

УДК 549.646.1

DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-3-2

ОСОБЕННОСТИ РЕДКОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БЕРИЛЛА ИЗ УРАЛЬСКИХ ИЗУМРУДНЫХ КОПЕЙ

А.К. Гаврильчик¹, С.Г. Скублов^{2,1}, Е.Л. Котова¹

¹ Санкт-Петербургский горный университет, 21 линия 2, г. Санкт-Петербург, 199106 Россия;
gavrilchik_ak2@pers.spmi.ru

² Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова 2, г. Санкт-Петербург,
199034 Россия; skublov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 27.05.2021 г., принята к печати 23.07.2021 г.

FEATURES OF TRACE ELEMENT COMPOSITION OF BERYL FROM THE URALIAN IZUMRUDNYE KOPI

A.K. Gavrilchik¹, S.G. Skublov^{2,1}, E.L. Kotova¹

¹ St. Petersburg Mining University, 21 Liniya 2, St. Petersburg, 199106 Russia;
gavrilchik_ak2@pers.spmi.ru

² Institute of Precambrian Geology and Geochronology,
Russian Academy of Sciences, nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199034 Russia; skublov@yandex.ru

Received 27.05.2021, accepted 27.07.2021

Аннотация. В результате исследования берилла с различным типом цветовой зональности из Уральских Изумрудных копей методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) установлено, что содержания ряда элементов закономерно изменяются к краю кристалла вне зависимости от характера окраски центральной и краевой частей кристалла. Содержание Na, Mn, Ga, Fe и Rb увеличивается к периферии обоих кристаллов, формируя U-образный тип зональности. Менее отчетливо U-образный характер зональности проявлен для Ni и Co. Содержание Ti, наоборот, уменьшается к краю, образуя колоколообразную зональность. Распределение ряда элементов демонстрирует иной характер зональности. Для кристалла берилла (обр. 24), насыщенность окраски и прозрачность которого увеличивается от центра к периферии кристалла от бесцветного до зелено-желтого оттенка, распределение Sc, Cr и V формирует U-образную зональность с увеличением содержания к краю кристалла, Li – колоколообразную зональность. В кристалле прозрачного берилла с более насыщенной зеленой окраской в центре (обр. 25) характер зональности в распределении этих элементов диаметрально противоположный: Sc, Cr и V демонстрируют колоколообразную зональность, Li – U-образную. Содержание каждого из этих элементов для обоих кристаллов совпадает в краевых зонах, имеющих окраску, сопоставимую по интенсивности и прозрачности, несмотря на отличие в цветовой гамме при резко отличающемся распределении в центральной части. На дискриминационных диаграммах, предложенных для идентификации изумрудов из различных регионов мира, фигуративные точки берилла из Уральских Изумрудных копей либо попадают в поле составов уральских изумрудов, либо расположены вблизи него.

Ключевые слова: берилл, зональность, редкие элементы, метод SIMS, Изумрудные копи, Средний Урал.

Abstract. It was found as a result of SIMS study of beryl with various color zoning from the Uralian Izumrudnye Kopi that the content of a number of trace elements regularly varies to the margin of the crystal regardless of the color nature of the central and marginal crystal parts. The Na, Mn, Ga, Fe and Rb content increases towards the periphery of both crystals forming a U-shaped zoning. This pattern is less pronounced for Ni and Co. The Ti content, on the contrary, decreases towards the crystal margin forming a bell-shaped zoning. The distribution of a number of elements demonstrates another zoning pattern. For the beryl crystal (sample 24), the color saturation and transparency of which increases from a colorless to green-yellow from the cen-

ter to the periphery of the crystal, the Sc, Cr and V forms U-shaped zoning with an increasing content to the margin of the crystal and Li exhibits a bell-shaped zoning. In transparent beryl crystal with more intense green color in the center (sample 25), the zoning pattern is dramatically distinct: bell-shaped for Sc, Cr and V and U-shaped for Li. The content of each element for both crystals coincides in the marginal zones, which have color comparable in intensity and transparency, in spite of different color pattern with a strongly contrasting distribution in the central part. In discriminant diagrams for the identification of emeralds from various world regions, the composition of beryl from the Uralian Izumrudnye Kopi correspond to the field of compositions of the Uralian emeralds or is close to them.

Keywords: beryl, zoning, trace elements, SIMS method, Izumrudnye Kopi, Central Urals.

Для цитирования: Гаврильчик А.К., Скублов С.Г., Котова Е.Л. Особенности редкоэлементного состава берилла из Уральских Изумрудных копей. Минералогия, 7(3), 32–46. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-3-2.

For citation: Gavrilchik A.K., Skublov S.G., Kotova E.L. Features of trace element composition of beryl from the Uralian Izumrudnye kopi. Mineralogy, 7(3), 32–46. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-3-2.

Введение

Для решения вопросов генезиса берилла и установки географической привязки (по месторождению или стране происхождения) образцов в настоящее время все чаще используют комплексный анализ данных, включающий изучение содержания элементов-примесей, исследование микровключений и спектроскопические характеристики (например, Karampelas et al., 2019). Однако подавляющая часть таких работ относится к ювелирной разновидности зеленого берилла (изумруду) и выполнена преимущественно для зарубежных месторождений (Aurischio et al., 2018; Giuliani et al., 2019). Помимо решения генетических проблем анализ данных по геохимии изумруда продемонстрировал возможность их использования для разработки различных дискриминационных диаграмм и определения географического происхождения минерала (Saeseaw et al., 2019; Popov et al., 2021). Бериллы из месторождений Урала, не относящиеся к изумрудам, недостаточно охарактеризованы в отношении редкоэлементного состава. Имеющиеся геохимические данные, даже полученные локальными методами (ЛА ИСП МС), не рассматривают возможную зональность кристаллов берилла по редким элементам (Бидный и др., 2011). Анализ редкоэлементной ростовой зональности берилла позволяет пролить свет на характер изменения параметров среды кристаллизации минерала (Aurischio et al., 2018). В качестве объекта исследования авторами выбраны два призматических кристалла берилла, не относящиеся к изумруду по характеру и интенсивности

окраски. Образцы слабоокрашенных кристаллов зеленого берилла из Уральских Изумрудных копей, используемые в данном исследовании, являются частью учебной коллекции научно-вспомогательного фонда Горного музея.

Геологическое строение Уральских Изумрудных копей

В южной части Свердловской области находится пояс месторождений и проявлений изумруда, простирающийся на 180 км в меридиональном направлении при ширине 3–6 км, всемирно известный под названием Уральские Изумрудные копи. Берилловая минерализация на рассматриваемых объектах приурочена к апогипербазитовым или апобазитовым слюдитам гидротермального генезиса (Куприянова, 2002). Слюдиты залегают вдоль восточных контактов позднепалеозойских Мурзинского, Адуйского и Каменского гранитных массивов ядра Мурзинско-Адуйского комплекса, контролируемого глубинным Сусанским разломом на сопряжении контрастных по составу коры тектонических блоков – Мурзинско-Адуйского микроконтинента и Режевского вулканогенного прогиба.

Экзоконтактовая зона представлена метаморфизованными породами основного и ультраосновного состава (амфиболиты, хлоритовые, тальк-актинолитовые и тальковые сланцы) (Бидный и др., 2011). Среди сланцев вдоль контактов с гранитами залегают цепочки будинированных серпентинизированных гипербазитов. Метаморфические породы содержат жилы слюдитов, общее про-

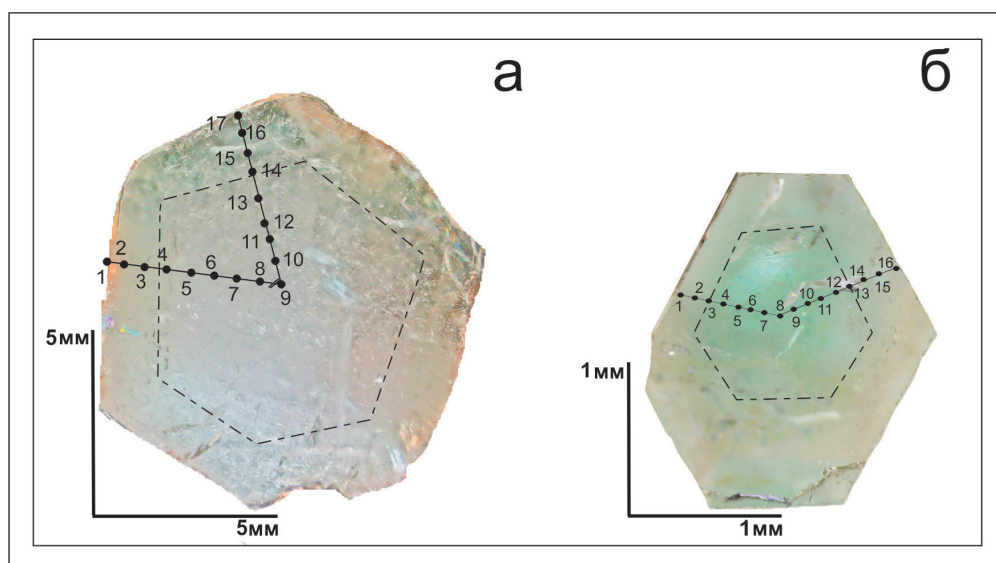


Рис. 1. Поперечное сечение исследованного берилла из Уральских Изумрудных копей с точками анализа (диаметр точек вне масштаба) в образцах №№ 24 (а) и 25 (б).

Отраженный свет. Здесь и далее, номера точек соответствуют таковым в табл. 1 и 2. Пунктиром показана условная граница центральной и краевой частей кристалла.

