

Левин В. Я., Роненсон Б. М., Самков В. С. и др. Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург: Уралгеолком, 1997. 274 с.

Попов В. А., Попова В. И. Минералогия пегматитов Ильменских гор // Минералогический альманах. Т. 9. М.: Ассоциация ЭкоСт, 2006. 151 с.

Atencio D., Andrade M. B., Christy A. G. et al. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // Canadian Mineralogist. 2010. Vol. 48. P. 673–698.

Korinevsky V. G. Spessartine-andradite in scapolite pegmatite, Ilmeny Mountains, Russia // Canadian Mineralogist. 2016. Vol. 53. № 4. P. 623–632.

**А. Г. Николаев¹, Э. Л. Фахардо Бехарано¹, М. П. Попов^{2,3},
Н. В. Сокерина⁴, С. И. Исаенко⁴**

¹ – Казанский федеральный университет, г. Казань
anatolij-nikolaev@yandex.ru

² – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

³ – Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург
porovm1@yandex.ru

⁴ – Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
sokerina@geo.komisc.ru

Сравнительная характеристика изумрудов из различных генетических типов месторождений по данным термобарогеохимии

Изумруд является редкой хромсодержащей разновидностью берилла и встречается в различных промышленно-генетических типах месторождений. Он также относится к небольшой группе драгоценных камней, пользовавшихся большой известностью и высоко ценившихся во все времена. Цель данной работы – определение условий формирования изумрудов по данным исследования флюидных включений. Материалом для исследования послужили изумруды Мариинского месторождения (Уральские изумрудные копи) и месторождений Музо, Коскуэс и Чивор (Колумбийская изумрудная провинция), которые содержат большое количество флюидных включений. Дополнительно были проведены исследования по изучению кристаллохимических особенностей и природы окраски изумрудов с различных месторождений.

Флюидные включения изучались с помощью комплекса, состоящего из термостатика Linkam THMS 600 с рабочим температурным интервалом от –196 до +600 °С, охлаждение проводилось с помощью жидкого азота. Для исследований состава газовой компоненты включений использовался высокоразрешающий КР-спектрометр LabRAM HR800 в диапазоне волн 450–9000 см⁻¹, измерения проводились при комнатной температуре. Оптические спектры поглощения записывались на специализированном спектрофотометре SHIMADZU UV-3600 в диапазоне длин волн 185–3300 нм. Дополнительно оптические спектры записывались на стандартизированном спектрофотометре МСФУ-К. Регистрация оптических спектров поглощения производилась в интервале длин волн 400–800 нм, с шагом 1 нм.

Берилл представляет собой кольцевой силикат бериллия и алюминия $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Структура берилла состоит из колец $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, соединенных атомами Be и Al. Кольца образуют вытянутые вдоль оси шестого порядка колонки, связанные бериллиево-кислородными тетраэдрами и алюмокислородными октаэдрами. Характерной особенностью структуры минерала является наличие достаточно емких полостей-каналов, которые объясняют возможность широкого проявления гетеровалентного изоморфизма с вхождением ионов-компенсаторов. Каналы достаточно большие, могут вмещать молекулы воды, крупные щелочные и щелочноземельные катионы. Для структуры берилла характерно частичное замещение атомов Be^{2+} атомами Li^+ и Mg^{2+} . Изоморфизму подвержены и ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры, которые могут быть замещены трех- и двухвалентными катионами: $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Si}^{4+}$. При этом в качестве ионов-компенсаторов в каналы структуры входят крупные катионы щелочных металлов (Na^+, Cs^+), а также группы $(\text{OH})^-$, молекулы H_2O , ионы F^- и др. [Егоров-Тисменко, 2005].

Месторождения изумрудов Колумбии относятся к гидротермальному типу, а месторождения Среднего Урала – к пневматолито-гидротермальному типу эндогенных месторождений [Киевленко и др., 1982]. При сильном увеличении в изумрудах Уральских месторождений обнаружены и описаны следующие минералы – актинолит, слюда, а также флюидные включения сложной формы с газовым пузырьком. В колумбийских образцах выявлены трехфазные включения с пилообразными краями и кубическими кристаллами соли и газовым пузырьком, что является типичным для изумрудов данного района.

