УДК 553.83:549.6(571.54/.55)

**ЦИРКОН В ЗОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛАХ БЕРИЛЛА ШЕРЛОВОЙ ГОРЫ
(ЮГО-ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)****¹Юргенсон Г.А., ^{1,2}Борзенко А.А.**¹*ФГБУН «Институт природных ресурсов, экологии и криологии»**Сибирского отделения Российской академии науки, Чита, e-mail: yurgga@mail.ru;*²*ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный университет», Чита, e-mail: avonanik@mail.ru*

На примере 50 различно окрашенных кристаллов берилла месторождения Шерловая Гора в Юго-Восточном Забайкалье выполнено сравнительное изучение содержания примеси циркония. Установлено, что максимальные концентрации циркония типичны для кристаллов берилла голубовато-зелёного и зеленого цвета (средние значения 0,067–0,072 мас. %), а минимальные – бесцветного, бледно-голубого и ярко-голубого (среднее значение 0,001 мас. %). Размах содержаний циркония в берилле составляет (ppm) 5–1252,5. Установлены, по крайней мере, две формы вхождения циркония в кристаллы берилла. Одна из них представлена микровключениями его кристаллов. Во фрагментах поперечно зональных кристаллов берилла светло-желтовато-зеленого цвета методом электронно-зондового анализа выявлены микроскопические кристаллы циркона размером 0,1–45 μm, захваченные в процессе его роста. Они преимущественно находятся в зонах, соответствующих перерывам в росте кристалла, параллельных грани пинакоида (0001). Эти кристаллы циркона ассоциируют с монацитом, сидерофиллитом, кварцем, каолинитом. Отдельные идиоморфные кристаллы циркона находятся также и в зоне непрерывного роста кристалла. Содержания Zr, в зависимости от вариаций примеси Hf, Th и U, составляют в цирконе 26,91–46,29%. Примесь гафния 2,18–3,16%. Содержание урана и тория достигает соответственно 11,8 и 12,1%. Кристаллы однородны и не зональны, что свидетельствует об их первичной природе. Другая форма присутствия циркония однозначно не установлена. Высказано предположение, что она связана с неизвестной пока типом изоморфизма. Об этом может свидетельствовать преимущественное накопление циркония в берилле зеленого цвета, а также постоянное присутствие наряду с цирконием в кристаллах берилла ванадия, скандия, цезия, железа.

Ключевые слова: циркон, берилл, цирконий, гафний, кремний, алюминий, изоморфизм, месторождение Шерловая Гора

**ZIRCON IN ZONAL CRYSTALS OF BERYL SHERLOVAYA GORA
(SOUTHEAST TRANSBAIKALIA)****¹Yurgenson G.A., ^{1,2}Borzenko A.A.**¹*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, e-mail: yurgga@mail.ru;*²*Transbaikal State University, Chita, e-mail: avonanik@mail.ru*

Using the example of 50 differently colored beryl crystals of the Sherlovaya Gora deposit in the South-Eastern Transbaikalia, a comparative study of the content of zirconium impurity was performed. It was established that the maximum concentrations of zirconium are typical for beryl crystals of bluish-green and green (average values of 0.067–0.072 wt. %). And the minimum – of colorless, pale blue and bright blue (average value 0.001 wt. %). The range of zirconium content in beryl is (ppm) 5–1252.5. At least two forms of zirconium incorporation into beryl crystals have been established. One of them is represented by micro-inclusions of its crystals. In the fragments of transversely zonal beryl crystals of light yellowish-green color, electron probe analysis revealed microscopic zircon crystals with a size of 0.1–45 μm captured during its growth. They are predominantly located in the zones corresponding to interruptions in crystal growth, parallel to the pinacoid (0001) face. These zircon crystals are associated with monazite, siderophyllite, quartz, kaolinite. Separate idiomorphic zircon crystals are also in the zone of continuous crystal growth. The content of Zr, depending on the variations of the impurity Hf, Th, and U, in zircon is 26.91–46.29%. The impurity of hafnium is 2.18 – 3.16%. The content of uranium and thorium reaches, respectively, 11.8 and 12.1%. The crystals are homogeneous and non-zonal, which indicates their primary nature. Another form of presence of zirconium is not clearly established. It is suggested that it is associated with an unknown type of isomorphism. This may be indicated by the predominant accumulation of zirconium in green beryl, as well as the constant presence of vanadium, scandium, cesium, and iron along with zirconium in beryl crystals.

