

УДК 549.6

ВАНАДИЙ В КРИСТАЛЛАХ БЕРИЛЛА РАЗЛИЧНОЙ ОКРАСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШЕРЛОВАЯ ГОРА (ЮГО-ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

¹Юргенсон Г.А., ²Борзенко А.А.

¹ФГБУН «Институт природных ресурсов, экологии и криологии» Сибирского отделения
Российской академии науки, Чита, e-mail: yurgga@mail.ru;

²ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный университет», Чита, e-mail: avonanik@mail.ru

Впервые на примере 31 различно окрашенных кристаллов берилла висмут-бериллий-олово-вольфрамового месторождения Шерловая Гора в Юго-Восточном Забайкалье выполнено сравнительное изучение содержания в нем примеси ванадия и железа. В жильных телах, локализованных в грейзенах, находятся кристаллы берилла ювелирного качества. Они представлены бесцветными кристаллами, аквамаринном, зеленым бериллом и золотистым гелиодором. В них широко развита ростовая зональность. Ранние зоны обычно бесцветны. Они по мере роста кристалла сменяются голубыми, зеленовато-голубыми, зелеными и желтыми различных оттенков. Установлено, что максимальные концентрации ванадия (среднее значение 0,0016 мас. %) типичны для кристаллов берилла зеленого цвета, а минимальные – для бесцветного, бледно-голубого и ярко-голубого (среднее значение 0,0005 мас. %). Среднее содержание железа минимально в зеленых кристаллах берилла (0,44 мас. %). В кристаллах голубого и оливково-зеленого цвета оно максимально (0,65–1,02 мас. %). Содержание ванадия в бесцветных кристаллах берилла минимально вследствие того, что здесь максимально содержание алюминия, занимающего октаэдрические позиции, которые может занимать ванадий. В зеленых кристаллах берилла максимальное содержание ванадия обусловлено минимумом содержания железа в октаэдрических позициях. Определена тенденция к обратной зависимости содержания ванадия в кристаллах берилла от примеси трехвалентного железа в октаэдрических позициях. Цветовая зональность кристаллов обусловлена соотношением примесей двух- и трехвалентного железа и ванадия. Максимальные содержания ванадия в кристаллах берилла зеленого цвета Шерловой Горы указывают на возможность присутствия среди них ванадиевых изумрудов. Высказано предположение о необходимости исследований берилла Шерловой Горы для выявления изумрудной минерализации, что может существенно повысить его экономическую привлекательность.

Ключевые слова: берилл, ванадий, железо, изоморфизм, Шерловая Гора

VANADIUM IN BERYL CRYSTALS OF DIFFERENT COLORS OF SHERLOVAYA GORA DEPOSIT (SOUTH-EASTERN TRANSBAIKALIA)

¹Yurgenson G.A., ²Borzenko A.A.

¹Institute of natural resources, ecology and Cryology, Siberian branch of the Russian Academy
of Sciences, Chita, e-mail: yurgga@mail.ru;

²Transbaikal State University, Chita, e-mail: avonanik@mail.ru

For the first time, a comparative study of the content of vanadium and iron impurities in it has been carried out on the example of 31 differently colored beryl crystals of bismuth-beryllium-tin-tungsten deposit Sherlova Gora in the Southeast Transbaikalia. In vein bodies, localized in greisens, there are crystals of beryl of jewelry quality. They are represented by colorless crystals, aquamarine, green beryl and golden heliodor. In them, the growth zoning is widely developed. The early zones are usually colorless. As the crystal grows, they alternate with blue, greenish-blue, green and yellow in different shades. It was found that the maximum vanadium concentrations (mean 0.0016 wt. %) are typical for beryl crystals of green color, and the minimum values for colorless, pale blue and bright blue (mean value 0.0005 mass%). The average iron content is minimal in green beryl crystals (0.44 wt%). In crystals of blue and olive green, it is maximally (0.65 – 1.02 mass%). The content of vanadium in colorless beryl crystals is minimal due to the fact that here the maximum content of aluminum occupying octahedral positions, which can occupy vanadium. In green beryl crystals, the maximum content of vanadium is due to the minimum iron content in the octahedral positions. The tendency to the inverse dependence of the contents of vanadium in beryl crystals on the admixture of ferric iron in octahedral positions is determined. The color zoning of the crystals is due to the ratio of the impurities of two- and trivalent iron and vanadium. The maximum content of vanadium in the crystals of beryl green Sherlovaya Gora indicate the possibility of the presence among them vanadium emeralds. It is suggested that the Sheryl Mountain beryl should be investigated to reveal emerald mineralization, which can significantly increase its economic attractiveness.

