

УДК

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГЕНЕТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ХРОМОФОРОВ БЕРИЛЛА И ХРИЗОБЕРИЛЛА ИЗУМРУДНЫХ КОПЕЙ УРАЛА С ХРОМШПИНЕЛИДАМИ БАЖЕНОВСКОГО ОФИОЛИТОВОГО КОМПЛЕКСА

М. П. Попов<sup>1,2</sup>, Е. С. Сорокина<sup>3,4</sup>, Н. Н. Кононкова<sup>3</sup>, А. Г. Николаев<sup>5</sup>, С. Карампелас<sup>6</sup>

Представлено академиком РАН Л. Н. Когарко 20.02. 2018 г.

Поступило 16.04.2018 г.

Впервые изучены распределение хромофоров и состав хромшпинелидов в уральских изумрудах и александритах. Доказано, что основным источником хрома для окраски изумрудов и александритов Мариинского месторождения служили хромшпинелиды Баженовского офиолитового комплекса. Впервые в уральских изумрудах в качестве включения описан редкий минерал — цинкохромит.

*Ключевые слова:* изумруд, александрит, Мариинское месторождение, Изумрудные копи Урала, геохимические особенности, оптическая спектроскопия, Баженовский офиолитовый комплекс.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-5652486699-703>

Берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  — минерал подкласса кольцевых силикатов. Разновидность данного минерала зелёного цвета — изумруд — связана с замещением ионов  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрической позиции ионами  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Хризоберилл — оксид бериллия и алюминия  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ . Разновидность этого минерала, обогащённая  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{2+}$  в результате замещения  $\text{Al}^{3+}$ , называется александритом. Изумруд (и александрит) в больших количествах, встречается на нескольких крупных месторождениях мира: Музо и Чивор (Колумбия); Карнаиба и Санта-Теразинья (Бразилия), Кафубу (Замбия), Мингора (Пакистан). Мариинское месторождение берилла (и хризоберилла), входящее в Изумрудные копи Урала, по запасам на ювелирный изумруд является первым в Европе и четвёртым в мире после Колумбии, Замбии и Бразилии. При этом, если генетическая природа образования непосредственно бериллиевой минерализации исследована достаточно детально [14], то источник хромофоров изумруда на подобных

объектах до сих пор остается дискуссионным [2, 3, 12, 13].

Мариинское (бывшее Малышевское) месторождение расположено на среднем Урале между двумя гранитными массивами: в 1,5 км от контакта Адуйского массива (над прогибом его кровли) и в 0,5 км к западу от Малышевского массива. Механическая неоднородность вмещающей толщи Мариинского месторождения определила возникновение рудных тел двух морфологических типов. В блоках находятся пологие кварц-плагиоклазовые жилы, а между ними в зонах разломов среди пластичных тальковых сланцев развивались прожилково-метасоматические слюдитовые рудные зоны («слюдиты»), изначальная морфология которых существенно изменена интенсивным пострудным дроблением и развальцеванием. Жильный комплекс представлен изумрудоносными слюдитовыми и бериллоносными кварц-плагиоклазовыми жилами [5]. Образование бериллиевой минерализации на Мариинском месторождении связано с воздействием высокотемпературных гидротермальных растворов, насыщенных фтором и бором, на метасоматически изменённые ультраосновные породы непосредственно Баженовского офиолитового комплекса (серпентиниты, тальковые сланцы) [5].

Сам Баженовский офиолитовый комплекс расположен на юго-востоке в 15 км от Мариинского месторождения и представлен серпентинизированными ультрабазитами дунит-гарцбургитовой формации, возраст которых ордовик-силур. Петрографический состав комплекса достаточно разнообразен: дуниты, перидотиты, пироксениты [4]. На Мариинском месторождении чаще всего встречаются мелкие тела хромититов, представленные пер-

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской Академии наук, Екатеринбург, [rorovut1@yandex.ru](mailto:rorovut1@yandex.ru)