Keywords: beryl, zircon, zirconium, hafnium, silicon, aluminium, isomorphism, Sherlovaya Gora ore deposit

Берилл относится к островным силикатам бериллия и алюминия, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Он известен с древнейших времен и широко используется как ювелирный камень. Среди примесей в берилле, относимых к изоморфным, в нем могут присутствовать Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg , Ca , Mn , Ti^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , B , P [1, 2]. В связи с тем, что общепризнан-

ными примесями в берилле, влияющими на его свойства, являются хром, железо, ванадий, скандий и двухвалентный марганец, на возможность примеси в нем циркония и возможного влияния на свойства берилла, в частности на окраску, не обращалось внимание, и специальных его определений в большинстве случаев не проводилось.

Во всяком случае, в работе [3], где рассматривается влияние примесей на параметры элементарной ячейки берилла в анализах данных о цирконии нет. На присутствие циркония в голубом берилле Шерловой Горы в количестве 0,8 % имеется указание у П.П. Сущинского в [1]. О присутствии циркония в количестве 0,003 % в голубом берилле одного из месторождений Казахстана сообщала в 1966 г. М.Б. Чистякова с соавторами [1]. О присутствии циркона в гипогенных и гипергенных рудах рудного поля вне связи с бериллом есть указания в работах [4, 6]. Нами в результате изучения крупного кристалла берилла с сопки Мелехинской месторождения ювелирных камней и редких металлов Шерловая Гора в Юго-Восточном Забайкалье установлено содержание циркония в пределах 0,033–0,125 % [5]. Однако формы вхождения циркония в берилл установить не удалось.

В предлагаемой статье приведены первые данные о цирконах в берилле месторождения Шерловая Гора, которое является составной частью Шерловгорского рудного района в Юго-Восточном Забайкалье. Оно расположено в Борзинском административном районе Забайкальского края северо-восточнее поселка Шерловая Гора (рис. 1).

В состав рудного района находятся висмут-бериллий-олово-вольфрамовое месторождение Шерловая Гора, крупное олово-полиметаллическое месторождение Сопка

Большая и находящееся к востоку от него месторождение Восточная аномалия. Месторождение находится в апогранитных грейзенах, являющихся продуктом преобразования под действием остаточных расплавов. Описание его дано в [5, 6] и потому в данной работе не рассматривается.

Цирконий является одним из редких примесных элементов, входящих в состав гипогенных бериллий-висмут-олово-вольфрамовых руд, а также обнаружен и в зоне гипергенеза Шерловгорского рудного поля [5, 6].

Цель исследования: определение и изучение форм нахождения циркония в кристаллах берилла.

Материалы и методы исследования

Впервые на примере 50 различно окрашенных кристаллов берилла месторождения Шерловая Гора в Юго-Восточном Забайкалье выполнено сравнительное изучение содержания примеси циркония и его возможных форм нахождения в них. В жильных телах Шерловой Горы, продуктивных на бериллий-висмут-олово-вольфрамовое оруденение, присутствуют кристаллы берилла различной окраски. Наиболее ценными из них являются аквамарины разной интенсивности голубого, зеленовато-голубого цвета, зеленые различных оттенков и яркости, а также уникальной расцветки гелиодоры. Присутствуют ювелирные разновидности берилла, пригодные для фасетной огранки.