Keywords: beryl, vanadium, iron, isomorphism, Sherlovaya Gora ore deposit

Берилл представляет собою островной силикат бериллия и алюминия, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, ряд разновидностей которого с древнейших времен используется как благородный и дорогой ювелирный камень. Известно, что в качестве изоморфных примесей в берил-

ле могут присутствовать Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg , Ca , Mn , Ti^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , B , P . Принято считать, что ванадий изоморфно замещает ионы алюминия в октаэдрических позициях по схеме изовалентного изоморфизма $V_{VI}^{3+} \rightarrow Al_{VI}^{3+}$, что подтверждено новыми

исследованиями [1]. По литературным данным содержание V_2O_5 в природном берилле находится в широких пределах и может достигать 3%, а Cr_2O_3 – 0,3% [2], в единичных случаях в изумрудах Афганистана (Хенч) примесь Cr_2O_3 по нашим данным достигает 2,56%.

Среди окрашенных кристаллов берилла наибольшую ценность, как известно, представляют зеленовато-голубые аквамарины и разных оттенков зеленого цвета изумруды. Цвет изумруда обычно обусловлен незначительной примесью хрома. В.М. Гольдшмидт обнаружил, что в зеленых бериллах из пегматитов месторождения Эйдсволл, Норвегия, содержится больше ванадия, чем хрома, и на основании этого факта пришел к выводу, что трехвалентный ванадий может играть в берилле ту же роль, что и хром. Позже в этих бериллах определили до 1,29 мас. % V_2O_5 [3].

Это послужило возникновению представлений о том, что к изумрудам следует относить зеленые бериллы, содержащие не только хром, но и ванадий. Вопрос остается дискуссионным, хотя по определению «Геммологического словаря» В.В. Буканова [4, с. 27] к изумрудам следует относить только зеленые бериллы с примесью хрома. Однако этот же автор (стр.19) указывает на добычу ванадиевых изумрудов из крупных месторождений Салининха, Соктоу и Карнайба в штате Байя в Бразилии, в которых ванадий сопровождается заметным количеством железа и лишь следами хрома. Как оказалось, даже наиболее высококачественные изумруды Колумбии содержат больше ванадия, чем хрома, а также железо. По данным О.Н. Лопатина [1], О.Н. Лопатина и др. [5, 6] в бесхромистых изумрудах Бразилии и Пакистана наряду с трехвалентными ионами ванадия в октаэдрической позиции могут присутствовать комплексы ванадила (VO_2) с четырехвалентным ванадием, который проявляется на оптических спектрах поглощения зеленого берилла после имплантации ионов ванадия и отжига. Поэтому в настоящее время нет единого мнения о том, что только хромистые бериллы стоит относить к изумрудам.

По этой причине весьма актуальным является изучение содержания и распределения ванадия в кристаллах берилла, а также железа в месторождении ювелирного берилла Шерловая Гора.

Месторождение Шерловая Гора является составной частью Шерловогорского рудного района, находится на юго-востоке

Забайкальского края, в Борзинском административном районе, северо-восточнее поселка Шерловая Гора (рис. 1).



