et al., 2019; Popov et al., 2021). При этом, авторы, публикуя геохимические данные по бериллу, даже полученные локальными методами (LA-ICP-MS), не рассматривают секториальность и зональность его кристаллов по редким элементам (Бидный и др., 2011). В то же время анализ редкоэлементной ростовой зональности берилла позволяет пролить свет на эволюцию параметров среды в ходе кристаллизации минерала (Aurisicchio et al., 2018).

Объект исследования – цветовые разновидности берилла из основных генетических типов месторождений и проявлений этого минерала.

Предмет исследования – изменение редкоэлементного состава берилла в зависимости от его цветовых характеристик и типа вмещающих пород.

Цель работы заключается в выявлении особенностей распределения редких и малых элементов в основных цветовых разновидностях берилла с учетом генетических типов месторождений и проявлений этого минерала.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Создание опорной коллекции для исследования, включающей все основные цветовые разновидности берилла из различных по генезису бериллосодержащих пород.

2. Исследование ростовой зональности и секториальности кристаллов берилла в отношении редких и малых элементов в специально ориентированных препаратах.

3. Изучение статистических распределений содержаний широкого круга редких и малых элементов в основных цветовых разновидностях берилла локальным методом SIMS с низким порогом обнаружения этих элементов.

4. Обработка полученных аналитических данных методами многомерной статистики.

5. Выявление типоморфных геохимических особенностей берилла одной цветовой разновидности из различных по генезису пород.

Научная новизна работы:

1. На основе комплексного изучения редкоэлементного состава берилла высокочувствительным локальным методом анализа (SIMS) выявлены геохимические различия основных цветковых разновидностей берилла из месторождений и проявлений различных генетических типов.

2. Впервые с помощью высокоточного метода определено содержание воды и летучих компонентов (F, Cl) в воробьевите и красном берилле. Установлено отличие по содержанию летучих компонентов воробьевита из даек незональных редкометалльных пегматитов от воробьевита из зональных редкометалльных пегматитов. Выявлена корреляция интенсивности окраски красного берилла из топазсодержащих риолитов с содержанием элементов-примесей.

3. Показано, что распределение редких и малых элементов в кристаллах берилла контролируется их зонально-секториальным строением.

Соответствие паспорту специальности:

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.6.4 Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых по пунктам 2, 8, 13.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Проведенное исследование расширяет существующие представления об особенностях геохимии берилла в зависимости от его окраски и генезиса бериллсодержащих пород. Аналитические данные, содержащиеся в диссертации, могут быть полезны при подготовке учебных курсов «Прикладная геохимия», «Лабораторные методы исследования минералов, горных пород и руд», «Основы геммологии».

Результаты и научные выводы диссертации могут использоваться для уточнения привязки коллекционных образцов берилла к бериллоносным районам и отдельным месторождениям, а также для разработки новых геохимических критериев

генезиса бериллсодержащих пород. Получен акт внедрения результатов исследования при выполнении НИР ФГБУН Института геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук от 24.04.2023 г.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования является обоснованный выбор современных методов геохимического изучения берилла.

Для исследования редкоэлементных характеристик берилла использованы образцы из учебной коллекции научно-вспомогательного фонда Горного музея; часть образцов любезно предоставлена коллегами. Всего проанализировано 108 образцов берилла (506 локальных анализов на ионном зонде), которые были разделены на семь основных цветовых разновидностей. В основу такого деления была положена окраска минерала – типоморфный признак (Фекличев, 1964), традиционно используемый как при минералого-геохимических исследованиях, так и в геммологии. Внутри групп образцы делились по принадлежности к основным генетическим типам месторождений или проявлениям берилла (пегматитам, гидротермально-плутоногенным и грейzenам, гидротермально-вулканогенным). Для зеленого берилла (изумруда различной степени насыщенности цвета и прозрачности) было выполнено 210 анализов в 37 образцах. Красный берилл, являющийся крайне редкой разновидностью берилла, был проанализирован в одном образце (7 анализов). Состав воробьевита (морганита) исследовался в 14 образцах (54 анализа). Коллекция желтого берилла (гелиодора) была менее представительной и включала три образца (28 анализов). Берилл различных оттенков голубого (аквамарин) и синего (максис-берилл) цвета был изучен в 25 образцах (130 анализов). 13 образцов белого берилла были проанализированы в 48 точках. Коллекция прозрачного бесцветного берилла (гошенита) состояла из 13 образцов (29 анализов). Для ряда кристаллов ростовая зональность и секториальность в отношении редких элементов была исследована профилированием в специально ориентированных сечениях.

Содержание редких и малых элементов в берилле, включая воду и летучие элементы, определялось на ионном зонде

Самеса IMS-4f методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) в Ярославском филиале Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН по методикам, приведенным в работах (Гаврильчик и др., 2021; Скублов и др., 2022). Анализы производились в две сессии с использованием различных протоколов при определении летучих (Cl, F, H) и легких (B, Li) элементов и основного набора примесей (Na, Mg, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Rb, Cs, Sr). При необходимости верификации мелких фрагментов кристаллов использовался метод рамановской спектроскопии.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Геохимическая неоднородность кристаллов зеленого берилла и аквамарина в результате проявленной секториальности выражается в преимущественном накоплении Li и Cl в пирамидах роста граней пинакоида $\{0001\}$, Fe, Ga и Cs – в пирамидах роста граней призмы $\{10\bar{1}0\}$.

2. Аквамарин из пегматитов отличается от аквамарина из оловоносных грейзенов повышенным содержанием Mg, Ti, Mn, V, Cr, Li, Na, K, Rb, Cl, H₂O и пониженным содержанием F.

3. Воробьевит из даек незональных пегматитов отличается от воробьевита из зональных пегматитов пониженным содержанием Cs, Li, Rb, Cl и повышенным – воды, что связано с меньшей степенью обогащения расплава несовместимыми элементами.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена представительностью минералогического материала и использованием аналитических данных, полученных в аккредитованных лабораториях.

Апробация результатов. Основные положения и результаты работы докладывались на российских и международных конференциях и семинарах, в том числе: Geological International Student Summit (Санкт-Петербург, СПбГУ, 2021, 2022, 2023); XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (Москва, МГУ, 2021); «Современные проблемы геохимии – 2021» (Иркутск, ИГХ СО РАН, 2021).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования, в анализе научной литературы по теме работы, отборе большей части образцов из музейных коллекций, получении и обработке аналитических данных, интерпретации результатов.