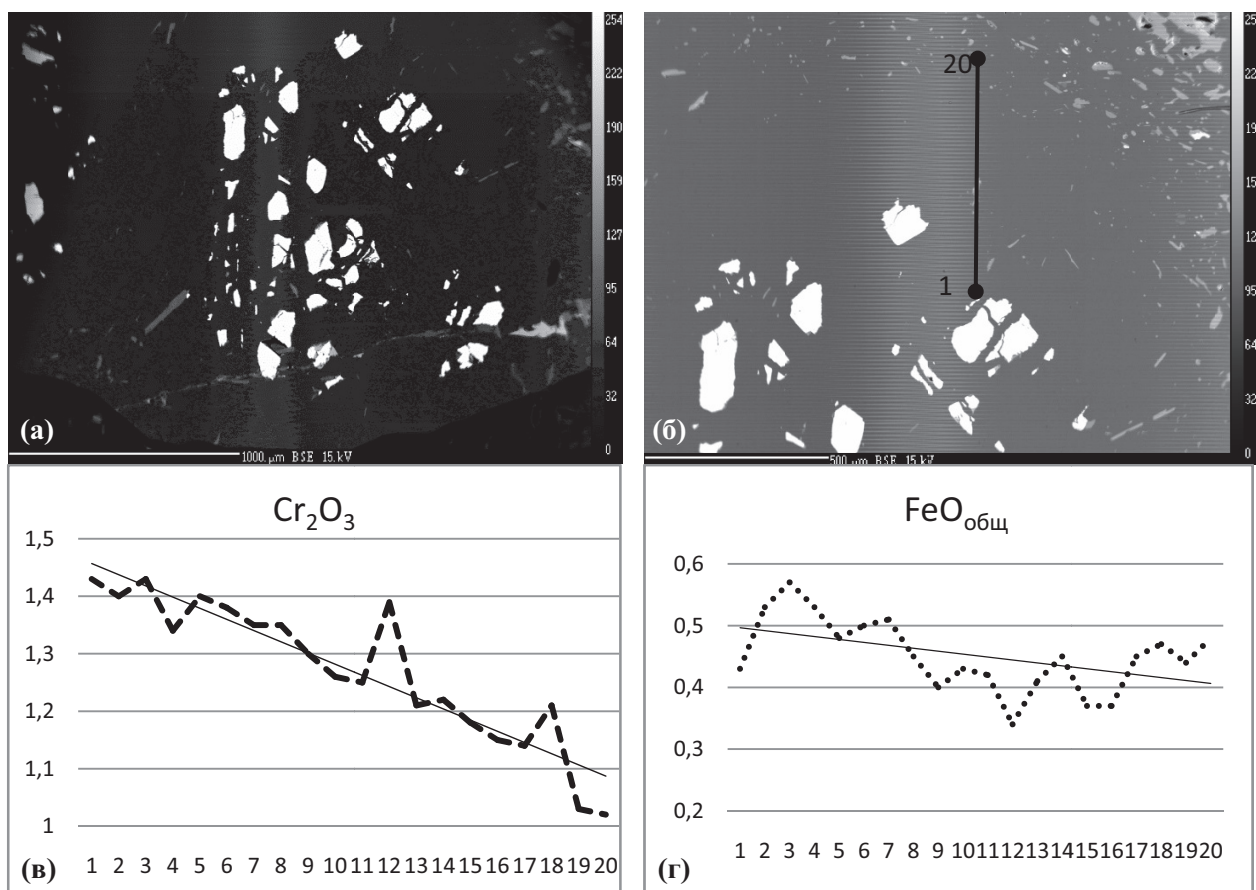
<sup>2</sup> Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, [rorovut1@yandex.ru](mailto:rorovut1@yandex.ru)

<sup>3</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии наук, Москва, [elensorokina@mail.ru](mailto:elensorokina@mail.ru)

<sup>4</sup> Institut für Geowissenschaften, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Deutschland

<sup>5</sup> Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, [anatolij-nikolaev@yandex.ru](mailto:anatolij-nikolaev@yandex.ru)

<sup>6</sup> DANAT (Bahrain Institute for Pearls & Gemstones), WTC East Tower, Манама, Бахрейн, [stefanos.karampelas@gmail.com](mailto:stefanos.karampelas@gmail.com)