Рис. 1. Местоположение месторождения Шерловая Гора

Здесь расположено висмут-бериллий-олово-вольфрамовое месторождение Шерловая Гора, крупное олово-полиметаллическое месторождение Сопка Большая и находящееся к востоку от него месторождение Восточная аномалия. Ванадий является одним из редких примесных элементов, входящих в состав бериллий-висмут-олово-вольфрамовых руд Шерловогорского рудного поля. Месторождение локализовано в апогранитных грейзенах. Описание его дано в [7] и потому в данной работе не рассматривается.

В продуктивных на камнесамоцветное сырье жильных телах Шерловой Горы развиты кристаллы берилла различной окраски, в том числе и зеленой различных оттенков и яркости. Присутствуют его ювелирные разновидности, пригодные для фasetной огранки, изготовления кабошонов и галтованной продукции. Общие запасы и ресурсы ювелирного бериллового кристаллосырья составляют около 12 т, а сырья для извлечения бериллия более 3 тыс. т [7].

Среди бериллов Шерловой Горы развиты: почти бесцветные кристаллы, голубые различных оттенков (аквамарины), зеленые (зеленый берилл), желтые и зеленовато-желтые различных оттенков, в том числе золотистый гелиодор, а также переходные цветовые разности.

Материалы и методы исследования

Изучено содержание ванадия и железа в 31 кристалле берилла и их фрагментах (42 проб). В данной работе рассматривается поведение железа и ванадия, образующих изоморфные примеси в берилле. Эти два

химических элемента выбраны, исходя из того, что их соотношения во многом определяют окраску кристаллов берилла, являющуюся одним из главных критериев их качества как ограночного сырья.

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. Один из них, добытый старателями в копи Мелехинской (ШГ – 12/35), имеет размеры 11 см по оси *c* и 7 см по оси *a*. Пластина, срезанная параллельно пинакоиду, разделена на 11 проб. Другие образцы представляют собою фрагменты кристаллов различной окраски. Они истерты в чистой агатовой ступке пестом, изготовленным из целого кристалла горного хрусталя, лишённого примесей. Анализы выполнены методом ISP MS в лаборатории SGS «Восток Лимитед», зав лабораторией Т.Л. Попова. Все полученные аналитические данные по возможности обработаны методом математической статистики.

Результаты исследования и их обсуждение

В значительной части кристаллов берилла развита ростовая зональность. Ранние зоны обычно бесцветны. Они по мере роста кристалла сменяются голубыми, зеленовато-голубыми, зелеными и желтыми различных оттенков. Содержания ванадия в берилле Шерловой Горы варьируют в пределах (мас.%) < 0,0005 – 0,004. При этом максимальные значения присущи зелёным (0,001–0,004) индивидам. Минимальные значения примеси ванадия обнаружены

в голубых и оливково-зелёных его цветовых разновидностях (0,0005).

Обобщенные результаты химического анализа кристаллов берилла на ванадий, железо и алюминий приведены в таблице.

Анализ данных таблицы, где приведены средние значения содержаний ванадия в кристаллах берилла разного цвета, показал, что максимальны содержания V (мас.%) в зеленых (0,0016) и в переходных (0,0012) кристаллах. Значительно меньшими содержаниями ванадия отличаются светло-зелёные и голубые (0,0008), ярко-голубые (0,0005) и бледно-голубые (0,0005). Минимальны его содержания в оливково-зелёных (0,0005), ярко-голубых (0,0005) и бледно-голубых (0,0005).

Как видно из таблицы, в кристаллах берилла Шерловой Горы наряду с ванадием присутствует железо, содержание которого различно для кристаллов различной окраски. Известно, что железо наряду с хромом и ванадием может замещать алюминий в берилле и определяет его желтую окраску [1]. Поэтому нами была выполнена специальная работа методом ЭПР-спектроскопии по выявлению влияния трехвалентного железа, входящего в октаэдрические позиции, на окраску берилла Шерловой Горы. В результате установлено, что происходит нарастание его доли в ряду: бесцветный → светло-голубой → голубой → светло-зеленый → зеленый → желто-зеленый → желтый → золотистый гелиодор (рис. 2).