Публикации по работе. Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 8 печатных работах, в том числе в 1 статье - в издании из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 3 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка, содержит 229 страниц машинописного текста, 82 рисунка, 8 таблиц, список литературы из 230 наименований и 15 приложений.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю проф. С.Г. Скублову за всестороннюю поддержку и помощь при написании работы. За предоставление материалов из учебной коллекции научно-вспомогательного фонда Горного музея и содействие проведению исследования автор благодарит директора музея М.Ю. Шабалова. Автор также признателен Е.Л. Котовой и всему коллективу Горного музея за постоянную поддержку. Автор искренне благодарен А.В. Березину (ИГГД РАН), помогавшему на всех этапах выполнения работы; М.А. Иванову (Санкт-Петербургский горный университет), Ю.Д. Гриценко (Минмузей РАН), М.П. Попову (УГГУ), Е.Н. Терехову (ГИН РАН) и И.А. Абдрахманову (ВНИИОкеангеология) за предоставленные образцы берилла для исследования. Автор благодарит С.Г. Симакину и Е.В. Потапову (ЯФ ФТИАН) за аналитические работы на ионном зонде, Е.А. Васильева (Санкт-Петербургский горный университет) – за помощь при исследовании на рамановском спектрометре, и М.В. Никитину (СПбГУ), выполнившую пробоподготовку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна, изложены основные защищаемые положения.

В **первой** главе охарактеризовано состояние проблемы – общая характеристика берилла и его основных цветовых разновидностей.

Во **второй** главе представлена общая информация о классификации месторождений и проявлений берилла.

В **третьей** главе описаны использованные в работе аналитические методы.

В **четвертой**, основной, главе приведена характеристика ростовой зональности и рассмотрены особенности редкоземельного состава берилла на основе данных автора.

В **заключении** приведены основные выводы по результатам исследования.

Краткая характеристика структуры и состава берилла

Берилл имеет идеальную формулу $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Его кристаллическая структура состоит из тетраэдров SiO_4 , которые образуют кольца Si_6O_{18} , лежащие в плоскости $\{0001\}$. Эти кольца соединены в единую каркасную постройку тетраэдрами BeO_4 и октаэдрами AlO_6 на уровнях $1/4$ и $3/4$ вдоль оси шестого порядка c . Кольца образуют каналы, параллельные оси c . В идеальном берилле позиции в каналах вакантны, но они могут быть заняты катионами щелочных металлов (как правило, Na, Cs и K) и молекулами воды. Катионы могут входить в октаэдрическую позицию Al (к.ч. 6) или тетраэдрическую позицию Be (к.ч. 4), а также в позиции $2a$ и $2b$ в каналах. Состав природного берилла существенно отклоняется от идеальной формулы по причине изоморфных замещений. Могут реализовываться два типа гетеровалентного парного изоморфизма: замещение двухвалентным катионом (M^{2+}) алюминия («октаэдрическое») и замещение одновалентным катионом (Li^+) бериллия («тетраэдрическое») (Aurisicchio et al., 1988). Обычно октаэдрическое замещение реализуется для Mg^{2+} и Fe^{2+} , допускается вхождение в октаэдрическую позицию ионов Ca^{2+} (Černý, 2002). Оба типа замещения

требуют вхождения катиона Na^+ в структурные каналы для баланса зарядов, при этом количество Na в каналах лимитируется количеством молекул воды (Пеков, 2023). В и Р замещают Si (Černý, Hawthorne, 1976). До сих пор для структуры берилла не существует совершенной модели изоморфизма (Henry, 2022).

Окраска берилла в основном обусловлена вхождением двухвалентных (Fe^{2+}) и трехвалентных (Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+}) катионов в позицию А1 (Henry, 2022). Fe^{2+} отвечает за неяркий синий/голубой цвет. Fe^{3+} обуславливает золотисто-желтую окраску. Когда Fe^{2+} и Fe^{3+} присутствуют вместе, цвет становится интенсивно-синим. Зеленый цвет для Fe-содержащего берилла получается в результате смешения синего и желтого оттенков. Зеленый цвет изумруда обусловлен вхождением ионов Cr^{3+} и/или V^{3+} . Содержащий Mn берилл имеет окраску от розовой (Mn^{2+}) до красной (Mn^{3+}).

Основные результаты диссертации отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Геохимическая неоднородность кристаллов зеленого берилла и аквамарина в результате проявленной секториальности выражается в преимущественном накоплении Li и Cl в пирамидах роста граней пинакоида $\{0001\}$, Fe, Ga и Cs – в пирамидах роста граней призмы $\{10\ 1\ 0\}$.

К настоящему времени накоплен огромный материал по закономерностям распределения редких и редкоземельных элементов в пирамидах нарастания граней разных простых форм кристаллов минералов (Rakovan et al., 2008; Stowell et al., 2011; Sturm, 2012; Levashova et al., 2020; и др.). Установлено, что минералы в процессе роста приобретают зонально-секториальное строение, сформулированы законы ростовой анатомии кристаллов (Григорьев, 1971). Берилл, как правило, демонстрирует призматический габитус (Giuliani et al., 2019; рисунок 1а). Весь объем кристалла в идеальном случае можно сопоставить с ростовой «воронкой», когда сектор роста пинакоида находится в центральной части сечения, перпендикулярного оси удлинения призмы, а сектор роста призмы окаймляет сектор роста пинакоида в этом же сечении.

Известно считанное количество работ, в которых рассматривались особенности состава берилла с проявленной секториальностью. В работе (Scandale, Lucchesi, 2000) было отмечено, что граница между секторами роста разных простых форм берилла фиксируется резким изменением содержаний Na и Mg (которые, особенно в случае магния, резко уменьшаются в секторе роста призмы). Несмотря на часто фиксируемую секториальность кристаллов берилла (Lum et al., 2016), поведение редких элементов в секторах роста различных простых форм практически не исследовалось.