Fig. 1. Transverse section of studied beryl from the Uralian Izumrudnye Kopi and analytical points (diameter not to scale) in samples nos. 24 (a) and 25 (б).

Reflected light. Hereinafter, the point numbers correspond to those in Tables 1 and 2. The dotted line shows the conditional boundary between central and marginal parts of the crystal.

стирание которых совпадает с меридиональным простираем вмещающих толщ. В самих слюдитах и во вмещающих породах развиты берилл-кварц-мусковит-плагноклазовые жилы, которые могут занимать секующее положение по отношению к слюдитам или залегать согласно с ними. Берилловая минерализация локализована в обоих типах жил.

Распределение кристаллов берилла на месторождениях Уральских Изумрудных копей неравномерное. Чаще всего изумруды встречаются в виде отдельных скоплений-гнезд с общим весом кристаллосырья до нескольких килограммов. Кристаллы изумрудного сырья отличались большими размерами (отдельные индивиды до 15 см), хорошим выходом продукции и высоким качеством (интенсивной зеленой окраской). Вместе с изумрудами в слюдитовых жилах встречались ограночные фенакит и хризоберилл (Роров, 2016).

Методы исследований

Для исследования были выбраны относительно крупный (около 8 мм в поперечнике и около 15 мм по удлинению) кристалл берилла желтовато-зеленого оттенка (обр. № 24) и меньший по размеру (около 4 мм в поперечнике и 6 мм по удлинению) более ярко окрашенный кристалл зеле-

ного берилла (обр. № 25). Оба кристалла огранены гексагональной призмой. Кристаллы отобраны в 1830 г. на территории, относящейся к Сретенскому месторождению (до открытия месторождения). Музейная дореволюционная привязка образцов: «правый берег р. Токовой (сейчас это руч. Сретенский), впадающей в р. Большой Рефт, в 65 верстах на восток от Екатеринбурга» указывает на место первых находок изумрудов в первой половине 19 в.

При изготовлении препарата кристаллы берилла были разрезаны перпендикулярно граням призмы. В задачи исследования входило изучение ростовой зональности берилла от центра к краю кристалла в плоскости, параллельной базопинакoidу. Для этого были запланированы два профиля на 16–17 точек анализа, расходящихся лучами из центра перпендикулярно граням призмы (рис. 1). Такое сечение кристалла соответствует зонам роста двух простых форм: гексагональной призмы и пинакоида. Достоверно сказать, в зону каких простых форм попали точки обоих профилей, можно только после тщательного морфологического анализа. Предположительно части обоих профилей находятся в пределах зоны роста гексагональной призмы {1010}, при этом простая форма пинакоида, скорее всего, не попала в исследуемую область.

Точки анализа расположены от центра кристалла до его границ примерно на равном расстоянии друг от друга вдоль профилей. Профили расположены таким образом, чтобы захватить все цветные области в кристалле: зеленую и бесцветную.

Содержания редких элементов, а также воды и летучих элементов определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) в Ярославском филиале Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН (г. Ярославль) по методикам (Носова и др., 2002; Портнягин и др., 2002; Portnyagin et al., 2008). Анализы проводились в два приема с использованием различных протоколов при определении летучих (Cl, F, H), легких (B, Li) элементов и основного набора (Na, Mg, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Rb, Cs).

Первичный пучок ионов O_2^+ с энергией 10 кэВ фокусировался на поверхности образца в пятно диаметром 20–30 мкм. Интенсивность тока первичных ионов составляла 5 нА (протокол «летучие») и 1.5 нА (основной протокол). Область сбора вторичных ионов ограничивалась полевой диафрагмой диаметром 10 и 25 мкм соответственно. Вторичные ионы с энергиями в диапазоне 75–125 эВ использовались для формирования аналитического сигнала (прием энергетической фильтрации). Отдельное измерение включало в себя три цикла накопления с дискретным переключением масс-пиков. Содержание редких элементов рассчитывалось из нормализованных к матричному иону $^{30}Si^+$ интенсивностей ионов соответствующих элементов с использованием калибровочных кривых, построенных по набору стандартных стекол (Jochum et al., 2000, 2006).

Определение содержаний P, Sc, Fe, Ni и Co потребовало учета изобарных наложений. Вклад $^{30}Si^{16}O^+$ в расчетах концентрации P оценивался на основании измерения интенсивности сигнала в области 29 а.е.м., формируемого ионами $^{29}Si^+$ и $^{28}Si^{16}O^+$, и природной распространенности изотопов Si. Вычитание сигнала ионов $^{29}Si^{16}O^+$ + $^{28}Si^{17}O^+$ в области 45 а.е.м. при определении содержаний Sc потребовало дополнительного измерения интенсивности сигнала на 44-й массе ($^{28}Si^{16}O^+$ + $^{44}Ca^+$). Вклад $^{44}Ca^+$ находился путем пересчета измеренной интенсивности $^{42}Ca^+$ на основании известных значений природной распространенности изотопов Ca (Aurischio et al., 2018). Сигнал $^{56}Fe^+$ и $^{59}Co^+$ корректировался с учетом спектра кластер-

ных ионов Si_2^+ в предположении, что соотношение интенсивностей ионов Si^+ / Si_2^+ для данной матрицы известно и в условиях контроля уровня зарядки образца изменяется незначительно. Вклад $^{46}Ti^{16}O^+$ учитывался при расчете концентрации Ni на основе измерения изотопа ^{62}Ni . Интенсивность сигнала TiO^+ оценивалась на основании измерений интенсивности ионного тока $^{47}Ti^+$ и известного соотношения интенсивностей Ti^+ / TiO^+ .

При анализе содержания воды применялись стандартные меры понижения уровня фона. До начала измерений каждый образец находился в условиях высокого вакуума (10^{-8} торр) аналитической камеры масс-спектрометра не менее 12 часов. Анализ предварялся процедурой очистки области анализа от проводящей пленки золота и слоя поверхностных загрязнений, осуществляемой ионной бомбардировкой, и процедурой автоподстройки потенциала образца. Статический первичный пучок перекрывал область сбора вторичных ионов, имеющую диаметр 10 мкм, совмещенную с центром подготовленной площадки размером около 40×40 мкм.

Препараты с исследуемыми образцами содержали зерно безводного силиката (оливина), на котором производилось измерение уровня фона, определяемого адсорбцией водородсодержащих молекул из остаточной атмосферы аналитической камеры прибора. Концентрации воды вычислялись из отношения ионных токов $1H^+ / 30Si^+$ на основании калибровочных зависимостей: $C[H_2O] / C[SiO_2] = (I(^1H^+) - I(^1H^+)bg) / I(^{30}Si^+) \times KOЧ \times K(SiO_2)$, где $C[H_2O]$ и $C[SiO_2]$ – концентрации H_2O и SiO_2 в мас. %, $I(^1H^+)$ и $I(^{30}Si^+)$ – измеренные интенсивности вторичных ионов в имп/сек, $I(^1H^+)bg$ – интенсивность фоновых сигналов, КОЧ – коэффициент относительной чувствительности. Поправочный коэффициент $K(SiO_2)$ учитывает зависимость КОЧ от содержания SiO_2 , для которой использовалась линейная аппроксимация: $K(SiO_2) = (1 - (SiO_2 - 50) \times 0.0185)$.

Калибровки получены с использованием образцов природных и экспериментальных стекол (всего 28 стандартных образцов), охватывающих широкий диапазон изменения содержания SiO_2 (41–77 мас. %) и воды (0.1–8 мас. %) (Sobolev, Chaussidon, 1996; Danyushevsky et al., 2000; Kamenetsky et al., 2000; Tamic et al., 2001; Shishkina et al., 2010; неопубликованные данные Р.Е. Бочарникова). По результатам калибровки максимальное отклонение от референсного значения не превышало 15 %, а погрешность определения характеризуется величиной 7%.

Аналогичный подход использовался при расчетах концентраций F и Cl. Стандартное стекло NIST-610 (Rocholl et al., 1997) использовалось в качестве монитора перед проведением аналитической сессии. Погрешность измерения редких элементов не превышала 10 % для концентраций выше 1 г/т и 20 % для концентраций в интервале 0.1–1 г/т. Порог обнаружения редких элементов в основном находится в интервале 0.005–0.010 г/т.

Результаты исследования

Характеристика кристаллов. Образец № 24 прозрачного берилла светло-зелено-желтого цвета на срезе характеризуется зональным изменением цвета. Насыщенность окраски и прозрачность усиливаются от центра к периферии от бесцветного до зелено-желтого оттенка (рис. 1а). Центральная часть составляет примерно 80 % от общей площади поперечного сечения и представляет собой полупрозрачную область белого цвета, скорее всего, с большим количеством газовой-жидких включений. Внешняя часть кристалла – каемка светло-зеленого цвета, мощность которой около 1 мм (примерно 20 % от общего объема). Расположение точек анализа на профилях выбрано таким образом, чтобы несколько точек в каждом траверсе располагались во внешней зеленой зоне кристалла. Направление самих профилей выбрано, чтобы избежать попадания в трещины либо включения.

Образец № 25 прозрачного берилла с более насыщенной зеленой окраской в центре кристалла на приполированной поверхности характеризуется наличием нескольких зон с разной окраской. Первая зона более насыщенного зеленого цвета в центральной части кристалла (точки 3–13) не имеет четких границ. Эта область размыта и, скорее всего, продолжается по удлинению кристалла. Вся остальная часть кристалла (вторая зона) либо слабоокрашенная, либо практически бесцветная. Количество включений и трещин в этом кристалле незначительно. Профиль с точками 1–8 (рис. 1б) расположен в верхней левой части кристалла перпендикулярно грани. Берилл в пределах этого профиля отличается большей насыщенностью цвета. Второй профиль (точки 8–16) большей частью расположен в бесцветной зоне кристалла.

