

Е. В. Елфимова, Н. И. Пономарева, А. Н. Сахаров, П. Б. Соколов

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АКВАМАРИНОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ¹

Настоящая работа посвящена исследованию аквамарина из месторождений, относящихся к различным генетическим классам: пегматитам и пневматолитово-гидротермальному. Для выявления типоморфных особенностей аквамарина были изучены различные по окраске кристаллы аквамарина Шерловой Горы (Забайкалье, Россия) и слюдоносно-редкометалльных пегматитов (Замбия, Африка). Геологическая характеристика этих месторождений приведена в работах П. П. Сушинского, В. Ф. Барабанова и др. [1–5]. Изучение аквамаринов производилось методами оптической спектроскопии, электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) и термобарогеохимическим.

Определение элементов-примесей (V, Cr, Mn, Fe, Zn) в аквамарине производилось Ю. Л. Крецером на волновом спектрометре Microspec (WDX) в лаборатории ЗАО «МеханоБр-Аналит». Поправки на влияние других элементов вводили по программе ZAF. При этом было установлено, что аквамарины из месторождений разных генетических классов по составу незначительно различаются между собой. Во всех исследуемых образцах аквамарина установлен цинк, примеси ванадия и хрома практически не обнаружены. В аквамарине из пегматитов присутствуют незначительные количества марганца.

Для аквамаринов разных оттенков характерны различные содержания железа и отмечена тенденция к увеличению его концентраций от слабоокрашенных образцов к темноокрашенным. При этом в целом аквамарин Шерловой горы содержит железа заметно больше.

Методы оптической спектроскопии и ЭПР [6] позволяют выявить и исследовать центры, связанные с двух- и трехвалентным железом в различных позициях в структуре аквамарина при его очень низких концентрациях.

Методы оптической спектроскопии дают возможность изучить центры в структуре аквамарина, связанные с двухвалентным железом в различных позициях. При этом Fe^{2+} входит в позиции алюминия (Fe^{2+}_{Al}) и интерстициальные позиции с семерным окружением (Fe^{2+}_7). Как показано ранее А. Н. Сахаровым (см. [6]), с повышением давления в системе увеличивается способность к образованию твердых растворов внедрения, и ионы Fe^{2+} будут занимать преимущественно позицию интерстиции ($i7$). Снижение давления способствует вхождению Fe^{2+} в позиции замещения (Al), что обуславливает возникновение пар $Fe^{2+}_{Al} - Fe^{3+}_{Al}$ и тем самым усиление голубой окраски берилла. Исследования проводились на спектрофотометре СФ-46 в области 300–1100 нм в поляризованном свете. Двойная π -поляризованная полоса поглощения с положением максимумов 830–950 нм отнесена к ионам Fe^{2+} в позиции Al. В оптических спектрах голубых бериллов присутствует дополнительная полоса поглощения с положением 700 нм, характерным для полос переноса заряда типа металл–металл ($Fe^{2+}-Fe^{3+}$), поляризация этой полосы ($E \parallel c$) свидетельствует об ориентации соответствующих ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} вдоль оси c . К ионам Fe^{2+} , находящимся

в другом структурном положении – тригонально-призматической интерстиции с семерным окружением – $i7$ [6], в оптических спектрах относится δ -поляризованная полоса поглощения ($E \perp c$) с положением 810 нм, причем ионы Fe^{2+} в этой позиции (Fe^{2+}_7) связаны обменным взаимодействием с ионами Fe^{3+}_{Al} (пары $Fe^{3+}_{Al} - Fe^{2+}_7$), а ионы Fe^{3+}_7 – с ионами Fe^{2+}_{Al} (пары $Fe^{3+}_7 - Fe^{2+}_{Al}$).