В настоящей работе для 7-ми кристаллов изумруда и аквамарина был проведен анализ распределения редких и малых элементов в секторах роста призмы $\{10\bar{1}0\}$ и пинакоида $\{0001\}$. Изучались поперечные сечения призматических кристаллов. В 6-ти кристаллах они проходили через центр индивидов. Из одного кристалла аквамарина (обр. SG) были выпилены три пластинки, перпендикулярные удлинению кристалла: из основания (сечение SG-1), середины (сечение SG-2) и головки кристалла (сечение SG-3). Расположение точек анализа на профилях задавалось таким образом, чтобы захватить секторы роста простых форм кристалла – призмы $\{10\bar{1}0\}$ и пинакоида $\{0001\}$. Примеры профилей показаны на рисунке 1б-д (обр. SG, 24, 25 и 303).

Ряд элементов (например, Ni, Ti, Co) демонстрирует значительное изменение уровня содержаний в пределах сечения и характеризуется равномерным распределением. Поведение других элементов (Mn, K, F, B и H₂O) незакономерно. Профили Fe, Sc, Cs, Na в центральной или краевой частях отличаются «скачкообразным» изменением уровня содержаний. При этом, центральную часть можно рассматривать как сектор роста простой формы пинакоида $\{0001\}$, а краевую часть – как сектор роста призмы $\{10\bar{1}0\}$. Как правило, выделенная на основании геохимических характеристик граница между секторами коррелируется либо с изменением оптических характеристик кристалла (интенсивность окраски, прозрачность и др.), либо с наличием и/или количеством включений (газово-жидких

и других минеральных фаз). Часть элементов – Na, Mg, Sc, Rb, и Ca – для которых зафиксировано резкое увеличение уровня содержания, характеризуется накоплением выделенных элементов как в секторе роста призмы $\{10\bar{1}0\}$, так и в секторе роста пинакоида $\{0001\}$. Для Fe, Ga, Cs, Li и Cl характерно стабильное поведение в разных частях профиля. Установлено, что в секторе роста призмы $\{10\bar{1}0\}$ в изученных сечениях происходит накопление Fe, Ga и Cs (черные точки на рисунке 1e), а в секторе роста пинакоида $\{0001\}$ стабильно увеличивается содержание Li и Cl (красные точки на рисунке 1e).

Увеличение содержания Ga в секторе роста призмы, предположительно связано с изовалентным замещением Al^{3+} в октаэдрической позиции на ионы Ga^{3+} по простой схеме $VIAl^{3+} \leftrightarrow VI M^{3+}$ (Henry, 2022). Одновременное накопление Fe и Cs в этом секторе частично может быть обусловлено замещением Al^{3+} на Fe^{2+} в октаэдрической позиции, с последующей компенсацией баланса зарядов за счет заполнения Cs^+ вакантных позиций в каналах структуры берилла по схеме $VIAl^{3+} + C\Box \leftrightarrow VI M^{2+} + C Cs^+$. Накопление Li в секторе роста пинакоида, возможно, вызвано вхождением Li^+ в тетраэдрическую позицию на место Be^{2+} (Aurisicchio et al., 1988), либо с вхождением Li^+ в структурные каналы на вакантные позиции (Staatz et al., 1965; Andersson, 2006). Форма и место нахождения Cl в структуре берилла – дискуссионный вопрос, предположительно, накопление Cl в секторе роста пинакоида связано с вхождением хлора в структурные каналы берилла в виде молекул HCl (Mascovtsev, Solntsev, 2002).

Возможной причиной избирательного обогащения секторов роста призмы и пинакоида перечисленными элементами является различный механизм роста граней $\{10\bar{1}0\}$ и $\{0001\}$ – послойный, с участием винтовых дислокаций и других механизмов (Sunagawa, Urano, 1999).

2. Аквамарин из пегматитов отличается от аквамарина из оловоносных грейзенов повышенным содержанием Mg, Ti, Mn, V, Cr, Li, Na, K, Rb, Cl, H₂O и пониженным содержанием F.

В обзорных работах, посвященных типоморфным особенностям берилла из различных по генезису пород, месторождений и проявлений (Косалс, Рылов, 1977; Куприянова, 1989, и др.), недостаточно учитывается окраска этого минерала, также выступающая типоморфным признаком (Фекличев, 1964). В этой связи представляет интерес сравнение геохимических особенностей одной цветовой разновидности берилла из разных минералого-петрографических формаций. Примером может служить сопоставление редкоэлементного состава аквамарина из миароловых и редкометалльных пегматитов различных регионов (16 образцов, 33 анализа) и из Sn-W грейзенов месторождения Шерловая Гора, Забайкалье, (4 образца, 56 анализов). Выбранные генетические типы месторождений берилла относятся к главным промышленным типам оруденения для Be.

Установлены значимые отличия содержаний ряда элементов в аквамарине из пегматитов и Sn-W грейзенов (рисунок 2а). В то же время значимых отличий в редкоэлементном составе аквамарина из редкометалльных пегматитов и из миароловых пегматитов не наблюдается.

Достаточно контрастно подобные отличия проявлены для крупноионных литофильных элементов. Содержание Na в берилле из пегматитов составляет в среднем 3084 ppm (при вариациях от 1084 до 6017 ppm), берилле из Sn-W грейзенов – 657 ppm (378-2062 ppm). Содержание Li – 438 ppm (46.7-1977 ppm) и 84.1 ppm (32.8-554 ppm). На диаграмме соотношения содержания Na-Li (рисунок 2б) фигуративные точки для двух групп образцов аквамарина почти не перекрываются, но образуют единый тренд с положительной корреляцией между содержаниями элементов.

Содержание K в берилле из пегматитов и Sn-W грейзенов находится на близком к Li уровне – 331 ppm (61.9-1609 ppm) и 125 ppm (52.8-338 ppm) соответственно. Уровень содержания Rb заметно ниже – 52.0 ppm (3.62-149 ppm) для пегматитов и 6.67 ppm (0.97-18.9 ppm) для Sn-W грейзенов. По содержанию Cs статистически значимых отличий не наблюдается.

Аквамарин из пегматитов содержит существенно большее количество Mg (в среднем 1085 ppm, при вариациях от 23.7 до

3788 ppm), чем аквамарин из Sn-W грейзенов (в среднем 33.8 ppm, от 10.6 до 88.2 ppm). На диаграмме рассеяния Mg-Mn (рисунок 2б) составы аквамарина из Sn-W грейзенов образуют компактное поле, тогда как составы аквамарина из пегматитов распадаются на несколько кластеров, демонстрируя отрицательную корреляцию между содержаниями Mg и Mn. Содержание Mn относительно слабо варьирует в рассматриваемых группах: в берилле из пегматитов среднее содержание составляет 111 ppm (67.1-267 ppm), в берилле из Sn-W грейзенов – 75.9 ppm (66.4-91.6 ppm).