Зональность по редким элементам. Зональность по редким элементам в образце № 24, в целом, согласуется с зональностью окраски. В центральной части кристалла (точки 5–12) содержание

большой части измеренных элементов варьирует незначительно. Контрастность между содержанием элементов в центральной и краевой зоне кристалла наиболее проявлена для Mg, Fe, Cr, V, Sc, Ga, Rb, Cs и Na.

В центральной части кристалла содержание Mg выдержанное (в среднем 1145 г/т). В краевой зоне оно скачкообразно (в 2.5 раза и более) увеличивается (рис. 2а) и достигает максимума на самой границе кристалла (2709 г/т в точке 1 и 2879 г/т в точке 17, табл. 1). Среднее содержание Fe в центральной части составляет 405 г/т (рис. 2б). Распределение Fe в краевой зоне изменяется не так резко по сравнению с Mg. Рост содержания происходит более плавно с увеличением примерно в 1.5 раза, в среднем до 810–833 г/т.

Содержание других металлов, в основном, не превышает 100 г/т. Наиболее контрастным является распределение главного элемента-хромофора Cr: в центральной части кристалла он распределен (рис. 2в) выдержанно от 28 до 32 г/т (при среднем содержании 30 г/т). В краевой зоне содержание его последовательно увеличивается до 99 и 121 г/т в точках 2 и 16 соответственно, но на самом краю кристалла (в точках 1 и 17) происходит резкое (примерно в пять раз) уменьшение содержания Cr до 18–21 г/т.

Распределение другого элемента-хромофора V, отвечающего за зеленую окраску берилла наряду с Cr, имеет некоторые отличия (рис. 2г). При переходе от центральной к краевой зоне содержание V увеличивается скачкообразно (с 16 до 47–52 г/т). В пределах краевой зоны оно меняется незначительно, особенно в точках 2–4. На самом краю кристалла содержание V в обоих профилях падает примерно одинаково до 34–35 г/т (табл. 1).

Натрий не является элементом-хромофором, однако характер его распределения значительно меняется, коррелируя с цветовой зональностью (рис. 2д). В центральной и бесцветной зоне (точки 5–13) содержание Na выдержанное (в среднем 4879 г/т). В краевой зоне (точки 1–3 и 14–17) происходит увеличение его содержания в среднем до 5570–5935 г/т.

Распределение Cs в целом повторяет характер зональности по Na. В центральной части кристалла (точки 5–13) содержание Cs варьирует незначительно и составляет в среднем 245 г/т (рис. 2е). В краевых зонах оно увеличивается до 330–350 г/т. При переходе от центра к краевым зонам фиксируются локальные «всплески» содержания Cs на уровне 350 г/т (точки 4 и 14). Зональность по Rb

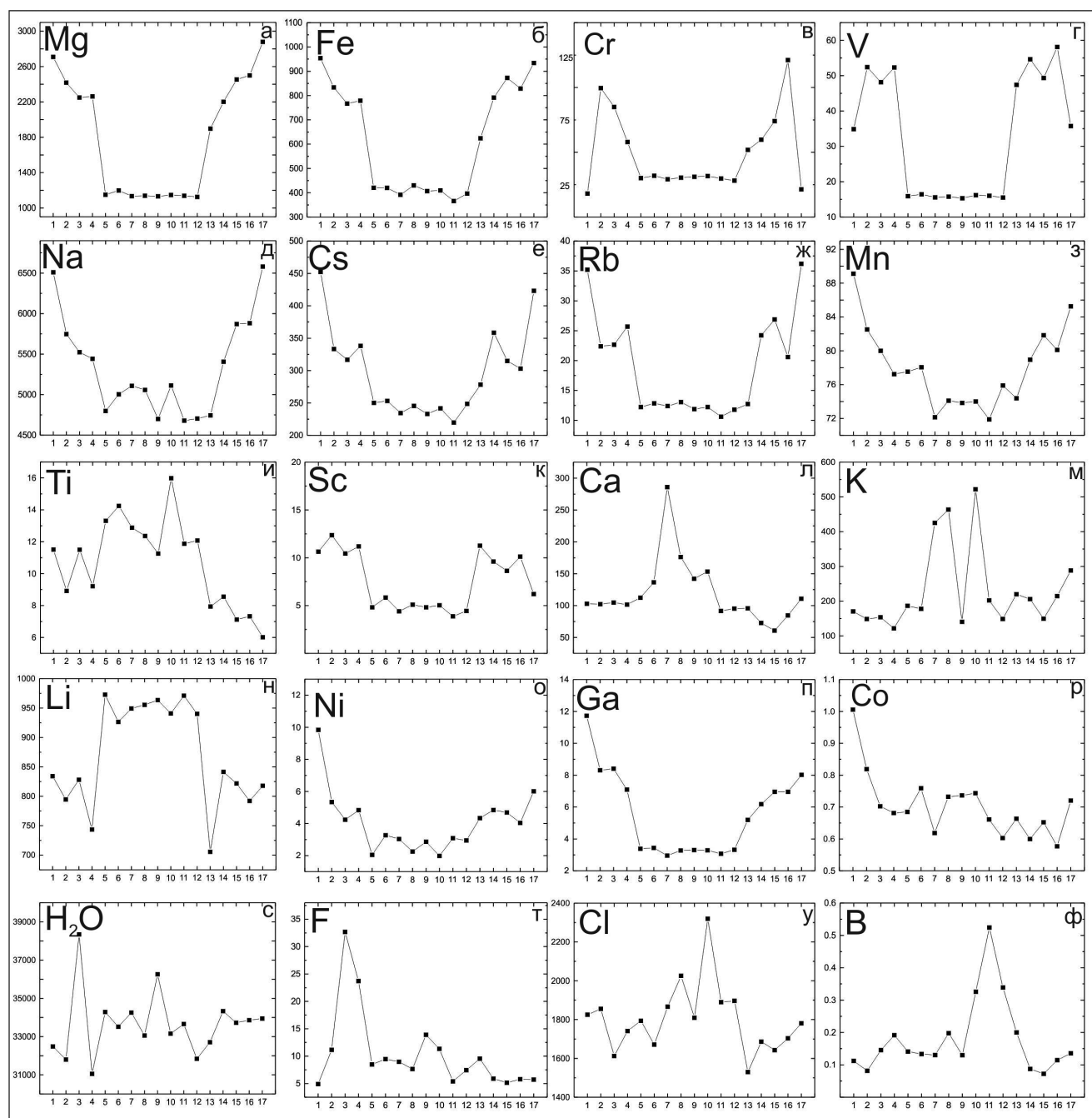


Рис. 2. Зональность по редким элементам (г/т) в образце берилла № 24 из Уральских Изумрудных копей.
Fig. 2. Trace element zoning (ppm) of beryl from the Uralian Izumrudnye Kopi (sample no. 24).

дублирует профиль распределения Cs (рис. 2ж), но при более низких содержаниях. В центральной части содержания Rb в среднем составляют 12 г/т, в краевой части – 27 г/т. В переходных точках 4 и 14 также наблюдаются локальные максимумы содержания Cs.

Содержание Mn в пределах всего кристалла меняется слабо (от 72 до 89 г/т), однако и для этого элемента фиксируется зональность с увеличением

его содержания к краю кристалла (рис. 2з). Если в центральной части (точки 4–13) среднее содержание составляет 75 г/т, то в краевой зоне оно увеличивается до 84 г/т. Содержание Ti незначительно понижается в краевой зоне по сравнению с центром (где в среднем оно составляет 13 г/т), но не симметрично (рис. 2и). В более прозрачной краевой зоне содержание Ti составляет в среднем 7 г/т, а в менее прозрачной – 10 г/т. Содержание Sc

Таблица 1
Table 1Содержание редких элементов в образце берилла № 24 (г/т)
Trace element content of beryl sample no. 24 (ppm)

Точка	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Na	6510	5747	5523	5442	4797	5004	5109	5058	4699	5113	4679	4704	4743	5406	5871	5882	6581
Mg	2709	2418	2250	2262	1150	1198	1134	1139	1131	1146	1138	1125	1897	2201	2453	2500	2879
P	–	29.9	–	–	63.1	77.5	–	21.1	29.2	4.38	19.1	69.6	76.6	75.1	–	–	–
K	170	149	154	122	187	178	425	463	140	522	202	149	220	206	150	215	288
Ca	102	102	104	101	112	136	285	176	142	153	91.4	95.3	95.7	72.7	60.6	84.4	111
Sc	10.6	12.4	10.4	11.2	4.82	5.84	4.40	5.09	4.81	5.02	3.88	4.43	11.3	9.59	8.64	10.1	6.20
Ti	11.5	8.91	11.5	9.20	13.3	14.2	12.9	12.4	11.3	15.9	11.9	12.1	7.94	8.56	7.11	7.32	6.01
V	34.9	52.4	48.1	52.3	15.9	16.4	15.6	15.8	15.3	16.2	16.0	15.5	47.4	54.6	49.4	58.1	35.8
Cr	18.1	99.5	85.0	57.9	30.1	31.8	29.2	30.4	31.1	31.6	29.7	28.1	51.8	59.6	74.1	121	21.4
Mn	89.1	82.5	80.0	77.2	77.5	78.1	72.1	74.1	73.8	74.0	71.9	75.9	74.4	78.9	81.8	80.1	85.2
Fe	954	834	767	779	421	420	392	430	407	409	366	396	624	792	873	829	934
Co	1.00	0.82	0.70	0.68	0.68	0.76	0.62	0.73	0.74	0.74	0.66	0.60	0.66	0.59	0.65	0.58	0.72
Ni	9.84	5.33	4.23	4.83	2.04	3.27	3.04	2.25	2.86	1.99	3.08	2.94	4.33	4.85	4.69	4.04	6.01
Ga	11.7	8.31	8.41	7.09	3.39	3.44	2.95	3.28	3.31	3.28	3.07	3.32	5.19	6.19	6.96	6.96	8.02
Rb	35.2	22.4	22.6	25.7	12.2	12.8	12.4	13.05	11.9	12.2	10.6	11.8	12.7	24.2	26.9	20.6	36.2
Cs	452	333	317	338	250	253	234	245	233	242	220	249	278	358	315	303	423
B	0.11	0.08	0.16	0.19	0.14	0.13	0.13	0.19	0.13	0.33	0.52	0.34	0.19	0.09	0.07	0.11	0.14
Li	834	795	828	744	973	927	949	955	963	941	971	940	706	841	822	792	818
H ₂ O	32482	31799	38343	31052	34282	33515	34253	33058	36258	33156	33655	31837	32705	34332	33723	33858	33946
F	4.90	11.1	32.7	23.7	8.49	9.46	8.97	7.65	13.9	11.3	5.38	7.45	9.54	5.90	5.15	5.78	5.71
Cl	1825	1855	1613	1741	1794	1671	1866	2025	1809	2319	1889	1896	1529	1686	1643	1704	1781

Примечание. Здесь и в табл. 2, прочерк – содержание элемента не определено.