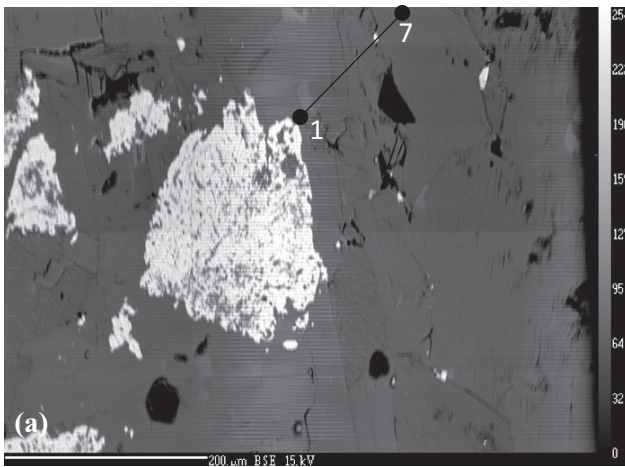
**Рис. 1.** а) Изображения включений алюмохромита (белое) в изумрудах (тёмно-серое) в обратно-рассеянных электронах (светло-серое – включения флогопита); б) это же изображение с увеличением, линией 1–20 отмечен профиль измерения состава изумруда, изображенный на графиках в) и г), где точка 1 измерена вблизи включения алюмохромита, а точка 20 – наиболее удаленная от включения алюмохромита; в) график распределения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в изумруде по профилю на рис. б); г) график распределения содержания  $\text{FeO}_{\text{общ}}$  в изумруде по профилю на рис. б)

вичными высокоглиноземистыми ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 13,98 мас.%) хромитами  $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$ . При описании нового минерала мариинскита, был встречен низкоглинозёмистый ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 5,08 мас.%) хромит, который развивается по первичным высокоглинозёмистым хромитам [8]. Небольшие тела хромититов чаще всего встречаются в слюдитовых метасоматитах (вблизи локализации изумрудоносной минерализации), которые граничат с хлорит-талковыми и антигоритовыми зонами. При этом в берилловом кристалло-сырье из этих зон часто обнаруживаются твердофазные включения хромшпинелидов, вокруг которых развиты ярко-зелёные зоны изумруда.

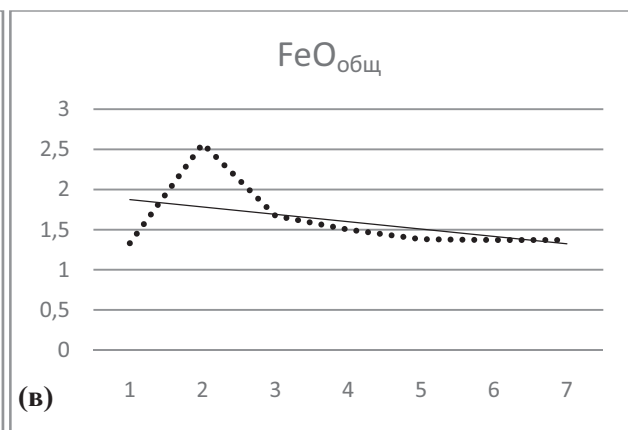
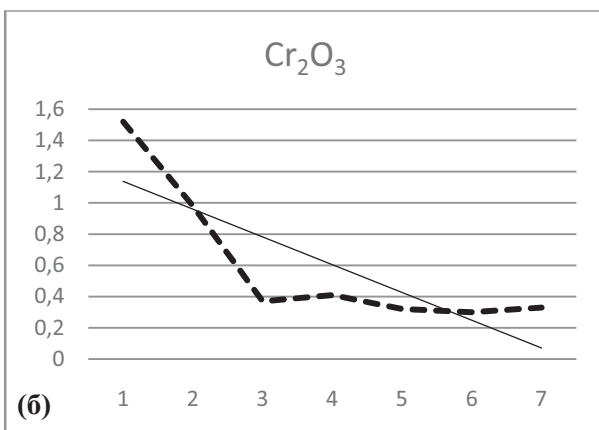
Нами были изучены твердофазовые включения хромшпинелидов с ярко-зелёными зонами вокруг них в мелких кристаллах бериллов-изумрудов и в кристаллах александрита из слюдитовых метасоматитов контакта слюдитовых и тальк-хлоритовых зон Мариинского месторождения. Включения хромшпинелидов были представлены зёрнами (до 1–2 мм)