Содержания Ti, V и Cr в рассматриваемых группах находятся в среднем на уровне первых ppm. При этом для аквамарина из Sn-W грейзенов характерен узкий диапазон содержаний этих элементов, практически не перекрывающийся с более широким диапазоном для аквамарина из пегматитов.

Значимые отличия наблюдаются и по содержанию в аквамарине летучих компонентов. На диаграмме рассеяния H₂O-Cl (рисунок 2б) фигуративные точки аквамарина из Sn-W грейзенов компактно расположены в нижней левой области графика со средним содержанием воды 12738 ppm (8266-21093 ppm) и Cl 184 ppm (63.6-1133 ppm). Составы аквамарина из пегматитов содержат большее количество этих компонентов – воды в среднем 26222 ppm (15882-50028 ppm), Cl – 875 ppm (50.1-3691 ppm); между двумя компонентами наблюдается положительная корреляция. Также аквамарин из Sn-W грейзенов отличается повышенным содержанием F – в среднем 48.2 ppm (3.84-165 ppm). В аквамарине из пегматитов содержание F ниже – 10.8 ppm (0.59-29.2 ppm).

Фтор является единственным примесным элементом, которым аквамарин из Sn-W грейзенов обогащен по сравнению с аквамарином из пегматитов. Эта особенность объясняется повышенной активностью фтора во флюиде при образовании грейзенов (Markl, Schumacher, 1996; Wang et al., 2021).

3. Воробьевит из даек незональных пегматитов отличается от воробьевита из зональных пегматитов пониженным содержанием Cs, Li, Rb, Cl и повышенным – воды, что

связано с меньшей степенью обогащения расплава несовместимыми элементами.

С целью установления особенностей состава воробьевита из различных типов месторождений, была рассмотрена выборка, состоящая из 42 анализов (14 образцов из редкометалльных пегматитов различных регионов России и Мира). Отличительной особенностью состава воробьевита является повышенное содержание элементов группы LILE (Пеков, 2023). Содержание Cs в них превышает этот показатель для других разновидностей берилла более чем в 20 раз, содержание Li – более чем в 15 раз. Также воробьевит выделяется повышенным содержанием Na и Rb. В воробьевите в целом зафиксировано максимальное содержание летучих компонентов – воды и хлора (рисунок 3а). Содержание переходных металлов в нем на уровне других разновидностей берилла, Fe и Mg – заметно более низкое (Скублов и др., 2022).

По соотношению Li и Cs исследованные образцы воробьевита отличаются, в первую очередь, по уровню содержания Cs (рисунок 3б, в). Установлено, что по внутреннему строению редкометалльные Na-Li пегматиты делятся на две группы: альбит-сподуменовые незональные пегматиты, слагающие протяжённые крутые дайки и комплексные редкометалльные пегматиты с внутренней зональностью (Бескин, Марин, 2019). Воробьевит из незональных пегматитов с содержанием Cs, не превышающим 8400 ppm (в среднем 4171 ppm), представлен образцами из Шонгуйского месторождения (Кольский п-ов), из редкометалльных пегматитов Завитинского месторождения (Восточное Забайкалье) и месторождения Хаапалуома, Финляндия (всего 8 образцов, 24 анализа). «Материнские» граниты для таких пегматитов, как правило, не обнаруживаются (Бескин, Марин, 2019). Содержание Li в воробьевите для этой группы варьирует от 2184 до 5661 ppm при среднем значении 4086 ppm.

Воробьевит из редкометалльных зональных пегматитов, отличается повышенным содержанием Cs (24139 ppm), которое превышает известный порог в 19000 ppm для Cs-берилла (Lauri et al., 2003). Содержание Li в воробьевите этой группы выше, чем в воробьевите первой группы (от 2949 до 10154 ppm при

среднем значении 5981 ppm). Из известных объектов, помимо прочих, в данную группу попадает берилл из редкометалльных пегматитовых месторождений Элизабет Р, Калифорния; Калбинского хребта, В. Казахстан; Шук-Бюль и Кара-Адыр, Сангилен, Тува. Эти объекты относятся к группе комплексных зональных пегматитов с «главной минерализацией» (крупных кристаллов сподумена и других Li-минералов, берилла, касситерита, танталатов) в центральных частях тел (Бескин, Марин, 2019). Помимо Li и Cs, образцы воробьевита двух сравниваемых групп также отличаются по содержанию Rb, Cl и воды (рисунок 3б, в). В воробьевите из альбит-сподуменовых пегматитов с относительно пониженным содержанием Li и Cs содержание Rb варьирует от 94.3 до 192 ppm (в среднем 152 ppm), Cl – от 5839 до 12775 ppm (в среднем 7842 ppm), воды – от 29260 до 45673 ppm (в среднем 36815 ppm). В воробьевите из зональных пегматитов содержание Rb и Cl существенно выше (Rb – от 34.4 до 1043 ppm, в среднем 361 ppm; Cl – от 5381 до 14437 ppm, в среднем 11573 ppm); воды, напротив, ниже (от 20881 до 53246 ppm при среднем значении 30725 ppm). Повышенное содержание Cs, Li, Rb и Cl, установленное для воробьевита из зональных пегматитов, связано с большей степенью обогащения расплава несовместимыми элементами на поздних этапах эволюции пегматитовой системы.

Геохимические особенности красного берилла

При вхождении в структуру берилла Mn^{3+} цвет берилла становится красным. Такая разновидность называется красный берилл или биксбит, который встречается в пустотах топазовых риолитов и добывается только в единственном месторождении в горах Wah-Wah, в штате Юта, США. Число публикаций, посвященных геохимии красного берилла, крайне ограничено (Shigley, Foord, 1984; Gatta et al., 2022).