Соотношение ванадия и железа в кристаллах берилла различной окраски представлено на рис. 3. Однозначно выявляется тенденция к обратной зависимости содержаний этих примесных элементов в берилле в ряду голубой – зеленый.

Статистические характеристики содержаний ванадия, железа и алюминия в бериллах различной окраски

Цвет	Элемент и статистические характеристики его содержания, мас. %								
	Ванадий			Железо			Алюминий		
	n	x	σ	n	x	σ	n	x	σ
Бесцветный	4	0,0005	0,0002	4	0,45	0,0681	4	9,93	0,0742
Ярко-голубой	3	0,0005	0	2	1,02	0,1487	2	9,13	0,1131
Бледно-голубой	3	0,0005	0	3	0,65	0,1709	3	9,48	0,4163
Зеленовато-голубой	10	0,0008	0	9	0,59	0,1536	9	9,65	0,2073
Светло-зеленый	3	0,0008	0,0003	3	0,49	0,0387	3	9,52	0,2444
Желтовато-зеленый	4	0,0012	0,0005	10	0,57	0,0871	10	9,46	0,2057
Зеленый	8	0,0016	0,0012	8	0,44	0,0772	8	9,77	0,1791
Зеленовато-желтый	5	0,0006	0,00025	4	0,62	0,0608	4	9,52	0,1902
Оливково-зеленый	2	0,0005	0	2	0,89	0,1414	2	9,27	0,0424

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

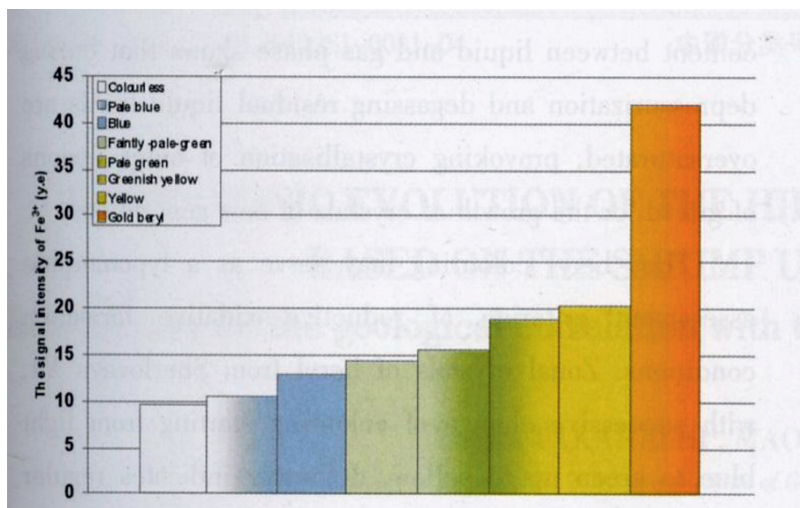


Рис. 2. Возрастание содержания трехвалентного железа в октаэдрической позиции кристаллов берилла различной окраски (По вертикальной оси дана интенсивность позиций трехвалентного железа на ЭПР-спектрах [8])