с неровными округлыми (иногда изъеденными) краями. В проходящем свете их цвет изменялся от буро-чёрного до красно-бурого, в отражённом свете данные включения имели характерный металлический блеск (рис. 1, 2). Другими обнаруженными твердофазными включениями, не имеющими визуальной связи с зелёной окраской берилла, были флогопит, клинохлор, тальк и актинолит. В александрите, кроме хромшпинелидов, были обнаружены включения флогопита.

Состав хромшпинелидов был изучен методом электронно-зондового микроанализа на приборе Cameca SX100 с напряжением 15 кВ и током 30 нА. В составе включений хромшпинелидов в берилле-изумруде были обнаружены содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до 51 масс.%,  $\text{FeO}_{\text{общ}}$  до 35 мас.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 24 мас.% и небольшие количества примеси  $\text{ZnO}$  до 4 мас.%, которые при пересчёте дают минерал алюмохромит ( $\text{Fe}^{2+}_{0,82-1,03}\text{Zn}_{0,03-0,11}\text{Mn}_{0,04-0,08})_{0,89-1,06}(\text{Cr}_{1,12-1,41}\text{Al}_{0,55-0,74}\text{Fe}^{3+}_{0,01})_{1,68-2,16}\text{O}_4$ . Тогда как содержания



**Рис. 2.** а) Изображение включений цинкохромита (белое) в сростании с флогопитом (тёмно-серое) и хризобериллом (за пределами изображения) в обратно-рассеянных электронах, линия 1–7 – профиль состава флогопита, где точка 1 – наиболее приближённая к включению хромшпинелида, а точка 7 – наиболее удаленная от включения шпинелида); б) график распределения содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в флогопите по профилю на рис. а); в) график распределения содержания  $\text{FeO}_{\text{общ}}$  в флогопите по профилю на рис. а)



цинка являются более высокими (до 20 мас.% ZnO) в хромшпинелидах в ассоциации с хризобериллом и при пересчёте дают редкий минерал цинкохромит  $(\text{Zn}_{0,42-0,50}\text{Fe}^{2+}_{0,39-0,44}\text{Mn}_{0,05-0,06})_{0,86-1,00}(\text{Cr}_{0,99-1,21}\text{Al}_{0,78-0,93}\text{Fe}^{3+}_{0,01})_{1,78-2,15}\text{O}_4$ . Дополнительно в них обнаружены содержания MnO до 3 мас.%, MgO около 1 мас.% и  $\text{V}_2\text{O}_3$  до 0,5 мас.%. На рис. 16 показан профиль берилла (изумруда) с шагом 10 мкм (1–10 точки) и 55 мкм (11–20 точки), где 1-я точка измерена вблизи включения алюмохромита, а последняя (20-я точка) измерена вблизи края берилла. На рис. 1 (в) и 2 (б) показано закономерное снижение примеси хрома в берилле и флогопите (в ассоциации с хризобериллом) по мере удаления от включения хромшпинелида к краю зерна минерала. Дополнительно наблюдалось незначительное снижение концентрации железа (рис. 1г и 2в) в начальных и конечных точках при гетерогенном распределении содержаний примеси  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

Параллельно были получены спектры поглощения образцов бериллов и изумрудов, снятых вблизи включений хромшпинелида, состав которого предварительно был изучен электронно-зондовым микроанализом. Оптические спектры поглощения