Для изучения особенностей состава красного берилла было выполнено 7 анализов в участках, отличающихся по интенсивности красной окраски в пределах одного кристалла (рисунок 4а, таблица 1). Для изученного красного берилла зафиксированы максимальные, относительно других разновидностей, средние содержания ряда элементов (ppm: Mn 2861, Fe 11569,

Ti 2144, Ni 45.8, Sc 43.3). Примечательно, что в красном берилле содержание перечисленных элементов (за исключением Sc) в разы больше, чем в других группах. Особенно заметно превышение по содержанию Ti, более чем в 200 раз (рисунок 4б). Также в красном берилле происходит накопление ряда литофильных элементов – Cs (2613 ppm), Rb (433 ppm), K (1231 ppm). Содержание B в нем по не очень высокое (6.44 ppm), однако, в других разновидностях берилла среднее содержание бора не превышает 1 ppm. Ранее было установлено, что вмещающие красный берилл риолиты обогащены фтором, а также содержат заметное количество Li, Rb, Cs, U, Th и Be (Christiansen et al., 1997, и др.). Соответственно, красный берилл отличается повышенным содержанием литофильных элементов Cs, Rb и K. Повышенное содержание элементов группы железа (Fe, Mn, Ni, Sc) в красном берилле, скорее всего, также связано с составом риолитовой (онгонитовой) магмы. Содержание Na в красном берилле невысокое (791 ppm). Отмеченные особенности состава красного берилла были практически одновременно описаны в публикациях автора и других исследователей (Гаврильчик, Скублов, 2022; Скублов и др., 2022; Henry et al., 2022; Gatta et al., 2022).

Геохимической особенностью красного берилла является аномально низкое содержание воды (109 ppm), отличающееся в сотни раз от других групп (рисунок 4б). Условно красный берилл можно считать безводным минералом, что обусловлено условиями его пневматолитового образования в приповерхностных условиях при относительно высокой температуре (до 600°C, Shigley et al., 2003; Christiansen et al., 1997). Дополнительным фактором, возможно, выступала повышенная активность фтора в системе. На это, в частности, указывает необычно высокое содержание фтора (20.37 мас.%) и низкое содержание воды (0.19 мас.%) в топазе, ассоциирующем с бериллом (Wood, Nassau, 1968). Но главной причиной выступает низкое (близкое к атмосферному) давление, не способствовавшее вхождению молекул воды в структурные каналы красного берилла (Wood, Nassau, 1968; Fridrichová et al., 2018).

Для изучения зональности кристалла красного берилла была изучена зависимость состава от интенсивности окраски, которая снижается от центра к краю кристалла с изменением цвета от красно-малинового до бледно-красного оттенка (рисунок 4а). В светло-красной зоне содержание Fe и Mn несколько увеличивается по сравнению с яркоокрашенной красно-малиновой центральной зоной, но затем в бледно-красной краевой зоне уменьшается. Для Fe эти вариации не так существенны (в среднем по зонам 10590-11651-9925 ppm), как для Mn (2463-3216-2405 ppm). Возможно, подобные вариации отражают синхронную с ростом берилла кристаллизацию других минералов, концентрирующих эти элементы. Известно, что красно-малиновая окраска берилла из топазовых риолитов объясняется примесью Mn^{3+} , замещающего Al в октаэдрической позиции (Platonov et al., 1989). Однако, в изученном кристалле содержание Mn в яркой красно-малиновой зоне и в бледно-красной идентично (в среднем 2464 и 2405 ppm, соответственно). Для объяснения этой закономерности можно предположить, что на завершающем этапе кристаллизации красного берилла снижалась фуигитивность кислорода, что привело к частичному восстановлению Mn^{3+} до Mn^{2+} и потере насыщенности цвета. Другая закономерность состоит в том, что по мере снижения интенсивности красно-малиновой окраски закономерно уменьшаются содержания K, Na, Ca, Mg, вода, Cl и F. При этом содержание воды и галогенов (Cl, F) резко уменьшается уже в светло-красной промежуточной зоне, по сравнению с центральной яркой красно-малиновой. Такое поведение летучих компонентов можно связать с падением давления газовой фазы в ходе роста берилла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа представляет собой законченное исследование, в рамках которого проведено комплексное изучение редкоэлементного состава берилла, в результате которого выявлены геохимические различия основных цветовых разновидностей берилла из месторождений и проявлений различных генетических типов.

Впервые с помощью высокоточного метода определено содержание воды и летучих компонентов (F, Cl) в воробьевите

и красном берилле. Воробьевит из даек незональных пегматитов отличается от воробьевита из зональных пегматитов с «главной минерализацией» в центральных частях тел пониженным содержанием Cs, Li, Rb, Cl и повышенным – воды, что связано с меньшей степенью обогащения расплава несовместимыми элементами. Выявлена корреляция интенсивности окраски красного берилла из топазсодержащих риолитов с содержанием элементов-примесей.

Показано, что распределение редких и малых элементов в кристаллах берилла контролируется их зонально-секториальным строением. Для аквамарина и зеленого берилла впервые доказан различный характер накопления ряда редких и малых элементов в зависимости от секториальности. Неоднородность берилла проявлена в накоплении Fe, Ga и Cs в секторе роста призмы $\{10\bar{1}0\}$, при этом в секторе роста пинакоида $\{0001\}$ увеличивается содержание Li и Cl. Установлено, что синий берилл отличается от аквамарина повышенным содержанием Na, Li, Cl и Fe. Аквамарин из пегматитов отличается от аквамарина из грейзенов повышенным содержанием Mg, V, Cr, Li, Na, K, Rb, Cl и воды и пониженным – F. Непрозрачный аквамарин из грейзенов отличается от прозрачного повышенным содержанием Li, Na, K, Mg, B, Cl, F и воды.

В результате выполненной работы показана возможность применения локального прецизионного геохимического метода SIMS для установления типоморфных особенностей редкоэлементного состава разновидностей берилла из различных генетических типов месторождений и проявлений.

Перспективным направлением дальнейших исследований типоморфных характеристик берилла может быть пополнение геохимического банка данных для берилла из месторождений и проявлений России и других стран мира информацией по их спектроскопическим характеристикам, полученных современными аналитическими методами (ИК-спектроскопия, мессбауэровская и рамановская спектроскопия).

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. **Гаврильчик, А. К.** Особенности редкоэлементного состава берилла из Уральских Изумрудных копей / А. К. Гаврильчик, С. Г. Скублов, Е. Л. Котова // Минералогия. – 2021. – Т. 7. – № 3. – С. 32-48.