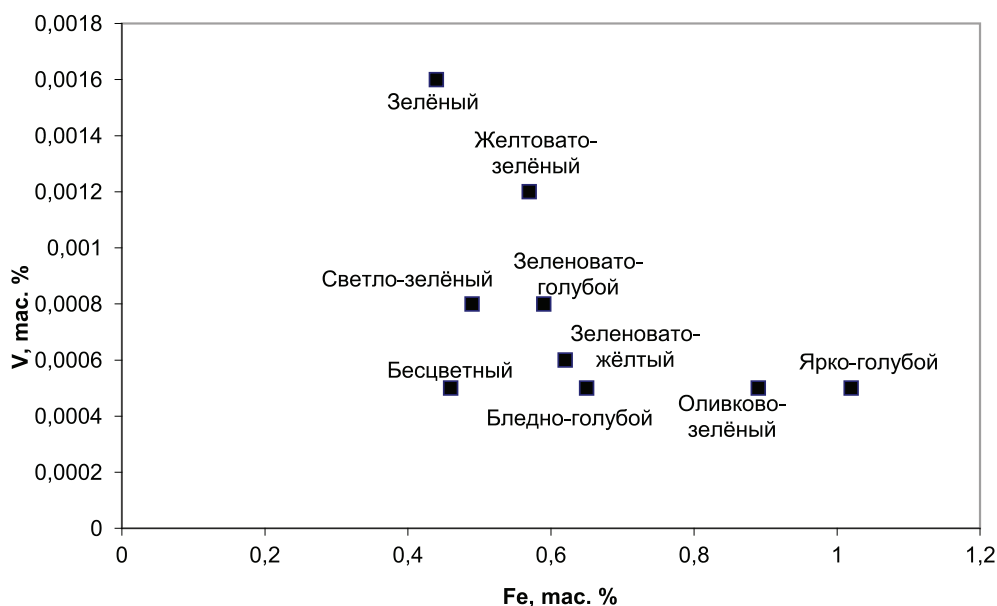


Рис. 3. Содержание Fe и V в бериллах Шерковой Горы

Она начинает проявляться только при содержаниях ванадия более 0,0005% (рис. 3), а железа – менее 0,65%.

Это обусловлено, вероятно, тем, что в ярко-голубом, бледно-голубом и в какой-то мере оливково-зеленом берилле основная масса железа находится в тетраэдрической позиции. В них железо замещает бериллий и не оказывает влияния на входные в структуру берилла ванадия, заселяющего октаэдрические позиции. А поскольку в зеленых и желтых кристаллах берилла суще-

ственная доля трехвалентного железа и оно должно находиться в октаэдрических позициях, присутствие в минералообразующей системе ванадия, также стремящегося заселять октаэдрические позиции в узлах, которые в лишенном примесей берилле должен занимать алюминий, создает конкуренцию железу, не давая ему встраиваться в свободные позиции алюминия. Одна из причин преимуществ ванадия в этой системе заключается в меньших величинах его ионного радиуса (0,067 нм) и потенциала ионизации

(6,74 эВ) по сравнению с железом (0,073 нм и 7,9 эВ) соответственно. Более того, ионный радиус ванадия ближе к таковому алюминия (0,57 нм), что и определяет преимущественное заселение узлов решетки, предназначенных для алюминия. Заселение октаэдрических позиций ванадием приводит к формированию кристаллов берилла зеленого цвета, содержащих относительно высокие его концентрации. На рис. 3 видно, что проявлена еще и тенденция к прямой зависимости содержания железа и ванадия. Она прослеживается в ряду: бесцветный → светло-зеленый → желтовато-зеленый. Бесцветный берилл характеризуется минимальным содержанием железа (около 0,4 мас. %). В кристаллах светло-зеленого берилла его содержание незначительно увеличивается при возрастании доли ванадия. В желтовато-зеленом берилле доля железа в октаэдрической позиции лишь несколько возрастает, о чем свидетельствует появление желтого оттенка, обусловленного трехвалентным железом. При этом доля ванадия, занимающего такие же позиции, возрастает более чем в два раза по сравнению с содержанием его в бесцветном берилле. Обе эти тенденции имеют одну и ту же природу. Здесь важно отметить, что содержащиеся минимальные количества рассматриваемых примесей бесцветные кристаллы берилла образуются всегда либо в начале процесса роста кристалла, когда алюминия еще достаточно для его встраивания во все узлы структуры кристалла, либо они представляют собою последние генерации, когда примесные элементы уже израсходованы.

Выводы

1. Содержания ванадия в берилле месторождения Шерловая Гора варьируют в пределах (мас. %) < 0,0005 – 0,004. При этом максимальные значения присущи зеленым (0,001–0,004) индивидам. Минимальные значения примеси ванадия обнаружены в голубых и оливково-зеленых его цветовых разновидностях (0,0005).