В табл. 1 приведены полученные в процессе исследования относительные концентрации Fe^{2+}_7 , Fe^{2+}_{Al} , $Fe^{3+}_{Al} - Fe^{3+}_{Al}$. Представленные результаты свидетельствуют о том, что существует отчетливая тенденция к нарастанию концентрации Fe_7 от темноокрашенных к слабоокрашенным кристаллам. Следовательно, можно предположить, что в процессе роста кристаллов аквамарина происходили изменения давления в минералообразующей среде, что обусловило чередование слабо- и темноокрашенных зон в кристаллах аквамарина, при этом светлоокрашенные кристаллы возникают при более высоких давлениях. Сравнение аквамарина из месторождений различных генетических классов показало, что в пегматитах формирование его происходило, по-видимому, при меньших давлениях, что обусловило его более насыщенную голубую окраску.

Метод ЭПР позволяет обнаружить и исследовать активные парамагнитные центры трехвалентного железа в структуре аквамарина при его очень низких концентрациях. Этот метод применим для электронных систем, обладающих парамагнитными свойствами, которые определяются наличием в них различных парамагнитных центров, возникающих в процессе минералообразования и активизирующихся впоследствии под действием ионизирующих излучений. Как было показано ранее А. Н. Сахаровым (см. [6]), по спектрам ЭПР можно судить об изменении величины рН среды минералообразования в процессе роста кристалла, сравнить величины расщепления линий Δr , пропорциональные содержанию ОН-групп, и ΔH , обратно пропорциональные давлению в системе. Исследования, проводившиеся на спектрометре РЭ-1301 при комнатной температуре, показали, что величина ΔH центра Fe^{3+}_{Al} нарастает от слабоокрашенных кристаллов (22–24 усл. ед. для шерловогорских, 30–38 усл. ед. – для

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российскойского фонда фундаментальных исследований (гранты № 01-07-90293, № 02-05-64554).

Таблица 1. Соотношение концентраций двухвалентного железа в позициях интерстиций в семерной координации $Fe^{2+}_{Al} / Fe^{2+}_{T}$ и в положении алюминия $Fe^{3+}_{Al} - Fe^{2+}_{Al}$ (в усл. ед.)

Генетический класс	Цвет кристаллов аквамарина	$Fe^{2+}_{Al} / Fe^{2+}_{T}$	$Fe^{3+}_{Al} - Fe^{2+}_{Al}$
Пневматолитово-гидротермальный (месторождение Шерловая Гора, Забайкалье)	Бесцветные	0,103/3,253	0,046
	Голубоватые	0,414/2,5	0,052
	Бледно-голубые	0,086/6,845	0,311
	Слабоокрашенные	0,667/3,859	0,5
	Голубовато-зеленые	0,816/1,079	0,75
	Насыщенно-голубые	0,756/0,809	0,381
Пегматиты (Замбия, Африка)	Бесцветные	0,223/0,798	0,05
	Слабоокрашенные	0,889/1,315	0,531
	Бледно-голубые	0,812/1,657	0,288
	Голубоватые	0,619/2,566	0,132
	Голубые	0,619/2,566	0,132
	Голубовато-синие	1,068/5,61	0,339
	Светло-синие	1,085/5,317	0,695
	Синие	2,393/2,766	1,507
	Насыщенно-синие	2,157/3,397	1,518
	Темно-синие	1,813/3,255	0,733

замбийских) к темноокрашенным (соответственно 39 и 48–56 усл. ед.). Таким образом, по этим данным темноокрашенные аквамарины формировались при более низком давлении в отличие от слабоокрашенных. И такая тенденция свойственна всем кристаллам аквамарина. Все вышесказанное позволяет предположить, что аквамарин из редкометалльных пегматитов кристаллизовался в целом при меньшем давлении, по сравнению с аквамарином из пневматолитово-гидротермального месторождения. Это согласуется с выводами, сделанными по результатам оптической спектроскопии.

Многочисленные исследования берилла [7–9] показали, что для этого минерала характерно присутствие многочисленных флюидных включений. Микроскопическое изучение кристаллов аквамарина позволило наблюдать в нем большое количество флюидных и минеральных включений. При этом в аквамарине из пневматолитово-гидротермального месторождения флюидные включения представлены как газово-жидкими, так и многофазными и характеризуются многообразием форм вакуолей. Так, в месторождении Шерловая Гора практически бесцветный аквамарин содержит многочисленные мелкие газово-жидкие включения неправильной формы с темноокрашенной газовой фазой, составляющей 20–35% объема (рис. 1, а); в светлоокрашенных кристаллах наблюдаются газово-жидкие трубчатые включения (рис. 1, б); в темноокрашенных голубовато-зеленых аквамаринах установлены трехфазные включения остроугольной формы (рис. 1, в), напоминающие типичные включения в изумрудах [10]. В аквамарине из пегматитовых жил Замбии преобладают газово-жидкие включения остроугольной формы (рис. 1, з).