Note. Here and in Table 2, dash – not detected.

в пределах кристалла также варьирует ограниченно (от 4 до 12 г/т), но зональность для него проявлена контрастно (рис. 2к): содержание увеличивается в краевой зоне в среднем до 10 г/т по сравнению с 5 г/т в центральной части.

Распределение Са, в целом, совпадает с цветовой зональностью кристалла (рис. 2л). В точках 1–5 и 11–17 (зеленая зона) содержание Са стабильно и варьирует на уровне 100 г/т, тогда как в центральной части (точки 6–12, бесцветная зона) происходит резкое увеличение содержания до 150 г/т. В точке 7 отмечен скачкообразный рост до 286 г/т. Распределение К также зонально (рис. 2м). В краевых точках (1–6 и 11–17) содержание элемента стабильно. В краевых зонах кристалла его поведение зависит от прозрачности. В непрозрачной краевой зоне содержание К составляет в среднем 160 г/т, в прозрачной – 204 г/т. Содержание К в центре кристалла составляет в среднем 470 г/т (не учитывая точку 7).

Распределение Li в целом коррелирует с цветовой зональностью кристалла (рис. 2н) с равномерным распределением по цветовым зонам. Так, в зеленых зонах (точки 1–3 и 14–17) содержание Li составляет 706–841 г/т. В центральной части (точки 5–12) распределение Li не зонально и его содержание составляет в среднем 952 г/т. Примечательной особенностью зональности по Li являются четко выраженные «провалы» в содержании элемента в переходных точках между центральной и краевой зонами. Так, в точке 4 содержание Li падает до 744 г/т, а в точке 13 достигает минимального значения 706 г/т.

Содержание Ni и Ga составляет 2–12 г/т, при этом в краевой непрозрачной части (точки 1–4) отмечены максимальные концентрации (рис.

Таблица 2
Table 2

Содержание редких элементов в образце берилла № 25 (г/т)
Trace element content of beryl sample no. 25 (ppm)

Точка	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Na	6077	6545	5547	4490	4769	4299	4862	4601	4591	4423	4062	5031	5788	5917	6535	6046
Mg	2704	2970	2656	2759	2911	2642	3173	2917	2813	2558	2373	2676	2619	2296	2880	2501
P	87.0	84.8	56.8	77.0	135	63.3	—	51.4	103	65.8	52.7	—	120	28.7	136	13.9
K	111	150	122	91.6	101	169	103	93.3	88.9	125	129	512	258	346	226	107
Ca	66.1	74.1	247	82.7	85.6	69.2	65.4	72.7	77.9	179	87.7	232	96.5	133	93.2	36.7
Sc	9.23	9.18	16.8	41.5	40.7	52.6	51.6	48.6	49.9	37.5	34.7	27.2	11.0	8.00	8.52	9.17
Ti	6.98	7.33	6.84	6.43	6.52	6.15	12.4	11.2	6.27	9.34	5.52	9.76	6.57	6.14	6.05	7.01
V	45.4	46.4	60.4	87.7	88.4	84.2	85.1	82.0	85.1	87.5	82.1	68.5	51.5	50.2	44.6	49.3
Cr	4.29	34.3	193	310	295	372	439	404	419	309	229	155	161	42.9	26.2	3.61
Mn	83.1	91.0	83.2	84.3	79.5	76.7	76.3	79.9	82.1	75.9	77.3	75.2	81.1	83.0	92.3	81.7
Fe	878	843	694	623	556	602	679	632	626	589	526	602	665	721	818	797
Co	0.75	1.06	0.87	0.62	0.64	0.52	0.60	0.61	0.69	0.43	0.46	0.58	0.60	0.65	0.88	0.74
Ni	6.08	9.17	6.07	6.06	5.65	6.12	4.58	5.92	5.56	5.16	6.29	6.29	5.92	5.73	8.55	7.01
Ga	8.67	8.88	8.26	5.87	5.26	5.25	5.21	5.11	5.22	5.46	4.87	4.79	7.71	7.33	8.00	6.97
Rb	26.5	26.5	20.6	14.8	15.8	14.8	14.9	14.8	14.1	13.1	13.8	17.7	24.3	20.0	28.1	21.1
Cs	324	327	361	310	293	350	345	347	354	218	234	264	368	224	311	314
B	0.08	0.07	0.07	0.06	0.08	0.07	0.09	0.09	0.06	0.21	0.06	0.38	0.09	0.06	0.07	0.12
Li	835	814	673	401	389	383	400	397	385	393	377	437	743	853	773	853
H ₂ O	33294	33978	32750	32572	33020	34595	34880	32983	34174	31075	31687	31795	30534	30534	29229	32588
F	7374	7863	6724	5307	5569	5217	5725	5454	5433	5172	4816	6262	7181	7359	7872	7342
Cl	1825	1855	1613	1741	1794	1671	1866	2025	1809	2319	1889	1896	1529	1686	1643	1704

2о, 2п). Распределение Со повторяет таковое для Ni вплоть до роста содержания в точках 1–4 (рис. 2р), но при гораздо меньших содержаниях (не более 1 г/т).

Распределение летучих компонентов не зонально. Содержание воды составляет в среднем 33662 г/т, F – 10 г/т, Cl – 1803 г/т (рис. 2с, 2т, 2у). Для точки 3 установлены синхронные пики воды и F. Содержание Cl, напротив, в точке 3 понижается. В целом содержание Cl максимально в центральной части (в среднем 1909 г/т) и минимально в прозрачной краевой зоне (1669 г/т). Содержание В незначительно и не превышает 0.5 г/т.

В образце № 25 характер распределения ряда редких элементов также согласуется с зональностью окраски. Содержание Fe заметно отличается в центральной и краевой частях кристалла (рис. 3а). В центральной части (точки 5–11) содержание Fe уменьшается от точки 7 (679 г/т) к границам этой зоны, где в точке 11 отмечено минимальное содержание 526 г/т (табл. 2.). Далее в каждой краевой зоне происходит рост содержания Fe – до 878 г/т в точке 1 и 818 г/т в точке 15. Распределение содержаний Mn сходно с таковым для Fe (рис. 3б). Центральная часть кристалла характеризуется равномерным распределением Mn (в среднем 78 г/т), а его краевые части – увеличением содержания до 92 г/т. При этом на краю кристалла происходит резкое уменьшение содержания до 82 г/т.

Распределение Mg более сложное (рис. 3в). Максимальное содержание в центре фиксируется, как и для Fe, в точке 7 (3173 г/т). К периферии содержание Mg понижается синусоидально. В точках 1–6 среднее содержание составляет 2774 г/т, в точках 11–16 – 2557 г/т.

Распределение элементов-хромофоров Cr и V зонально при сравнении центральной и краевой части кристалла. Содержание Cr максимально в точке 7 (439 г/т) (рис. 3г). На «левой» границе центральной зоны (точки 4 и 5) оно уменьшается примерно до 300 г/т, на «правой» границе (точки 12 и 13) – до 155 г/т. В обеих краевых зонах проис-