2. Ванадий и железо, находящиеся в октаэдрических позициях структуры берилла, являются конкурирующими примесями.

3. Максимальные содержания ванадия в зеленых бериллах Шерловой Горы ука-

зывают на возможность присутствия среди них ванадиевых изумрудов и подтверждают ранее высказанные предположения о необходимости исследований для выявления изумрудной минерализации.

Список литературы

1. Лопатин О.Н. Ионная имплантация минералов и их синтетических аналогов: автореф. дис. ... д-ра геол.-минер. наук. – Казань, 2010. – 40 с.
2. Годовиков А.А. Минералогия / А.А. Годовиков. – М.: Недра, 1983. – 647 с.
3. Schwarz D. Die chemischer Eigenschaften der Smaragde / D. Schwarz // Z. dtsh. Gemmol. Ges., 1991, 90, № 2–3, pp. 103–143.
4. Буканов В.В. Цветные камни. Геммологический словарь / В.В. Буканов. – СПб: АОЗТ «Изд-во Медный всадник», 2001. – 208 с.
5. Лопатин О.Н. Имплантация ионов ванадия в кристаллическую структуру природного берилла / О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, А.Г. Николаев // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2010. – № 6. – С. 12–16.
6. Лопатин О.Н. Кристаллохимические аспекты имплантации минералов и их синтетических аналогов / О.Н. Лопатин, А.Г. Николаев, Р.И. Хайбуллин // Записки РМО. – 2012. – Ч. CXLI, № 1. – С. 61–69.
7. Yurgenson G.A., Kononov O.V. Sherlova Gora: a Deposit for Gemstones and Rare Metals // Mineralogical Almanac, Ltd. Lakewood, CO80227, USA, 2014, V. 19 issue 2, pp. 12–93.
8. Yurgenson G.A., Afanasieva A.S., Kononov O.V., Prokofiev V.Yu. Typomorphic peculiarities of noble beryl varieties from Sherlovaya Mountain // Geology and Resources. 2010, Vol. 19, № 1. Aug. P. 28–30.

References

1. Lopatin O.N. Ionnaya implantaciya mineralov i ih sinteticheskikh analogov: avtoref. dis. ... d-ra geol.-minер. nauk. Kazan, 2010. 40 p.
2. Godovikov A.A. Mineralogiya / A.A. Godovikov. M.: Nedra, 1983. 647 p.
3. Schwarz D. Die chemischer Eigenschaften der Smaragde / D. Schwarz // Z. dtsh. Gemmol. Ges., 1991, 90, no. 2–3, pp. 103–143.
4. Bukanov V.V. Cvetnye kamni. Gemmologicheskij slovar / V.V. Bukanov. SPb: AOZT «Izd-vo Mednyj vsadnik», 2001. 208 p.
5. Lopatin O.N. Implantaciya ionov vanadiya v kristallicheskuyu strukturu prirodnogo berilla / O.N. Lopatin, R.I. Hajbullin, A.G. Nikolaev // Izv. vuzov. Geologiya i razvedka. 2010. no. 6. pp. 12–16.
6. Lopatin O.N. Kristallohimicheskie aspekty implantacii mineralov i ih sinteticheskikh analogov / O.N. Lopatin, A.G. Nikolaev, R.I. Hajbullin // Zapiski RMO. 2012. CH. CXLI, no. 1. pp. 61–69.
7. Yurgenson G.A., Kononov O.V. Sherlova Gora: a Deposit for Gemstones and Rare Metals // Mineralogical Almanac, Ltd. Lakewood, CO80227, USA, 2014, V. 19 issue 2, pp. 12–93.
8. Yurgenson G.A., Afanasieva A.S., Kononov O.V., Prokofiev V.Yu. Typomorphic peculiarities of noble beryl varieties from Sherlovaya Mountain // Geology and Resources. 2010, Vol. 19, no. 1. Aug. pp. 28–30.