записывались на специализированном спектрофотометре SHIMADZU UV-3600 в диапазоне длин волн 185–3300 нм. Общей особенностью оптических спектров поглощения уральских изумрудов является наличие двух широких интенсивных полос поглощения в видимой области. Конфигурация спектров поглощения и значение энергии полос поглощения позволяет приписать наблюдаемые полосы электронным переходам в ионах  $\text{Cr}^{3+}$ , которые изоморфно замещают ионы  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрических позициях структуры берилла. Полосы поглощения в районе 416–435 нм и 590–615 нм в спектрах изумрудов обусловлены разрешёнными по спине переходами с основного состояния  ${}^4\text{A}_{2g}$  на более высокие энергетические уровни  ${}^4\text{T}_{1g}$  и  ${}^4\text{T}_{2g}$  соответственно [9, 10]. Дополнительно при длинах волн 670 и 689 нм наблюдаются слабые узкие полосы поглощения R-переходов в ионах  $\text{Cr}^{3+}_{VI}$  [9]. Для уральских изумрудов на длине волны 350 нм в УФ-области наблюдается общий подъём оптического спектра поглощения. В ближней инфракрасной области спектра уральских изумрудов фиксируется широкая и интенсивная полоса поглощения с максимумом в районе 820 нм, обусловленная разрешённым по спине электронным

переходом  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  в ионах двухвалентного железа, изоморфно замещающих алюминий в октаэдрических позициях структуры. Дополнительно в районе 2070 нм наблюдается небольшая по интенсивности полоса поглощения, связанная с разрешённым по спине электронным переходом  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  в ионах двухвалентного железа, изоморфно замещающих бериллий в тетраэдрических позициях [1]. Узкие полосы поглощения на длине волны 1410, 1900 нм и широкая полоса в районе 2400–3000 нм связаны с колебаниями молекул воды в каналах кристаллической структуры и во флюидных включениях в берилле [1].

Так, на Баженовском офиолитовом комплексе ранее описывались тела хромититов среди гарцбургитов или пород дунит-пироксенитового комплекса. Химический состав хромшпинелида, обнаруженного в комплексе, соответствует магнезиохромиту с содержанием  $Cr_2O_3$  от 39 до 46% ( $Al_2O_3$  до 25,95 мас.%,  $MgO$  до 16,01 мас.%) [4]. Процессы преобразования высокоглинозёмистых шпинелидов в низкоглинозёмистые (с одновременным увеличением содержаний хрома и уменьшением магния) описаны для многих уральских массивов гипербазитов – Баженовского, Сарановского и пр. [11]. Подобное изменение состава мы наблюдаем и в хромшпинелидах, встречаемых в качестве включений в изумрудах. Природа образования хромофоров  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , связанных с зелёной окраской изумруда, обусловлена тем, что более ранний высокоглинозёмистый хромит является минералом со значительно более широким полем устойчивости в отличие от развивающегося по нему низкоглинозёмистого хромита [11], который, выщелачиваясь и растворяясь, создавал локальное обогащение флюида хромом и железом. Замещение алюминия в октаэдрической позиции проходило, вероятно, по гетеровалентной реакции:  $2Al^{3+} + Na^+ \rightarrow Cr^{3+} + Si^{4+}$  (согласно экспериментальным данным Томаса и Клякина, 1987) [15]. Похожая ситуация наблюдается в изумрудах из бразильских месторождений [3, 13], при этом в работах [3, 6] предполагалось развитие подобных процессов и в уральских изумрудах, однако, без привязки к конкретному геологическому источнику хромофоров на Урале, детальных геохимических исследований хромшпинелидов и оптической спектроскопии берилла. При этом нами впервые была установлена связь окраски александрита с включениями в нём минерала цинкохромита.

Таким образом, можно заключить, что основным хромофором в уральских изумрудах и александритах является  $Cr^{3+}$  (содержание 0,5–1,5 мас.%), он при-

даёт им насыщенную ярко-зелёную окраску. В большинстве случаев, окраска средне- и бледнозелёных бериллов (изумрудов) связана еще и с высоким содержанием  $Fe^{2+}$  (0,5–0,7 мас.%). Атомы  $Fe^{2+}$  изоморфно входят в структуру берилла, замещая алюминий в октаэдрической позиции. Основным источником хрома для окраски изумрудов и александритов Мариинского месторождения служили хромшпинелиды Баженовского офиолитового комплекса. Состав их относится к ряду алюмохромит–цинкохромит. Наблюдается изменение состава хромшпинелидов от высокоглинозёмистых к низкоглинозёмистым, которое происходило при метасоматической переработке первичных хромитов под действием высокотемпературных насыщенных фтором гидротермальных растворов.