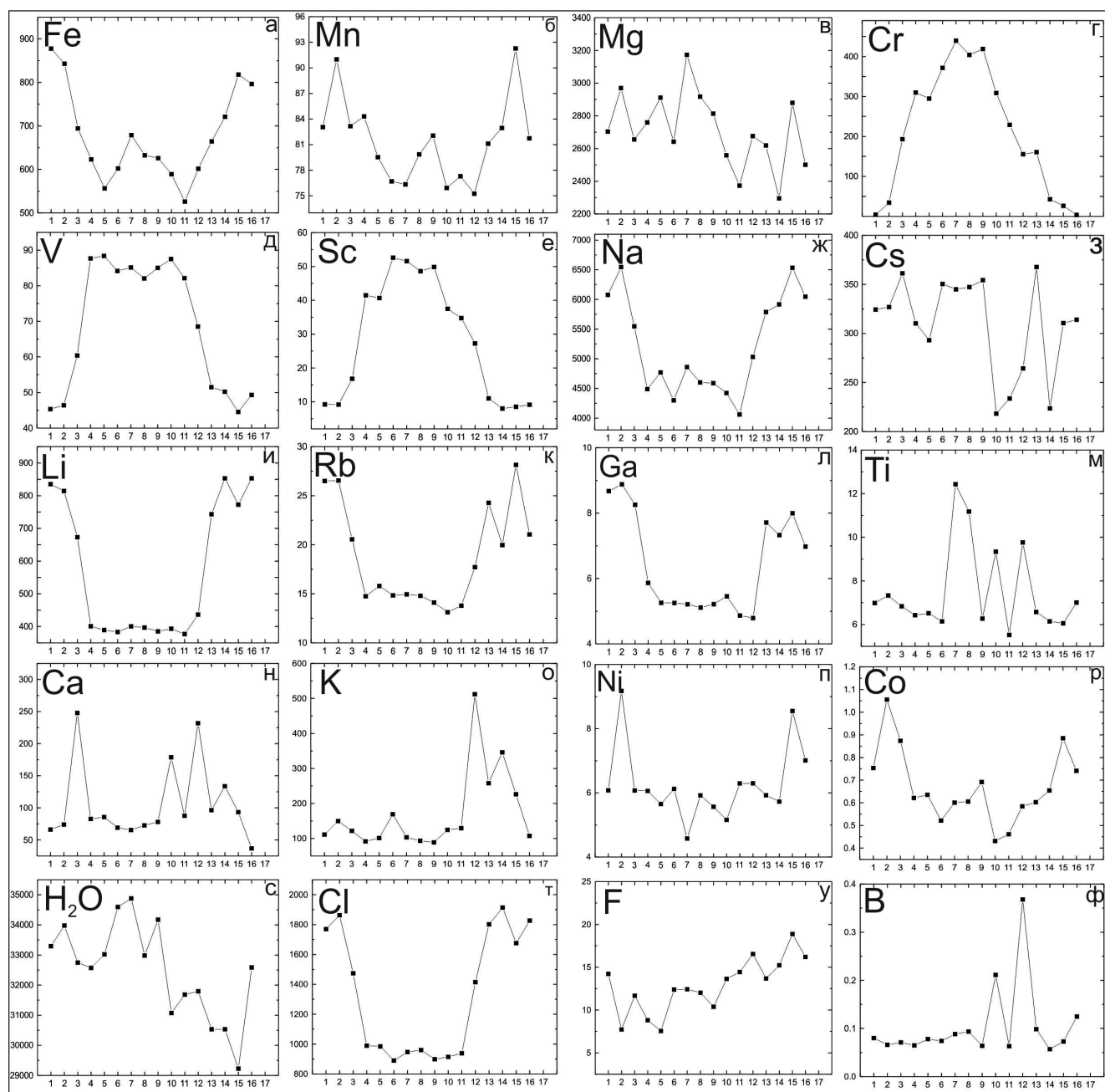


Рис. 3. Зональность по редким элементам (г/т) в образце берилла № 25 из Уральских Изумрудных копей.
Fig. 3. Trace element zoning (ppm) of beryl from the Uralian Izumrudnye Kopi (sample no. 25).

ходит резкое падение содержания Cr вплоть до 4 г/т в крайних точках 1 и 16. Содержание V также резко понижается в краевых зонах кристалла (точки 1–3 и 12–16) до 45 г/т (рис. 3д). В центральной зоне кристалла (точки 4–11) распределение V имеет «плоский» характер в отличие от Cr. Среднее содержание V в центре кристалла составляет около 85 г/т. Сходное распределение свойственно Sc (рис. 3е). В центральной части кристалла (точки 4–12) оно плавно понижается к краю от 53 до 27 г/т. В

краевой части содержание выдержанное и составляет около 10 г/т.

Содержание Na минимально в центральной части (точки 4–11) и в среднем составляет 4512 г/т (рис. 3ж). В краевых зонах происходит резкий рост содержания Na примерно до 6540 г/т, но на самой границе кристалла содержание снижается до 6046 г/т. Cs неравномерно распределен в кристалле (рис. 3з). Его содержание изменяется в пределах 218–368 г/т, при этом наблюдается большой

разброс значений даже между соседними точками. Точки более насыщенного цвета (1–9) имеют среднее содержание 335 г/т. В другой части кристалла (точки 10–16), за исключением точки 13, среднее содержание Cs гораздо ниже и составляет 261 г/т.

Содержание Li равномерно распределено в центральной части кристалла (рис. 3и) и не превышает в среднем 396 г/т (точки 4–12). В краевой части кристалла содержания увеличиваются примерно в 2.5 раза (до 853 г/т). Характер распределения Rb аналогичен таковому для Li (рис. 3к). Центральная часть содержит в среднем 14 г/т Rb, а в краевой части происходит увеличение его содержания до 26 г/т. Распределение содержаний Ga имеет сходный характер (рис. 3л) со стабильными концентрациями в центральной зоне (точки 5–12), не превышающими 5 г/т. В краевой зоне кристалла содержания увеличиваются до 7–9 г/т.

Распределение Ti имеет сложный характер (рис. 3м). Краевые зоны кристалла характеризуются стабильным содержанием в пределах 6–7 г/т, тогда как центральная часть отличается нестабильным распределением элемента в пределах 5–12 г/т. Содержания Ca равномерно распределены в зеленой зоне (точки 1–9, за исключением точки 3) и в среднем не превышают 100 г/т (рис. 3н). В более прозрачной зоне содержания Ca неравномерно возрастают до точки 12 (240 г/т), после чего характер распределения меняется. Содержания Ca уменьшаются, достигая на краю кристалла (точка 16) минимального значения 67 г/т. Содержание K равномерно в пределах части кристалла с более насыщенной окраской и до точки 11 составляет в среднем 117 г/т (рис. 3о). В точке 12 происходит резкое увеличение уровня содержания K до 512 г/т с последующим постепенным уменьшением к краю кристалла (точка 16) до 107 г/т.

Содержания Ni и Co изменяется в узких пределах от 4 до 9 г/т для Ni и от 0.4 до 1 г/т для Co (рис. 3п, 3р). Для обоих элементов в точках 2 и 15 происходит всплеск содержания с последующим уменьшением на границе кристалла.

Летучие компоненты (вода, Cl, F) характеризуются разным распределением. Распределение Cl в кристалле аналогично распределению Ga и Li (рис. 3т). Содержание в центральной части (точки 4–11) составляет в среднем 940 г/т. К краю (точки 2 и 14) оно увеличивается в среднем до 1900 г/т, понижаясь примерно до 1770 г/т на краю кристалла. Содержание воды в пределах кристалла

с более насыщенной окраской (точки 1–9) составляет 33583 г/т (рис. 3с). В остальной части кристалла среднее содержание воды ниже (31063 г/т) и характеризуется понижением к краю (29229 г/т в точке 15), возрастая до 32588 г/т в точке 16. Содержание F, напротив, в части с более насыщенной окраской (точки 1–9) составляет в среднем 11 г/т, а в остальной части кристалла – 16 г/т (рис. 3у).

Обсуждение результатов

Неоднородность внутреннего строения кристаллов изумруда в значительной степени определяется зональным распределением Sr и первичных флюидных включений (Жернаков, 1980). Для уральских изумрудов основными элементами зональности являются бесцветная и зеленая прозрачные зоны и молочно-белая полупрозрачная. Слабая прозрачность молочно-белой зоны обусловлена многочисленными флюидными включениями. Зональная окраска уральских изумрудов обусловлена чередованием бесцветных и зеленых зон, реже – молочно-белых, бесцветных и зеленых. Наиболее широкие зеленые зоны характерны для внешних частей кристаллов (Жернаков, 1980). Изученные кристаллы берилла, помимо отличий в характере окраски, также отличаются по зональности. В образце 24 интенсивность окраски повышается от центра к периферии кристалла от бесцветного до зелено-желтого оттенка (рис. 1а). В образце 25, напротив, более насыщенная зеленая окраска фиксируется в центре кристалла (рис. 1б).

Несмотря на то, что кристаллы берилла часто зональны с чередованием зон различного цвета и/или оттенка, исследования зональности распределения редких элементов ограничены (Marshall et al., 2012, 2016; Lum et al., 2016; Bacik et al., 2019).

Зональное распределение Fe в аквамарине из вулканического комплекса Эронго (Намибия), определяющее интенсивность его окраски, положительно коррелирует с характером распределения Ti, Na, Mg, Cs и Sc и отрицательно – с Si и Al (Lum et al., 2016). Такое соотношение связано либо с прямым изоморфным замещением Al^{3+} в октаэдрической позиции трехвалентными катионами (Fe^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+}), либо с привлечением одновалентных катионов (Na^+ , Cs^+) для достижения баланса по заряду при изоморфном замещении Al^{3+} на двухвалентные катионы (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}).

Сложная зональность аквамарина из пегматитов Высоких Татр (Словакия), проявленная в рас-

пределении Mg, Fe и Na, также объясняется компенсирующим вхождением Na при изоморфном замещении двухвалентными катионами трехвалентного Al (Bacik et al., 2019). Резкое обеднение краевой зоны берилла Na связывается уже с одновременной или предшествующей кристаллизацией альбита, что приводит к его дефициту при дорастании каймы берилла.

Для зонального изумруда из месторождения Давдар (Китай) установлена положительная корреляция Cr, V, Mg и Na. Рост содержания этих элементов проявлен в яркоокрашенных зонах кристалла (Marshall et al., 2012). Положительная корреляция между Cr и V и менее выраженная между этими элементами и Fe установлена для зонального изумруда из австралийского месторождения Пуна (Marshall et al., 2016). Вариации в содержании Cr и V в изумруде объяснены колебаниями состава флюида, которые в меньшей степени воздействуют на содержание Fe.