Рис. 1. Местоположение месторождения Шерловая Гора

Кристаллы берилла Шерловой Горы часто неоднородны. Зональность, выражается в смене различно окрашенных зон, сменяющихся как вдоль оси *c*, так и перпендикулярно к ней, создавая поперечную и продольную цветовую зональность, которая отражается в изменении состава примесей. Кристаллы берилла отобраны из исторических и современных горных выработок. Они подбирались таким образом, чтобы были представлены основные цветовые разновидности минерала, а также различно окрашенные зоны крупных кристаллов и зональные кристаллы с целью прослеживания изменений состава в связи с ростовой зональностью. Один из них, образец ШГ-14/290 является фрагментом четко зонального кристалла голубовато-зеленого цвета, был отшлифован со стороны одной из наиболее развитых граней призмы длиной 41 мм с целью детального изучения чередующихся широких (до 19 мм) зон ювелирного качества и перерывов в его росте электронно-зондовым методом. Выбранные для исследований формы нахождения кристаллы истерты в чистой агатовой ступке пестом, изготовленным одним из авторов из целого кристалла горного хрусталя, лишенного примесей. Химический состав определен методом ICP MS в лаборатории ОАО SGS «Восток Лимитед» в г. Чита. Руководитель лаборатории А. Шацких. Электронно-микроскопические исследования выполнены на растровом электронном микроскопе LEO 1430 VP (аналитики Е.А. Хромова и Е.В. Ходырева, ГИН СО РАН, руководитель лаборатории С.В. Канакин). Строение кристаллов берилла изучено также с помощью оптического поляризационного микроскопа AXIO Scope A1.

Результаты исследования и их обсуждение

Установлено, что максимальные концентрации циркония типичны для кристаллов берилла голубовато-зеленого и зеленого цвета (средние значения 0,072–0,067 мас. %), а минимальные – бесцветного, бледно-голубого и ярко-голубого (среднее значение 0,001 мас. %) (таблица).

Во фрагменте крупного кристалла берилла (обр. ШГ-12/35) выявлена поперечная зональность в распределении циркония. Определено, что во внешней зоне голубого цвета содержание циркония минимально (0,045 % ZrO_2). В направлении от граней призмы к его внутренней части по мере увеличения доли зеленой окраски содержание циркония возрастает и составляет 0,169 % ZrO_2 [5].

Рис. 2. Форма выделения циркона в макроскопически чистом берилле. Обр. ШГ-12-218-6-1

Среднестатистические данные о примеси циркония в кристаллах берилла разного цвета

Цвет	Статистические характеристики содержания циркония, мас. %		
	n	x	σ
Бесцветный	2	0,001	0
Бледно-голубой	5	0,001	0
Ярко-голубой	3	0,001	0
Оливково-зелёный	2	0,001	0
Бледно-зелёный	5	0,006	0,01073
Жёлтый	7	0,016	0,02535
Зелено-голубой	11	0,042	0,03673
Зелёный	11	0,067	0,03468
Голубовато-зеленый	4	0,072	0,01030

Примечание. n – число проб, x – среднее содержание, σ – среднеквадратичное отклонение.

Рис. 3. Спектр берилла в обратных электронах, указывающий на содержания Zr, Sc, Fe, V

В результате изучения пяти кристаллов зонально окрашенного берилла методом электронно-зондового анализа определено, что в четырех из них присутствует циркон, как в массивном однородном зеленом берилле (рис. 2, обр. ШГ-12-18-6), так и в зонах перерыва в росте кристалла. Особенностью спектров изученных кристаллов берилла, содержащих включения циркона, является постоянное присутствие скандия, ванадия, железа и циркония, являющихся примесями в шерловгорском берилле зеленого цвета (рис. 3). Вероятно, их присутствие в концентрациях ниже 0,01%, являющихся пороговыми для используемого нами электронного микроскопа, тем не менее проявляется на спектрах.