На основе методов термобарогеохимии было определено, что аквамарины различной окраски кристаллизовались при разных температурах, причем наиболее высокотемпературными являются темноокрашенные кристаллы (320–380 °С), а наименее – слабоокрашенные (180–200 °С) (табл. 2). Как следует из таблицы, температуры гомогенизации включений в темноокрашенном аквамарине из пегматитов Замбии несколько выше: 360–380 °С по сравнению с аквамарином из месторождения Шерловая Гора, для которого температуры гомогенизации соответствуют 320–330 °С.

На основе методов расчетной химической термодинамики [11–14] были оценены условия устойчивости аквамарина с минералами, находящимися с ним в ассоциации в месторождениях различных генетических классов. В пневматолитово-гидротермальных месторождениях, как это было показано ранее [15], ассоциация аквамарина с топазом, литиево-железистыми слюдами и мусковитом (топаз + берилл + мусковит + циннвальдит) устойчива в области слабокислых сред (pH = 4,5–4) при низких значениях активности ионов калия, фугитивности фтористого водорода ($a_{H_2} < 1$ бар) и повышенной активности кремнекислоты ($a_{H_4SiO_4} \geq 10^{-2}$).

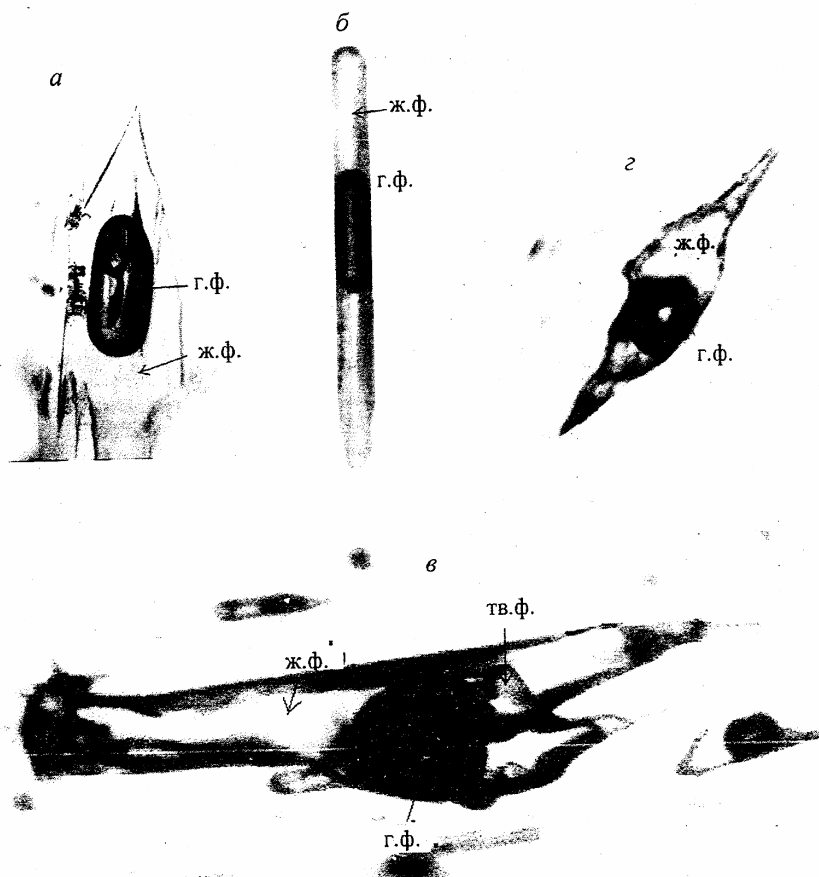


Рис. 1. Включения в аквамаринах из пневматолитово-гидротермального месторождения (а-в) и пегматитов (г) (увел. 250).