Исследование распределения редких элементов для двух разновидностей гелиодора из грейзенов месторождения Шерловая Гора выявило разный характер ростовой зональности (Гаврильчик и др., 2021). В яркоокрашенном гелиодоре содержания Fe, Ti и Sc положительно коррелируют с содержанием Na, K, Cs и Li, а также воды и Cl, и увеличиваются от центра к краю кристалла. Такой характер зональности отвечает широко проявленному в берилле типу изоморфизма, когда происходит либо прямое замещение трехвалентного Al трехвалентными Fe и Sc, либо его замещение двухвалентным Fe с компенсацией заряда, обеспечиваемой вхождением одновалентных крупноионных литофильных элементов (Na, Cs, Li, K, Rb) в структурные каналы берилла. Одновременно с этим происходит вхождение в каналы воды и Cl. Большая часть кристалла прозрачного светлоокрашенного гелиодора гомогенна по составу, а содержания редких элементов изменяются только в узкой краевой зоне: содержание Na, Li и Cl уменьшается в краевой зоне, отрицательно коррелируя как с Fe, Ti и Sc, так и с K, Ca и Cs. Уменьшение содержания этих элементов, вероятно, вызвано одновременной кристаллизацией гелиодора с минералами-концентраторами Na, Li и Cl, например, альбитом и литиевой слюдой. В обоих кристаллах гелиодора зональность окраски либо отсутствует, либо проявлена незначительно (Гаврильчик и др., 2021).

Для изученных кристаллов берилла из Уральских Изумрудных копей, отличающихся как по ха-

рактеру, так и по типу зональности окраски, установлены две разновидности зональности по редким элементам. В первом случае, содержания элементов закономерно изменяются к краю кристалла вне зависимости от характера окраски центральной и краевой частей кристалла. Содержание Na, Mn, Ga, Fe и Rb увеличивается к периферии обоих кристаллов с образованием U-образной зональности. Менее отчетливо U-образная зональность проявлена для Ni и Co. Содержание Ti, наоборот, уменьшается к краю, образуя колоколообразную зональность (рис. 2, 3).

Зональность ряда элементов отличается. В образце № 24 распределение Sc, Cr и V характеризуется U-образной зональностью с увеличением содержания к краю кристалла, Li – колоколообразной зональностью. В образце № 25 распределение этих элементов диаметрально противоположное. Если рассмотреть распределение каждого элемента одновременно для двух кристаллов, то заметно, что содержание каждого из этих элементов совпадает в краевой зоне обоих кристаллов при резко отличающемся распределении в центральной части (рис. 4). Краевая зона каждого кристалла имеет сопоставимый по интенсивности и прозрачности характер окраски, несмотря на отличие в цветовой гамме. Есть все основания связывать поведение Sc, Cr, V и Li берилла из Уральских Изумрудных копей с характером цветовой зональности. Влияние Cr и V на проявление зеленой и желто-зеленой окраски в берилле является широко известным (Куприянова, 1989). Однако для Sc и Li ранее такие данные не были получены.

По ряду элементов зональность проявлена в образце № 24, но при этом не проявлена в образце № 25. В образце № 24 распределение Mg и Cs U-образно, а распределение K – колоколообразное. В образце № 25 проявлена U-образная зональность по Cl, не фиксируемая в образце 24 (рис. 2 и 3).

В кристалле берилла с зеленым оттенком (обр. № 25) наблюдается повышенное содержание ряда элементов (Mg, Cs, F, K,) и воды в части профиля (точки 1–9) с более насыщенной (менее прозрачной) окраской. Возможно, что корреляция содержания этих элементов с насыщенностью окраски определяется наличием флюидных включений.

Рассматривая соотношение сумм щелочных и переходных элементов в составе берилла (рис. 5), следует отметить, что точки составов для каждой зоны кристалла образуют индивидуальные трен-

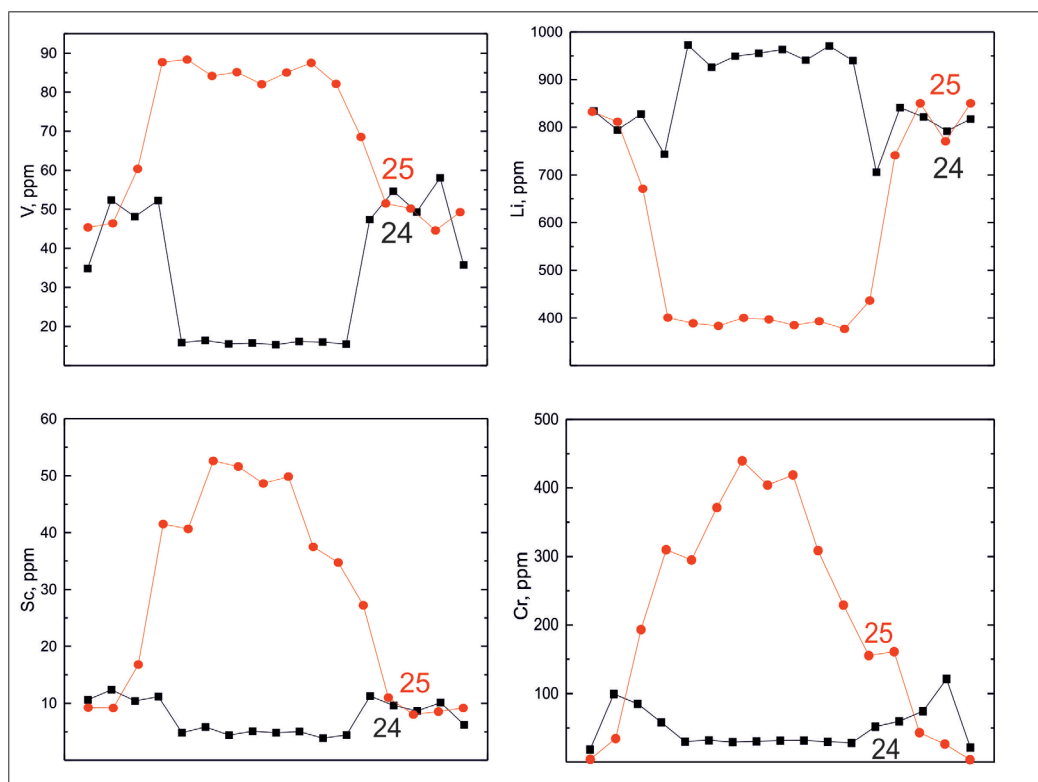


Рис. 4. Зональность по некоторым редким элементам (г/т) в берилле из Уральских Изумрудных копей.
Fig. 4. Selected trace element zoning (ppm) of beryl from the Uralian Izumrudnye Kopi.

ды. Состав слабоокрашенной центральной зоны в образце № 24 отличается сравнительно узким диапазоном содержания обеих групп элементов и минимальным содержанием переходных элементов. Краевая зона в образце № 24 с более интенсивной окраской в желто-зеленых тонах характеризуется как более высоким содержанием рассматриваемых элементов, так и широким диапазоном значений. Как для центральной, так и для краевой зоны тренды фигуративных точек демонстрируют положительную корреляцию.

Центральная часть кристалла берилла (обр. № 25) с относительно интенсивной зеленой окраской отличается повышенным содержанием переходных элементов (в том числе, обеспечивающих окраску этой зоны) и пониженным – щелочных элементов. Фигуративные точки образуют тренд с четко выраженной положительной корреляцией. Слабоокрашенная краевая зона этого кристалла отличается от центральной повышенным содержанием щелочных элементов при сохранении содержаний переходных элементов. Корреляция между фигуративными точками не фиксируется. Точки, относящиеся к краевым зонам обоих кристаллов,

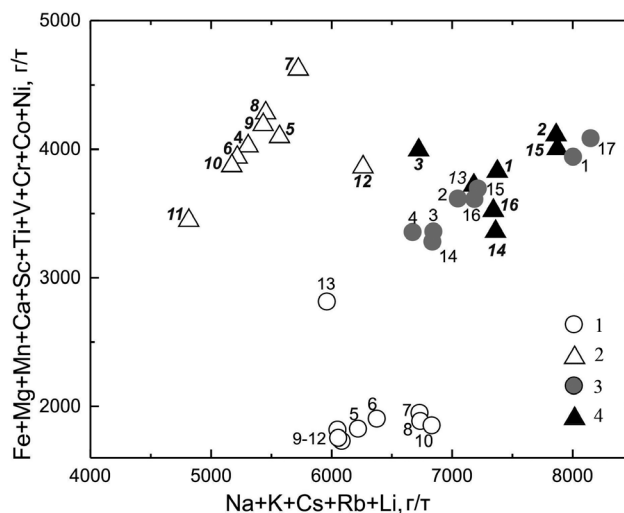


Рис. 5. Соотношение щелочных и переходных элементов в берилле из месторождения Уральские Изумрудные копи.

Здесь и на рис. 6, 1, 2 – точки анализов в образцах №№ 24 (1) и 25 (2); 3, 4 – центральная (3) и краевая (4) части кристалла.

Fig. 5. Correlation between alkaline and transition elements in beryl from the Urals Izumrudnye Kopi.