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus:

2. **Гаврильчик, А. К.** Редкоэлементный состав берилла из месторождения Шерловая Гора, Юго-Восточное Забайкалье / А. К. Гаврильчик, С. Г. Скублов, Е. Л. Котова // Записки Российского минералогического общества. – 2021. – Т. 150. – № 2. – С. 69-82.

3. Gawad, A. E. A. Trace element geochemistry and genesis of beryl from Wadi Nugrus, South Eastern Desert, Egypt / A. E. A. Gawad, A. Ene, S. G. Skublov, **A. K. Gavrilchik** et al. // Minerals. – 2022. – V. 12. – N 2. – 206.

4. Скублов, С. Г. Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (РСА) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE) / С. Г. Скублов, **А. К. Гаврильчик**, А. В. Березин // Записки Горного института. – 2022. – Т. 255. – С. 455-469.

Публикации в прочих изданиях:

5. **Гаврильчик, А. К.** Редкоэлементный состав берилла из месторождения Адун-чилон, юго-восточное Забайкалье // Материалы Всероссийской молодежной конференции «Современные Проблемы Геохимии – 2021», Иркутск, 14-17 сентября 2021 года. – Иркутск: Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. – 2021. – С. 7-9.

6. **Гаврильчик, А. К.** Особенности распределения редких элементов для берилла из месторождения Шерловая гора, юго-восточное Забайкалье. / А. К. Гаврильчик, С. Г. Скублов, Е. Л. Котова // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021». – Москва: МГУ, [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс – 2021. – С.1-3.

7. **Гаврильчик, А. К.** Особенности редкоэлементного состава красного берилла, штат Юта, США / А. К. Гаврильчик, С. Г. Скублов // Геологический Международный Студенческий Саммит. – СПб.: Первый ИПХ. – 2022. – С. 217-222.

8. **Гаврильчик, А.К.** Геохимическая зональность берилла из месторождения Изумрудные копи, средний Урал / А.К. Гаврильчик, С.Г. Скублов, Е.Л. Котова // Сборник тезисов докладов Геологического Международного Студенческого Саммита. – СПб.: изд-во ВВМ. – 2021. – С. 72-76.