а – газо-жидкое включение неправильной формы с темноокрашенной газовой фазой в практически бесцветном аквамарине; б – газо-жидкое включение трубчатой формы в бледно-голубом аквамарине; в – многофазное включение остроугольной формы в голубовато-зеленом аквамарине; г – газо-жидкое включение остроугольной формы в бледно-голубом аквамарине.

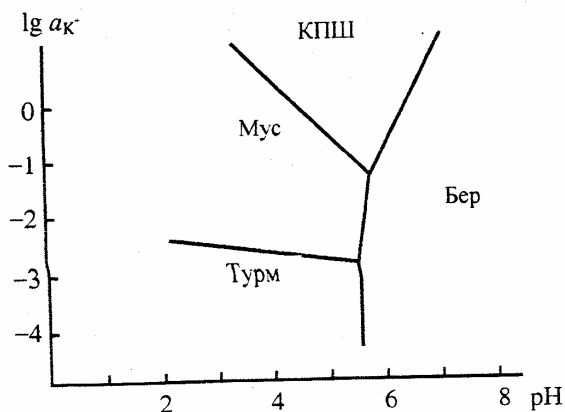


Рис. 2. Соотношение полей устойчивости берилла, турмалина, калиевого полевого шпата и мусковита при $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 1$ кбар.

Активность ионов натрия равна 10^{-2} . Активности остальных ионов приведены в тексте.

Таблица 2. Результаты термобарогеохимических исследований аквамарина

Месторождение	Цвет кристаллов	Температура гомогенизации, °С	Характеристика включений
Россия, Шерловая Гора	Бледно-голубой	310–330	Газово-жидкие удлиненной формы, Г:Ж 15:85
	Голубовато-зеленый	280–320	Трехфазные трубчатой, остроугольной и игольчатой формы, Г:Ж:Тв 10:85:5
	Практически бесцветные	250–270	Газово-жидкие с темноокрашенной газовой фазой, Г:Ж 20:80
	Голубоватый	180–190	Газово-жидкие неправильной формы с бесцветной газовой фазой, Г:Ж 60:40
	Насыщенно-голубой	330–350	Газово-жидкие неправильной формы, Г:Ж 15:85
Африка, Замбия	Бледно-голубой	180–200	Мелкие газово-жидкие неправильной формы с бесцветной газовой фазой, Г:Ж 30:70
	Насыщенно-голубой	360–380	Газово-жидкие удлиненной и трубчатой формы с темноокрашенной газовой фазой, Г:Ж 15:85

Для оценки устойчивости аквамарина в редкометалльно-мусковитовых пегматитах в ассоциации с турмалином, мусковитом, микроклином были построены диаграммы для 400–300 °С при давлении в 1 кбар (табл. 3, рис. 2). Ассоциация берилл–микроклин–мусковит–турмалин существует при температуре ниже 400 °С, активности ионов калия и железа – более 10^{-3} , ионов натрия – 10^{-2} , рН минералообразующей среды – 5,5.