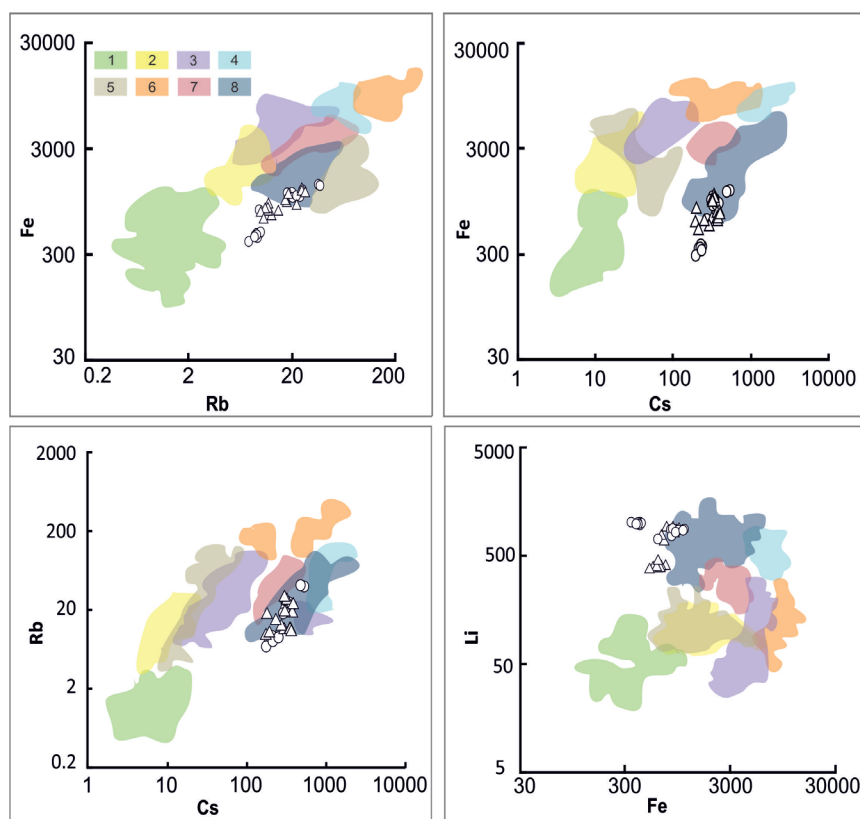
Here and in Figs. 6, 1, 2 – analytical points for samples nos. 24 (1) and 25 (2); 3, 4 – central (3) and marginal (4) parts of the crystal.

Рис. 6. Соотношения редких элементов (г/т) в изумрудах различных местонахождений (Saeseaw et al., 2019).

Поля составов для изумрудов из: 1 – Колумбии, 2 – Китая, 3 – Бразилии, 4 – Замбии, 5 – Афганистана, 6 – Мадагаскара, 7 – Эфиопии, 8 – России (Урал).

Fig. 6. Trace element correlations (ppm) in emeralds from various occurrences (Saeseaw et al., 2019).

Compositional fields of emeralds from: 1 – Colombia, 2 – China, 3 – Brazil, 4 – Zambia, 5 – Afghanistan, 6 – Madagascar, 7 – Ethiopia, 8 – Russia (Urals).



занимают на диаграмме (рис. 5) близкое положение. Это может свидетельствовать о близких параметрах кристаллизации для них. На дискриминационных диаграммах, предложенных для идентификации изумрудов из различных регионов мира (Saeseaw et al., 2019), точки составов для бериллов из Уральских Изумрудных копей ожидаемо либо попадают в поле составов уральских изумрудов, либо тяготеют к нему (рис. 6).

Заключение

В результате исследований распределения редких элементов в берилле с различным типом цветовой зональности из Уральских Изумрудных копей установлено, что содержания ряда элементов закономерно изменяются к краю кристалла вне зависимости от характера окраски центральной и краевой частей кристалла. Содержания Na, Mn, Ga, Fe и Rb увеличиваются к периферии обоих кристаллов, формируя U-образный тип зональности. Менее отчетливо U-образный характер зональности проявлен для Ni и Co. Содержание Ti, наоборот, уменьшается к краю, образуя колоколообразную зональность.

Распределение ряда элементов демонстрирует иной характер зональности. Для кристалла берилла (обр. 24), насыщенность окраски и прозрачность

которого увеличивается от центра к периферии кристалла от бесцветного до зелено-желтого оттенка, распределение Sc, Cr и V формирует U-образную зональность с увеличением содержания к краю кристалла, Li – колоколообразную зональность. В кристалле прозрачного берилла с более насыщенной зеленой окраской в центре (обр. 25) характер зональности в распределении этих элементов диаметрально противоположный – Sc, Cr и V демонстрируют колоколообразную зональность, Li – U-образную зональность. Следует отметить, что содержание каждого из этих элементов для обоих кристаллов совпадает в краевых зонах, имеющих сопоставимый (пускай и субъективно) по интенсивности и прозрачности характер окраски, несмотря на отличие в цветовой гамме при резко отличающемся распределении в центральной части.

Авторы признательны С.Г. Симакину и Е.В. Потапову за аналитические работы на ионном микрозонде. Помощь М.В. Никитиной и А.В. Березина при пробоподготовке в значительной степени способствовала выполнению исследования. Критические замечания М.П. Попова способствовали улучшению качества работы. Исследование выполнено в рамках темы НИР ИГГД РАН (FMNU-2019-0002).

Литература

- Бидный А.С., Бакшеев И.А., Попов М.П., Аносова М.О.** (2011) Сравнительная характеристика берилла из месторождений Уральской изумрудоносной полосы по данным ЛА-ИСП-МС-и ИК-спектроскопии. *Вестник Московского университета*, 4(2), 34–41.
- Гаврильчик А.К., Скублов С.Г., Котова Е.Л.** (2021) Редкоэлементный состав берилла из месторождения Шерловая Гора, Юго-Восточное Забайкалье. *Записки РМО*, (2), 1–14.
- Жернаков В.И.** (1980) Морфология и внутреннее строение уральских изумрудов / Онтогенез пегматитов Урала. Свердловск, УНЦ АН СССР, 79–90.
- Куприянова И.И.** (1989) Берилл / Типоморфизм минералов. М., Недра, 1989. С. 69–85.
- Куприянова И.И.** (2002) О генезисе Малышевского бериллий-изумрудного месторождения (Средний Урал, Россия). *Геология рудных месторождений*, 44(4), 304–320.
- Носова А.А., Сазонова Л.В., Наркисова В.В., Симакин С.Г.** (2002) Элементы-примеси в клинопироксенах из палеозойских вулканитов Тагильской островной дуги Среднего Урала. *Геохимия*, (3), 254–268.
- Портнягин М.В., Симакин С.Г., Соболев А.В.** (2002) Фтор в примитивных магмах офиолитового комплекса Троодос (о. Кипр): методика определения и основные результаты. *Геохимия*, (7), 691–699.
- Aurischio C., Conte A.M., Medeghini L., Ottoloni L., De Vito C.** (2018) Major and trace element geochemistry of emerald from several deposits: Implications for genetic models and classification schemes. *Ore Geology Reviews*, 94, 351–366.
- Bacik P., Fridrichova J., Uher P., Rybar S., Bizovska V., Luptakova J., Vrablikova D., Pukancik L., Vaculovic T.** (2019) Octahedral substitution in beryl from weakly fractionated intragranitic pegmatite Predne Solisko, Tatry Mountains (Slovakia): the indicator of genetic conditions. *Journal of Geosciences*, 64, 59–72.
- Danyushevsky L.V., Eggins S.M., Falloon T.J., Christie D.M.** (2000) H₂O abundance in depleted to moderately enriched mid-ocean ridge magmas; Part I: Incompatible behaviour, implications for mantle storage, and origin of regional variations. *Journal of Petrology*, 41, 1329–1364.
- Giuliani G., Groat L.A., Marshall D., Fallick A.E., Branquet Y.** (2019) Emerald deposits: A review and enhanced classification. *Minerals*, 9, 105.
- Jochum K.P., Dingwell D.B., Rocholl A., Stoll B., Hofmann A.W., Becker S., Besmehn A., Besserte D., Dietze H.J., Dulski P., Erzinger J., Hellebrand E., Hoppe P., Horn I., Janssens K., Jenner G.A., Klein M., McDonough W.F., Maetz M., Mezger K., Münker C., Nikogosian I.K., Pickhardt C., Raczek I., Rhede D., Seufert H.M., Simakin S.G., Sobolev A.V., Spettel B., Straub S., Vincze L., Wallianos A., Weckwerth G., Weyer S., Wolf D., Zimmer M.** (2000) The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis. *Geostandards Newsletter*, 24, 87–133.
- Jochum K.P., Stoll B., Herwig K., Willbold M., Hofmann A.W., Amini M., Aarburg S., Abouchami W., Hellebrand E., Mocek B., Raczek I., Stracke A., Alard O., Bouman C., Becker S., Dücking M., Brätz H., Klemm R., De Bruin D., Canil D., Cornell D., De Hoog C.J., Dalpé C., Danyushevsky L., Eisenhauer A., Gao Y., Snow J.E., Groschopf N., Günther D., Latkoczy C., Guillon M., Hauri E.H., Höfer H.E., Lahaye Y., Horz K., Jacob D.E., Kaseann S.A., Kent A.J.R., Ludwig T., Zack T., Mason P.R.D., Meixner A., Rosner M., Misawa K., Nash B.P., Pfänder J., Premo W.R., Sun W.D., Tiepolo M., Vannucci R., Vennemann T., Wayne D., Woodhead J.D.** (2006) MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7, Q02008.
- Kamenetsky V.S., Everard J.L., Crawford A.J., Varne R., Eggins S.M., Lanyon R.** (2000) Enriched end-member of primitive MORB melts: Petrology and geochemistry of glasses from Macquarie island (SW Pacific). *Journal of Petrology*, 41, 411–430.
- Karampelas S., Al-Shaybani B., Mohamed F., Sangsawong S., Al-Alawi A.** (2019) Emeralds from the most important occurrences: chemical and spectroscopic data. *Minerals*, 9, 561.
- Lum J.E., Viljoen F., Cairncross B., Frei D.** (2016). Mineralogical and geochemical characteristics of beryl (aquamarine) from the Erongo volcanic complex, Namibia. *Journal of African Earth Sciences*, 124, 104–125.
- Marshall D., Downes P.J., Ellis S., Greene R., Loughrey L., Jones P.** (2016) Pressure–temperature–fluid constraints for the Poona emerald deposits, Western Australia: fluid inclusion and stable isotope studies. *Minerals*, 6, 130.
- Marshall D., Pardieu V., Loughrey L., Jones P., Xue G.** (2012) Conditions for emerald formation at Davdar, China: fluid inclusion, trace element and stable isotope studies. *Mineralogical Magazine*, 76, 213–226.
- Popov M.P.** (2016) Mineralogical signs of rare-metal and semi-precious ore mineralization in the Murzinskaya-Aduyskaya beryllium (gemstone) subprovince. *News of the Ural State Mining University*, 43(3), 59–63.
- Popov M.P., Solomonov V.I., Spirina A.V., Ivanov M.A., Kuptsova V.V., Nikolaev A.G.** (2021) An analysis of geochemical features of crystallization of emeralds as an approach to determine the deposit of them. *News of the Ural State Mining University*, 2(62), 16–21.
- Portnyagin M., Almeev R., Matveev S., Holtz F.** (2008) Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma. *Earth and Planetary Science Letters*, 272, 541–552.
- Rocholl A.B.E., Simon K., Jochum K.P., Bruhn F., Gehann R., Kramar U., Luecke W., Molzahn M., Pernicka E., Seufert M., Spettel B., Stummeier J.** (1997) Chemical characterisation of NIST silicate glass certified reference