**Благодарности.** Авторы благодарят к.г.-м.н. Карпенко В.Ю. (Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН) за консультации по теме работы.

**Источники финансирования.** Работа частично выполнена за счёт проекта УрО РАН №0393–2018–0030 «Реконструкция условий формирования габбро-ультрабазитовых комплексов Урало-Монгольского складчатого пояса, проекта ГЕОХИ РАН «Щелочной магматизм различных геодинамических режимов и рудный потенциал стратегических металлов» (№ гос. задания 0137–2018–0005) и средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентно-способности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бахтин А.И.* Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия закономерности окраски, типоморфизм. Казань: Изд. Казанского ун-та, 1985. 192 с.
2. *Гавриленко, Е. В., Гайдамако И.М., Гавриленко В.В.* // Уральская летняя минералогическая школа. Екатеринбург, 1996. С. 108–110.
3. *Гавриленко Е.В., Гайдамако И.М., Гавриленко В.В.* // ЗРМО, 1999. – № 2. С. 66–71.
4. *Ерохин Ю.В.* // Литосфера, 2006. № 3. С. 160–165.
5. *Золотухин Ф. Ф.* Мариинское (Малышевское) месторождение изумруда, Средний Урал. Асбест–Екатеринбург–Санкт-Петербург, 1996. 70 с.
6. *Киевченко Е.Я., Сенкевич Н.Н., Гаврилов А.П.* Геология месторождений драгоценных камней. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1982. 279 с.
7. *Куприянова И.И., Соколов С.В.* // Геология рудных месторождений. 1984. № 6. С. 32–44.

8. Паутов Л. А., Попов М. П., Ерохин Ю. В., Хиллер В. В., Карпенко В. Ю. // ЗРМО, 2012. № 6. С. 43–62.
9. Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С. Природа окраски самоцветов. М.: Изд-во Недр, 1984. 196 с.
10. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Изд-во Наука, 1976. 266 с.
11. Спиридонов Э. М., Барсукова Н. С., Бакшеев И. А., Плетнёв П. А., Середкин М. В. // Уральская летняя минералогическая Школа-97. Екатеринбург, 1997. С. 23–27.
12. Banks D. A., Giuliani G., Yardley B. W. D., Cheilletz A. // Mineralium Deposita, 2000. V. 5. P. 699-713.
13. Giuliani G., Silva L. J. H. D., Couto P. // Mineralium Deposita, 1990. V. 25. P. 57–64.
14. Groat L. A., Giuliani G., Marshall D. D., Turner D. // Ore Geology Reviews, 2008. V. 34. P. 87–112.
15. Kievlenko E. Y. Geology gems. Littleton : Ocean pictures. M.: Assoc. Ecost., 2003. 468 p.

## NEW DATA ON THE GENETIC LINKAGE OF BERYL AND CHRYSOBERYL CHROMOPHORES OF THE URAL'S EMERALD MINES WITH CHROMIUM-BEARING SPINELS OF THE BAZHENOV OPHIOLITE COMPLEX

**M. P. Popov<sup>1,2</sup>, E. S. Sorokina<sup>3,4</sup>, N. N. Kononkova<sup>3</sup>, A. G. Nikolaev<sup>5</sup>, S. Karamelas<sup>6</sup>**

<sup>1</sup> Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

<sup>2</sup> Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russian Federation

<sup>3</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>4</sup> Institut für Geowissenschaften, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Deutschland

<sup>5</sup> Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russian Federation

<sup>6</sup> DANAT (Bahrain Institute for Pearls & Gemstones), WTC East Tower, Manama, Bahrain

Presented by Academician of the RAS L.N. Kogarko February 20, 2018

Received March 16, 2018

The distribution of chromophores and the composition of the chromium-bearing spinels in Uralian emeralds and alexandrites were studied for the first time. It was proved the main source of chromium for the coloring of emeralds and alexandrites from the Mariinsky deposit was the chromium-bearing spinels of the Bazhenov ophiolite complex. The rare mineral zincochromite is described as an inclusion in the Uralian emeralds for the first time.

**Keywords:** emerald, alexandrite, Mariinsky deposit, Ural's emerald mines, geochemical features, optical spectroscopy, Bazhenov ophiolite complex.