Таблица 3. Уравнения реакций и константы их равновесий

Уравнения реакций	lg K	
	300 °С	400 °С
$\text{Бер} + 2\text{K}^+ + 18\text{H}_2\text{O} + 16\text{H}^+ = 2\text{Мус} + 12\text{H}_4\text{SiO}_4 + 9\text{Be}^{2+}$	+28,31	+19,45
$3\text{КПШ} + 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Мус} + 6\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{K}^+$	-0,39	-1,72
$\text{Бер} + 2\text{K}^+ + 4\text{H}^+ = 2\text{КПШ} + 3\text{Ве}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-11,47	-7,9
$7,65\text{КПШ} + 0,7\text{Na}^+ + 1,2\text{Li}^+ + 3\text{H}_3\text{BO}_3 + 0,28\text{FeOH}^+ + 27,82\text{H}_2\text{O} + 0,91\text{HF} + 5,47\text{H}^+ = \text{Турм} + 7,65\text{K}^+ + 17,05\text{H}_4\text{SiO}_4$	-10,22	-17,86
$7,65\text{Мус} + 2,1\text{Na}^+ + 3,6\text{Li}^+ + 9\text{H}_3\text{BO}_3 + 0,84\text{FeOH}^+ + 2,73\text{HF} + 1,11\text{H}^+ = 3 \text{Турм} + 7,65\text{K}^+ + 8,34\text{H}_2\text{O} + 5,25\text{H}_4\text{SiO}_4$	-34,20	-46,04
$7,65\text{Бер} + 1,4\text{Na}^+ + 2,4\text{Li}^+ + \text{H}_3\text{BO}_3 + 0,56\text{FeOH}^+ + 40,34\text{H}_2\text{O} + 1,82\text{HF} + 41,54\text{H}^+ = 2\text{Турм} + 22,95\text{Ве}^{2+} + 34,1\text{H}_4\text{SiO}_4$	-32,92	+24,0

Примечание. Бер – берилл; КПШ – калиевый полевой шпат; Мус – мусковит; Турм – турмалин.

Исследования аквамаринов из месторождений, относящихся к разным генетическим классам, позволили установить, что их образование в редкометалльно-мусковитовых пегматитах Замбии протекало при температуре 360–380 °С, относительно низких давлениях и в более щелочной среде (pH > 5) по сравнению с аквамарином из пневматолито-гидротермального месторождения Шерловая Гора, где максимальные температуры гомогенизации газовой-жидких включений соответствуют 320–330 °С, pH ~ 4–4,5.

Summary

Elfimova E. V., Ponomareva N. I., Sakharov A. N., Sokolov P. B. Comparative characteristics of aquamarine from different deposits.

Typomorphic features of aquamarine from deposits belonging to different genetic classes were recognized. Optical spectroscopy and electric paramagnetic resonance were the methods used to spot and explore the centers associated with two- and trivalent iron in different positions within aquamarine structure at their very low concentrations. The study shows that aquamarine from pegmatite was crystallized at 200–380° in a medium richer in alkaline and at lower pressure as compared to the crystals from the deposits of the pneumatolytic hydrothermal class.

Литература

1. Суцинский П. П. Заметка о геологическом строении и минералах Шерловой Горы в Забайкальской области // Изв. АН. 1917.
2. Барабанов В. Ф. К вопросу о генезисе топазовых жил Шерловой Горы // К минералогии постмагматических процессов / Под ред. В. Ф. Барабанова, Л. Л. Солодовникова. Л., 1959.
3. Барабанов В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Забайкалья. Л., 1961. Т. 1.
4. Varlanoff N. Central and West African rare-metal granitic pegmatites, related aplites, quartz veins and mineral deposits // Miner. Depos. 1972. Vol. 7.
5. Гранитные пегматиты: В 5 т. / Под ред. Б. М. Шакина. Новосибирск, 1997. Т. 2.
6. Современные физические методы в геохимии // Под ред. В. Ф. Барабанова. Л., 1990.
7. Фекличев В. Г. Берилл. М., 1964.
8. Gübelin E.J., Koivula J.I. Photoatlas of inclusions in gemstones. Zurich, 1997.
9. Реддер Э. Флюидные включения в минералах / Пер. с англ. Д. Н. Хитарова; Под ред. Л. С. Бородина. М., 1987.
10. Андерсон Б. Определение драгоценных камней / Пер. с англ. Л. В. Булгака, М. Герфанова, М. Фелькина; Под ред. Л. В. Булгака. М., 1996.
11. Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., 1961.
12. Говоров И. Н. Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогия гидротермальных месторождений. М., 1977.
13. Булах А. Г., Кривошечев В. Г. Расчет минеральных равновесий. Л., 1985.
14. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., 1971.
15. Пономарева Н. И., Буторин В. В. Условия образования топаза в гранитных пегматитах (термодинамический аспект) // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 7: Геология, география. 2000. Вып. 4 (№ 31).

Статья поступила в редакцию 15 сентября 2003 г.