В образце берилла ШГ-14-16 обнаружено идиоморфное (рис. 4) включение циркона.

Рис. 4. Идиоморфный кристалл циркона (1) в берилле (3) в зоне перерыва его роста. В нем видно включение монацита – Се (2). Спектр берилла аналогичен изображенному на рис. 3

На примере кристалла берилла ШГ-14/290 (рис. 5) голубовато-зеленого цвета длиной 41 мм можно видеть, что главная масса видимых простым глазом скоплений включений находится в основном в зонах кристалла (цепочки черных точек и их скоплений), соответствующих перерывам в его росте (2–5, 7). В таких же условиях находится и идиоморфный кристалл циркона в образце ШГ-14/16 (рис. 4). В зонах непрерывного роста, представленных ювелирным ограночным бериллом, включения твердой фазы не обнаружены. Анализ результатов исследования показал, что главная масса включений, среди которых обнаружен и циркон, образуется и встраивается в кристалл берилла во время перерыва в его росте. Циркон, находящийся в кристалле берилла, как видно на рис. 5, ассоциирует с монацитом, биотитом, кварцем, каолинитом. Химические составы циркона находятся в пределах (мас. %): Zr 35,45 – 49,96; O 28,56 – 38,13; Si 13,45 – 15,34; Hf 0,12 – 3,16; Th до 12,1; U до 11,8. Уран и торий, замещающие цирконий, обнаружены только в двух зернах циркона.

Таким образом, одной из форм нахождения циркония в кристаллах берилла однозначно является присутствие в них микровключений циркона. Причина появления твердых кристаллических фаз циркона и монацита в кристаллах берилла кроется в том, что он образуется, как нами показано в [6], из высококонцентрированного ликвационно-остаточного флюида, обогащенного соединениями бериллия, вольфрама, олова, висмута, редких и редкоземельных химических элементов.

Однако, вероятно, это только одна из форм. На это указывает довольно четкое распределение содержания циркония в кристаллах берилла различной окраски (таблица), из анализа данных которой однозначно выявляется преимущественное концентрирование его в бериллах зеленого цвета.

Рис. 5. Зональное строение кристалла берилла и распределение минерализации на участках непрерывного роста и его прекращения

Способ вхождения циркония в структуру берилла в этой связи еще предстоит выяснить. Тем не менее отметим, что ионные радиусы трехвалентного скандия (0,083 нм) и циркония (0,082 нм) весьма близки, и их ионы, могут, вероятно, встраиваться в одни и те же позиции в структуре берилла. Известно, что для зеленых бериллов наряду с хромом и ванадием типично трехвалентное железо, встраивающееся в октаэдрические позиции структуры берилла. Поскольку наиболее высокие содержания циркония также типичны для зеленых бериллов, можно предположить, что он находится в тех же позициях, что и трехвалентное железо. Неким обоснованием этого может быть обратная связь между трендом изменения содержания циркония и железа в поперечном сечении кристалла берилла в обр. ШГ-12/35, показанной нами в [5], и свидетельством об их конкуренции при замещении позиций алюминия в случае дефицита одного из них в минералообразующей системе. Это же может относиться и к примеси скандия. Но при преобладании скандия возникает голубая окраска, а железа и циркония – зеленая. Для определения истинной позиции циркония в кристаллах берилла следует, вероятно, изучить ЭПР-спектры и спектры оптического поглощения кристаллов этого минерала [8].

Выводы

1. Впервые в зональных кристаллах берилла установлены микровключения (0,1–45 мкм) циркона как одной из форм нахождения в них примеси циркония.

2. Циркон преимущественно находится в зонах перерыва в росте, параллельных грани пинакоида (0001) кристаллов берилла в ассоциации с монацитом, сидерофиллитом, кварцем, каолинитом. Отдельные идиоморфные кристаллы циркона находятся также и в зоне непрерывного роста кристалла, что может быть обусловлено пересыщением системы цирконием в отдельных участках. Об его присутствии в минералобазующем флюиде свидетельствуют данные о составе флюидных включений в берилле.