Уральские изумруды. Температура эвтектики включений в изумрудах варьировала от -12.5 до -14 °C, что указывает на содержание в составе флюида KCl и NaCl. Судя по температурам плавления льда, концентрация солей изменялась от 4.03 до 4.35 мас. % экв. NaCl [Реддер, 1987; Мельников и др., 2008]. Температуры гомогенизации включений в изумрудах составили 244–302 °C. Исследование газовой составляющей включений методом спектроскопии КР показало, что она соответствует CO_2 .

Колумбийские изумруды. Температура эвтектики включений в изумрудах изменялась от -77.5 до -65 °C, что свидетельствует о присутствии в составе флюида LiCl, NaCl и CaCl_2 [Мельников и др., 2008]. Температуры плавления последнего кристаллика льда соответствуют концентрации солей 35–38 мас. % экв. LiCl [Киргинцев и др., 1972]. В изумрудах месторождения Музо выявлена следующая зональность солевого состава включений: температура эвтектики в центре кристалла составила -77.2 °C, по краям кристаллов – -65 °C. Это указывает на изменение состава флюида во время роста кристалла: в начале его формирования флюид имел состав LiCl-NaCl- H_2O , в процессе роста кристаллов происходил привнос CaCl_2 , что привело к изменению температуры эвтектики во включениях. Изучение температуры гомогенизации включений в колумбийских изумрудах столкнулось с определенными сложностями. Для исследования подбирались включения, имеющие трехкомпонентный состав: газовый пузырек, жидкая фаза и кристалл соли. При нагревании включений до полной гомогенизации они все вскрывались. При температуре 235–248 °C газовые пузырьки исчезают, а при температуре свыше 345 °C кристаллы соли полностью не растворяются, и при этом происходит вскрытие включений.

Исследование газовой составляющей включений колумбийских изумрудов методом спектроскопии КР показало, что она соответствует CO_2 .

Общей особенностью оптических спектров поглощения изумрудов является наличие двух широких интенсивных полос поглощения в видимой области. Конфигурация спектров поглощения и значение энергии полос поглощения позволяет приписать наблюдаемые полосы электронным переходам в ионах Cr^{3+} , которые изоморфно замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры берилла. Полосы поглощения в районах 416–435 и 600–625 нм обусловлены разрешенными по спине переходами с основного состояния ${}^4\text{A}_{2g}$ на более высокие энергетические уровни ${}^4\text{T}_{1g}$ и ${}^4\text{T}_{2g}$, соответственно [Платонов и др., 1984; Свиридов и др., 1976]. Дополнительно при длинах волн 670 нм и 689 нм наблюдаются слабые узкие полосы поглощения R-переходов в ионах Cr^{3+}_{VI} [Платонов и др., 1984].

В ближней инфракрасной области спектра уральских изумрудов фиксируется широкая и интенсивная полоса поглощения с максимумом в районе 809–852 нм, обусловленная разрешенным по спине электронным переходом ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$ в ионах двухвалентного железа, изоморфно замещающих алюминий в октаэдрических позициях структуры.

Результаты термобарогеохимических исследований включений в изумрудах можно использовать для интерпретации их формирования в различных типах месторождений. Формирование изумрудов на месторождениях Урала и Колумбии происходило в гидротермальную стадию минералообразования. Состав включений в изумрудах из месторождений Колумбии свидетельствует о едином глубинном источнике флюидов. Геологическое строение, контактовые изменения вмещающих жилы пород и геохимические данные позволяют предположить, что источником вещества служили кислые интрузивные породы, а сами месторождения можно отнести к телетермальному типу. Природа окраски колумбийских изумрудов связана исключительно с трехвалентным хромом, который изоморфно замещает алюминий в структуре берилла. На окраску уральских изумрудов влияют также ионы трехвалентного хрома, а также дополнительно на основной тон влияет двухвалентное железо, которое входит в октаэдрические позиции алюминия и тем самым создает дополнительные желтые оттенки в окраске уральских изумрудов.

Литература

- Егоров-Тисменко Ю. К.* Кристаллография и кристаллохимия. М.: Книжный дом Университет, 2005. 592 с.
- Киевленко Е. Я., Сенкевич Н. Н., Гаврилов А. П.* Геология месторождений драгоценных камней. М.: Недра, 1982. 273 с.
- Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
- Мельников Ф. П., Прокофьев В. Ю., Шатагин Н. Н.* Термобарогеохимия. М.: Академический проект, 2008. 222 с.
- Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С.* Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 196 с.
- Реддер Э.* Флюидные включения в минералах: в 2-х т. Т. 1. М.: Мир, 1987. 560 с.
- Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 266 с.