material SRM 610 by ICP-MS, TIMS, LIMS, SSMS, INAA, AAS and PIXE. *Geostandards Newsletter*, **21**, 101–114.

Saeseaw S., Renfro N.D., Palke A.C., Sun Z., McClure S.F. (2019) Geographic origin determination of emerald. *Gems & Gemology*, **55**, 614–646.

Shishkina T.A., Botcharnikov R.E., Holtz F., Almeev R.R., Portnyagin M.V. (2010) Solubility of H₂O and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa. *Chemical Geology*, **277**, 115–125.

Sobolev A.V., Chaussidon M. (1996) H₂O concentrations in primary melts from island arcs and mid-ocean ridges: Implications for H₂O storage and recycling in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **137**, 45–55.

Tamir N., Behrens H., Holtz F. (2001) The solubility of H₂O and CO₂ in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO-H₂O fluid phase. *Chemical Geology*, **174**, 333–347.

References

Aurisicchio C., Conte A.M., Medeghini L., Ottoloni L., De Vito C. (2018) Major and trace element geochemistry of emerald from several deposits: implications for genetic models and classification schemes. *Ore Geology Reviews*, **94**, 351–366.

Bacik P., Fridrichova J., Uher P., Rybar S., Bizovska V., Luptakova J., Vrablikova D., Pukancik L., Vaculovic T. (2019) Octahedral substitution in beryl from weakly fractionated intragranitic pegmatite Predne Solisko, Tatry Mountains (Slovakia): the indicator of genetic conditions. *Journal of Geosciences*, **64**, 59–72.

Bidny A.S., Baksheev I.A., Popov M.P., Anosova M.O. (2011) Beryl from deposits of the Urals Emerald Belt, Russia: ICP-MS-LA and infrared spectroscopy study. *Moscow University Geology Bulletin*, **66**(2), 108–115.

Danyushevsky L.V., Eggins S.M., Falloon T.J., Christie D.M. (2000) H₂O abundance in depleted to moderately enriched mid-ocean ridge magmas; Part I: Incompatible behaviour, implications for mantle storage, and origin of regional variations. *Journal of Petrology*, **41**, 1329–1364.

Gavrilchik A.K., Skublov S.G., Kotova E.L. (2021) [Trace element composition of beryl from the Sherlovaya Gora deposit, Southeastern Transbaikalia, Russia]. *Zapiski RMO [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, (2), 1–14 (in Russian)

Giuliani G., Groat L.A., Marshall D., Fallick A.E., Branquet Y. (2019) Emerald deposits: a review and enhanced classification. *Minerals*, **9**, 105.

Jochum K.P., Dingwell D.B., Rocholl A., Stoll B., Hofmann A.W., Becker S., Besmehn A., Besserte D., Dietze H.J., Dulski P., Erzinger J., Hellebrand E., Hoppe P., Horn I., Janssens K., Jenner G.A., Klein M., McDonough W.F., Maetz M., Mezger K., Münker C., Nikogosian I.K., Pickhardt C., Raczek I., Rhede D., Seufert H.M., Simakin S.G., Sobolev A.V., Spettel B., Straub S., Vincze L., Wallianos A., Weckwerth G., We-

yer S., Wolf D., Zimmer M. (2000) The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis. *Geostandards Newsletter*, **24**, 87–133.

Jochum K.P., Stoll B., Herwig K., Willbold M., Hofmann A.W., Amini M., Aarburg S., Abouchami W., Hellebrand E., Mocek B., Raczek I., Stracke A., Alard O., Bouman C., Becker S., Dücking M., Brätz H., Klemm R., De Bruin D., Canil D., Cornell D., De Hoog C.J., Dalpé C., Danyushevsky L., Eisenhauer A., Gao Y., Snow J.E., Groschopf N., Günther D., Latkoczy C., Guilong M., Hauri E.H., Höfer H.E., Lahaye Y., Horz K., Jacob D.E., Kasemann S.A., Kent A.J.R., Ludwig T., Zack T., Mason P.R.D., Meixner A., Rosner M., Misawa K., Nash B.P., Pfänder J., Premo W.R., Sun W.D., Tiepolo M., Vannucci R., Vennemann T., Wayne D., Woodhead J.D. (2006) MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **7**, Q02008.

Kamenetsky V.S., Everard J.L., Crawford A.J., Varne R., Eggins S.M., Lanyon R. (2000) Enriched end-member of primitive MORB melts: Petrology and geochemistry of glasses from Macquarie island (SW Pacific). *Journal of Petrology*, **41**, 411–430.

Karampelas S., Al-Shaybani B., Mohamed F., Sangsawong S., Al-Alawi A. (2019) Emeralds from the most important occurrences: chemical and spectroscopic data. *Minerals*, **9**, 561.

Kupriyanova I.I. (1989) [Beryl]. *Tipomorfizm mineralov. Spravochnik [Typomorphism of minerals. A guidebook]*. Moscow, Nedra, 69–85 (in Russian)

Kupriyanova I.I. (2002) On the genesis of the Malyshvsk beryllium-emerald deposit (Middle Urals, Russia). *Geology of Ore Deposits*, **44**(4), 276–290.

Lum J.E., Viljoen F., Cairncross B., Frei D. (2016). Mineralogical and geochemical characteristics of beryl (aquamarine) from the Erongo volcanic complex, Namibia. *Journal of African Earth Sciences*, **124**, 104–125.

Marshall D., Downes P.J., Ellis S., Greene R., Loughrey L., Jones P. (2016) Pressure–temperature–fluid constraints for the Poona emerald deposits, Western Australia: fluid inclusion and stable isotope studies. *Minerals*, **6**, 130.

Marshall D., Pardieu V., Loughrey L., Jones P., Xue G. (2012) Conditions for emerald formation at Davdar, China: fluid inclusion, trace element and stable isotope studies. *Mineralogical Magazine*, **76**, 213–226.

Nosova A.A., Narkisova V.V., Sazonova L.V., Simakin S.G. (2002) Minor elements in clinopyroxene from Paleozoic volcanics of the Tagil island arc in the Central Urals. *Geochemistry International*, **40**(3), 219–232.

Popov M.P. (2016) Mineralogical signatures of rare-metal and semiprecious ore mineralization in the Murzinka-Aduy beryllium (gemstone) subprovince. *News of the Ural State Mining University*, **43**(3), 59–63.

Popov M.P., Solomonov V.I., Spirina A.V., Ivanov M.A., Kuptsova V.V., Nikolaev A.G. (2021) An analysis of geochemical features of crystallization of emeralds as an approach to determine the deposit of them. *News of the Ural State Mining University*, **2**(62), 16–21.

Portnyagin M., Almeev R., Matveev S., Holtz F. (2008) Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma. *Earth and Planetary Science Letters*, **272**, 541–552.

Portnyagin M.V., Simakin S.G., Sobolev A.V. (2002) Fluorine in primitive magmas of the Troodos ophiolite complex, Cyprus: analytical methods and main results. *Geochemistry International*, **40**(7), 625–632.

Rocholl A.B.E., Simon K., Jochum K.P., Bruhn F., Gehann R., Kramar U., Luecke W., Molzahn M., Pernicka E., Seufert M., Spettel B., Stummeier J. (1997) Chemical characterisation of NIST silicate glass certified reference material SRM 610 by ICP-MS, TIMS, LIMS, SSMS, INAA, AAS and PIXE. *Geostandards Newsletter*, **21**, 101–114.

Saeseaw S., Renfro N.D., Palke A.C., Sun Z., McClure S.F. (2019) Geographic origin determination of emerald. *Gems & Gemology*, **55**, 614–646.

Shishkina T.A., Botcharnikov R.E., Holtz F., Almeev R.R., Portnyagin M.V. (2010) Solubility of H₂O and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa. *Chemical Geology*, **277**, 115–125.

Sobolev A.V., Chaussidon M. (1996) H₂O concentrations in primary melts from island arcs and mid-ocean ridges: Implications for H₂O storage and recycling in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **137**, 45–55.

Tamic N., Behrens H., Holtz F. (2001) The solubility of H₂O and CO₂ in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO-H₂O fluid phase. *Chemical Geology*, **174**, 333–347.

Zhernakov V.I. (1980) [Morphology and internal structure of the Urals emeralds]. *Ontogeniya pegmatitov Urala [Ontogeny of the Urals pegmatites]*. Sverdlovsk, UNTs UrO RAN, 79–90 (in Russian).