3. Содержания циркония, в зависимости от вариаций примеси гафния, тория и урана, составляют в цирконе 26,91–46,29%. Примесь гафния 2,18–3,16%. Содержание урана и тория достигает, соответственно, 11,8 и 12,1%. Кристаллы однородны и не зональны, что свидетельствует об их первичной природе, и образовании в процессе эволюции высококонцентрированного ликвационно-остаточного флюида во время перерывов кристаллизации берилла и пересыщения флюида цирконием, редкими землями и другими компонентами, образующими примесные минеральные фазы.

Список литературы / References

1. Минералы: справочник / гл. ред. акад. Ф.В. Чухров, отв. ред. к.г.-м.н. Н.Н. Смольянинова. Т. III, вып. 2. М.: Наука, 1981. 614 с.
Minerals: Handbook / gl. red akad. F.V. Chukhrov, отв. red. k.g.-m.n. N.N. Smol'yaninova. T. III, vyp. 2. M.: Nauka, 1981. 614 p. (in Russian).
2. Лопатин О.Н., Николаев А.Г., Хайбуллин Р.И. Кристаллохимические аспекты имплантации минералов и их синтетических аналогов // Записки РМО. 2012. Ч. CXLI. № 1. С. 61–69.
Lopatin O.N., Nikolaev A.G., Khaybullin R.I. Crystal-chemical aspects of the implantation of minerals and their synthetic analogues // Zapiski RMO. 2012. CH. XLI. № 1. P. 61–69 (in Russian).
3. Бакакин В.В., Рылов Г.М., Белов Н.В. Рентгенографическая диагностика изоморфных разновидностей берилла // Геохимия. 1970. № 11. С. 1302–1311.
Bakakin V.V., Rylov G.M., Belov N.V. Rentgenographic diagnostics of isomorphic varieties of beryl // Geochemistry. 1970. № 11. P. 1302–1311 (in Russian).
4. Kasatkin A.V., Klopotov K.I., Plasil J. Supergene Minerals of Sherlova Gora. Mineralogical Almanac. 2014. V. 19. Issue 2. P. 94–139.
5. Юргенсон Г.А., Борзенко А.А. Первые данные о содержании циркония в кристаллах берилла Шерловой Горы (Юго-Восточное Забайкалье) // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование. Труды VII Всероссийского симпозиума с международным участием и XIV Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана. Чита: Изд-во ЗабГУ, 2018. С. 60–63.
Yurgenson G.A., Borzenko A.A. The first data on the content of zirconium in crystals of beryl of Sherlovaya Gora (Southeastern Transbaikalia) // Mineralogy and geochemistry of a landscape of mining territories. Rational environmental management. Modern mineralogenesis. Works VII of the All-Russian symposium with the international participation and the XIV All-Russian readings memory of the academician A.E. Fersman. Chita: Izd-vo ZabGU, 2018. P. 60–63 (in Russian).
6. Yurgenson G.A., Kononov O.V. Sherlova Gora: a Deposit for Gemstones and Rare Metals. Mineralogical Almanac. 2014. V. 19. Issue 2. P. 12–93.
7. Николаев А.Г., Фахардо Бехарано Э.Л., Попов М.П. Оптическая спектроскопия и сравнительные кристаллохимические особенности изумрудов различных промышленно-генетических типов месторождений // Металлогения современных и древних океанов – 2016. От минералогенеза к месторождениям. Миасс: ИМин УрО РАН, 2016. С. 236–239.
Nikolaev A.G., Fajardo Beharano E.L., Popov M.P. Optical spectroscopy and comparative crystal-chemical features of emeralds of various industrial-genetic types of deposits // Metalgenius of modern and ancient oceans-2016. From a mineralogenez to fields. Miass: IMin UrO RAN, 2016. P. 236–239 (in Russian).