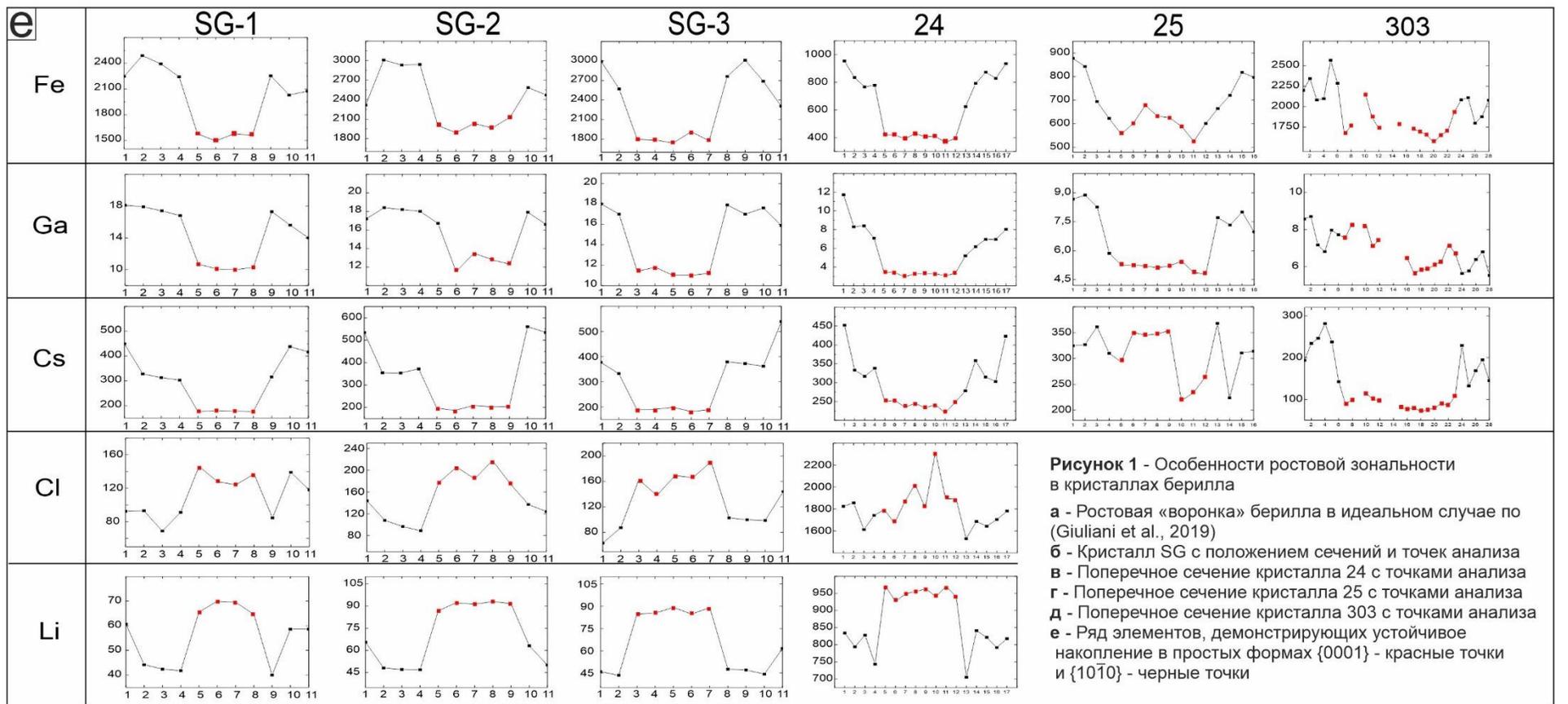
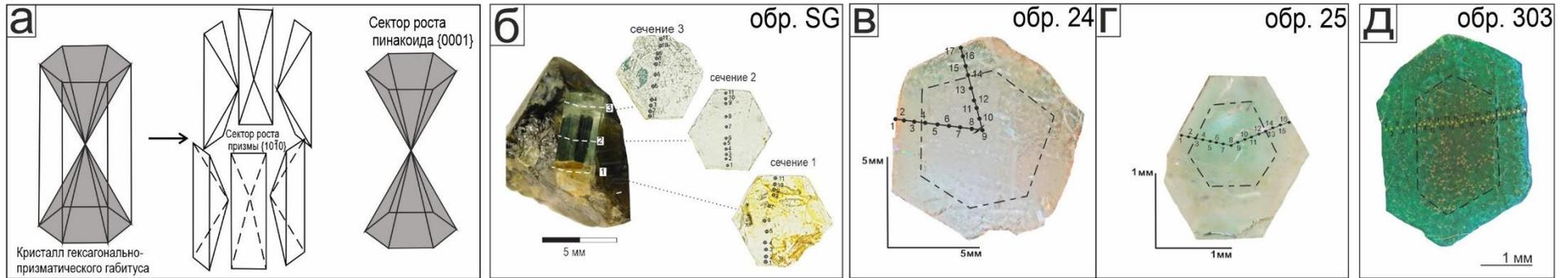
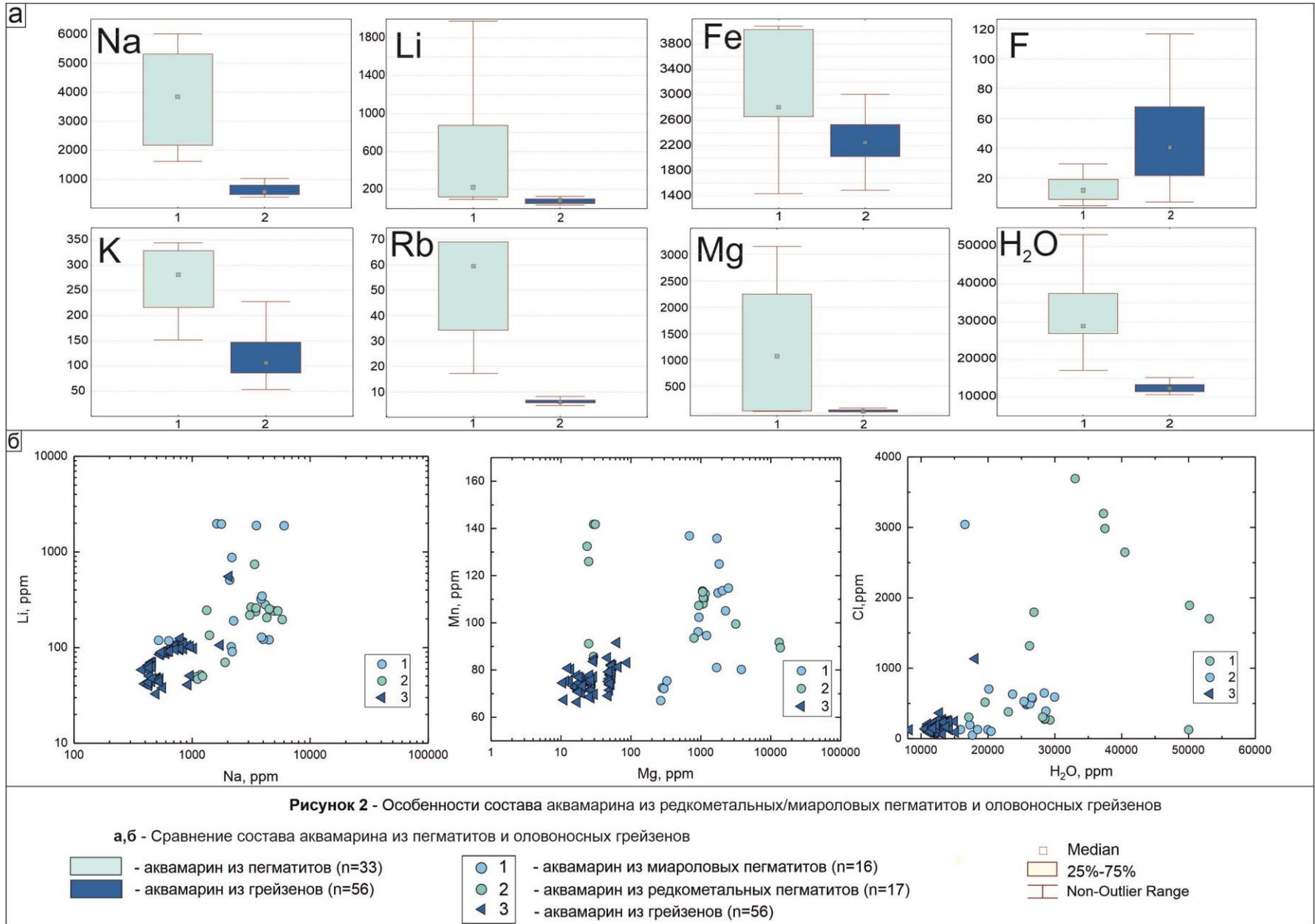


Рисунок 1 - Особенности ростовой зональности в кристаллах берилла
а - Ростовая «воронка» берилла в идеальном случае по (Giuliani et al., 2019)
б - Кристалл SG с положением сечений и точек анализа
в - Поперечное сечение кристалла 24 с точками анализа
г - Поперечное сечение кристалла 25 с точками анализа
д - Поперечное сечение кристалла 303 с точками анализа
е - Ряд элементов, демонстрирующих устойчивое накопление в простых формах {0001} - красные точки и {1010} - черные точки



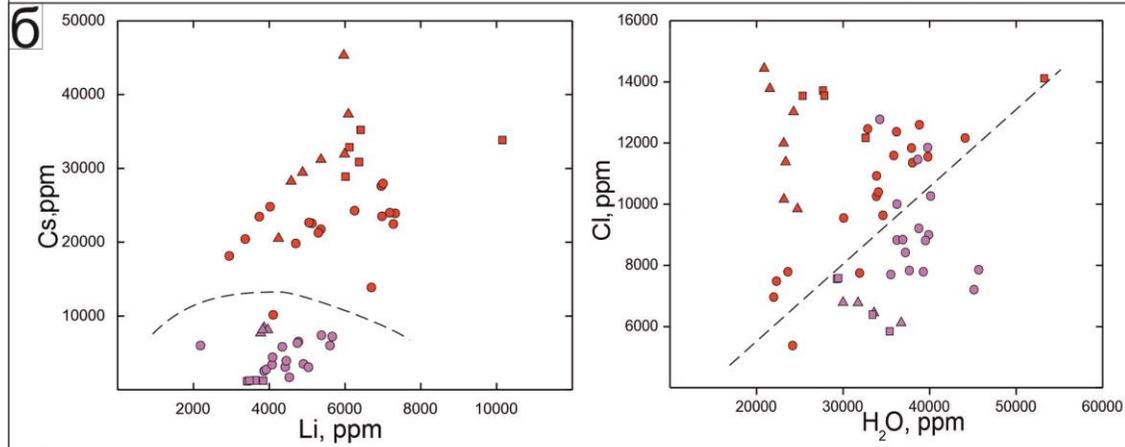
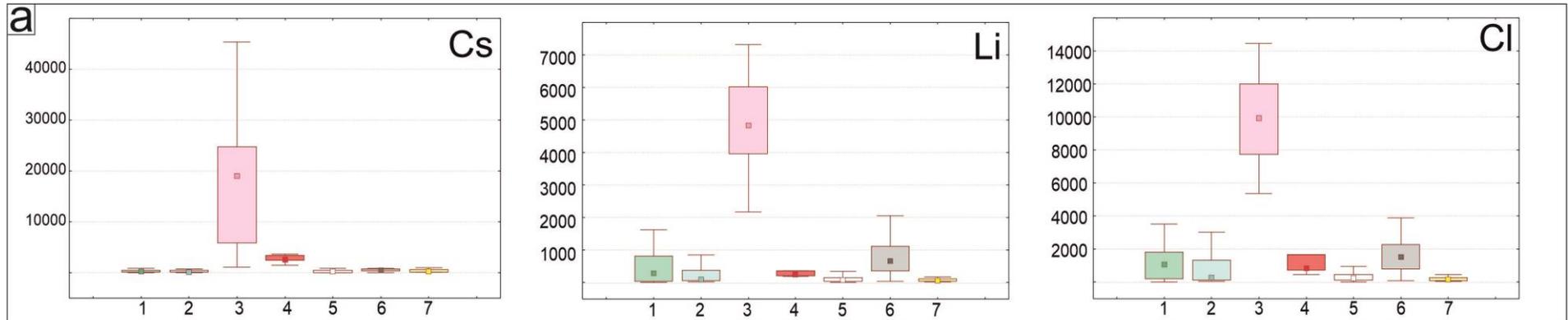
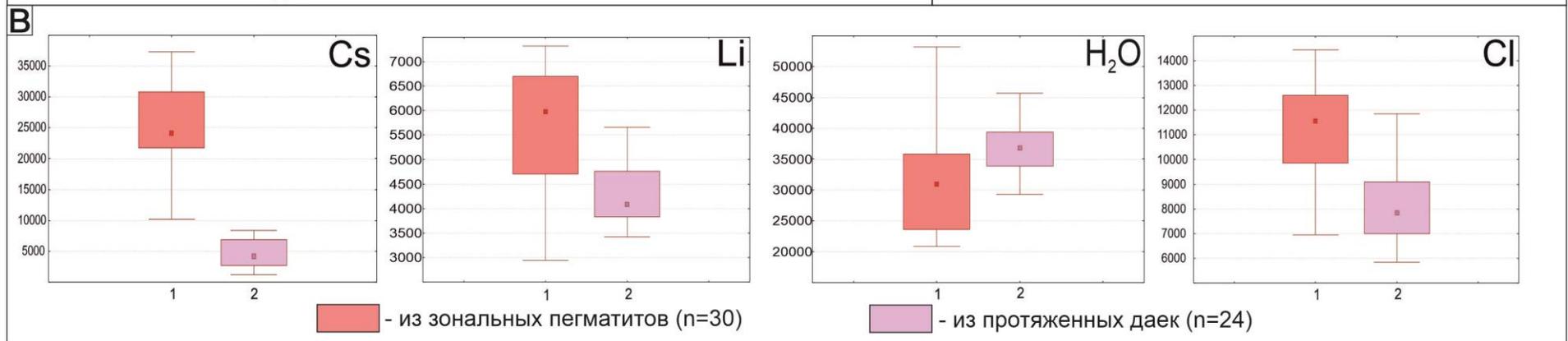


Рисунок 3 - Геохимия воробьевита
а - Характеристика особенностей состава разновидностей берилла:

- 1 - изумруд (n=210)
- 2 - аквамарин (n=130)
- 3 - воробьевит (n=42)
- 4 - красный берилл (n=7)
- 5 - бесцветный берилл (n=29)
- 6 - белый берилл (n=48)
- 7 - гелиодор (n=27)

б, в - Сравнение состава воробьевита из зональных пегматитов и из незональных пегматитов в виде протяженных даек



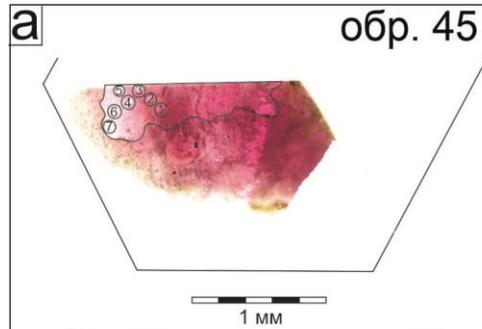


Таблица 1 - Содержание редких элементов в обр. 45

окраска	n=2 ярко- красная	n=3 светло- красная	n=2 бледно- красная
B	7.10	10.4	5.59
Na	2151	806	367
Mg	906	723	540
K	2477	1296	877
Ca	346	176	148
Sc	43.7	44.1	44.2
Ti	1.30	062	0.44
Mn	2464	3216	2405
Fe	10590	11650	9925
Ni	37.6	66.0	21.7
Rb	332	479	341
Cs	2419	3396	2026
Cl	2319	1085	783
F	50.3	7.81	2.66
H ₂ O	507	87.8	85.1

Рисунок 4 - Геохимия красного берилла

а - Состав разноокрашенных зон
красного берилла (обр. 45)

б - Характерные особенности состава
разновидностей берилла:

- 1 - изумруд (n=210)
- 2 - аквамарин (n=130)
- 3 - воробьевит (n=42)
- 4 - красный берилл (n=7)
- 5 - бесцветный берилл (n=29)
- 6 - белый берилл (n=48)
- 7 - гелиодор (n=27)

в - Особенности генезиса по (Keith et al., 1994)

