

СТАТЬЯ

УДК 549.2/.8:548

**НЕКОТОРЫЕ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
БЕРИЛЛА БЕЛОКУРИХИНСКОГО ПЛУТОНА ГОРНОГО АЛТАЯ****Гусев А.И., Колыванова О.С.***ФГБОУ ВО «Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет
имени В.М. Шукшина, Бийск, e-mail: anzerg@mail.ru*

Аннотация. В статье приведены данные о геохимических особенностях и генезисе берилла пегматитов и грейзенов Белокурихинского плутона Алтайского края. В пегматитах берилл ассоциирует с минералами группы тантало-ниобатов и сульфидов (халькопирита, молибденита), а в грейзенах парагенезис охватывает танталит, молибденит, флюорит. Различные цвета берилла объясняются наличием в изумрудно-зеленом берилле пегматитов присутствием повышенных концентраций хрома, ванадия, скандия, а также ионов Fe^{3+} . Грейзеновый берилл отличается повышенными концентрациями Li, Cs, Rb, обусловленными изоморфизмом по другой схеме, когда замещение Al^{3+} двухвалентным Fe происходило с компенсацией заряда. В обеих разновидностях берилла отмечается высокое отношение $(La/Yb)_N$, свидетельствующее о сильно дифференцированном фракционировании тяжелых и легких лантаноидов. По оценке условного потенциала ионизации берилла установлено, что кристаллизация изумруда в пегматитах происходила в условиях кислотной среды, а берилла грейзенов – основной среды минералообразования. В берилле пегматитов проявлен W-тип тетрадного эффекта фракционирования редкоземельных элементов (ТЭФ РЗЭ), свидетельствующего о высокой активности аквакомплексов. Грейзеновый берилл характеризуется проявлением M- и W-типа ТЭФ РЗЭ, указывающих на активность и фтораквакомплексов. В зональной колонне грейзены занимают более высокое положение, чем пегматиты.

Ключевые слова: Горный Алтай, берилл, пегматиты, грейзены, элементы-примеси, тетрадный эффект фракционирования РЗЭ

**SOME MINERAL-GEOCHEMISTRY ASPECTS OF BERYLL
BELOKURICHINSKII PLUTON OF GORNY ALTAJ****Gusev A.I., Kolyvanova O.S.***V.M. Shukshin Altai State University for Humanities and Pedagogy, Biysk,
e-mail: anzerg@mail.ru*

Annotation. Data about geochemistry peculiarities and genesis of beryl pegmatites and greizens Belokurichinskii pluton of Altai region lead in paper. Beryl in pegmatites associated with minerals of tantalium-niobium group and sulfides (chalcopyrite, molybdenite), but in greizens paragenesis enveloped tantalite, molybdenite, fluorite. The different of colours of beryl explain by presence in emerald – green beryl of pegmatites by presence high concentration of chromium, vanadium, scandium and so ions of Fe^{3+} . The greisen beryl distinguish high concentrations Li, Cs, Rb, conditional by isomorphism on other scheme, when substitution Al^{3+} two valency Fe took place with compensation of charge. High ratio of $(La/Yb)_N$, in both varieties beryl evidence about strongly differentiation fractionation of hard and light lanthanoids. Crystallization of emerald in pegmatites happen in conditions of acidic environment, but of beryl in greizens – in basic surroundings mineral forming on estimate conditional potential ionization. W – type tetradic fractionation of rare earth elements (TEF REE), testifying about activity aqua-complexes in beryl of pegmatites. Greizen beryl characterized by displaying of M – and W-type TEF REE, showing on activity of fluor – and aqua-complexes.

Keywords: Gorny Altai, beryl, pegmatites, greizens, element-admixtures, tetradic effect fractionation of REE

Берилл с идеальной формулой $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ является источником бериллия, который используется преимущественно в сплавах с другими металлами для получения легковесных и прочных сталей, а также в ядерной промышленности в качестве экрана электромагнитного излучения и высокотехнологичных решениях при создании ракетных двигателей, аппаратов медицинской диагностики [1–4]. Бериллий относится в России к группе стратегических и дефицитных металлов, запасы которых находятся на грани исчерпания. В Китае Be рассматривается как стратегический и критический металл [3]. Берилл чаще всего встречается в гранитных пегматитах

[5], в грейзенах и флюорит-бертрандитовом типе месторождений в экзоконтактах гранитоидов щелочного ряда [6]. В гранитных пегматитах берилл может формировать идиоморфные кристаллы размерами от миллиметров до более чем 10 м в длину (например, в пегматитах Мадагаскара) [7]. Кристаллическая структура берилла содержит округлые слои с шестью Si-O тетраэдрами, которые связаны вертикально и латерально Be-O тетраэдрами и Al-O октаэдрами [8–11].

Актуальность исследования берилла Белокурихинского плутона определяется тем, что в его пределах присутствуют и грейзеновые месторождения, и пегматитовые про-

явления с алюмосиликатом бериллия, которые представляют промышленный интерес.

Цель исследования – провести геохимические исследования и сравнить особенности состава берилла из различных геолого-промышленных типов оруденения, а также определить его генезис.

Материалы и методы исследования

Кроме петрографического и минералогического методов исследований использовалось определение редких элементов в монофракциях берилла эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре «ОПТИМА-4300», для Cu, Zn, Pb, Li, – методом ISP-AES в Центральных лабораториях ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург).

Результаты исследования и их обсуждение

В пределах Белокурихинского плутона берилл встречается в пегматитах и грейзенах. При этом грейзены в вертикальной зональности распространения минерализации локализуются выше пегматитов. Наиболее представительными объектами в этом районе являются проявление пегматитов ручья Белый Камень и грейзеновое Курановское месторождение.

Пегматитовое проявление ручья Белый Камень приурочено к Агеевской тектонической зоне и локализовано в биотитовых порфиоровидных гранитах Белокурихинского массива. Пегматитовая жила мощностью 0,5–1,9 м и протяженностью более 40 м. Центральная часть жилы сложена белым плотным кварцем с редкой вкрапленностью молибденита и халькопирита. Она разрабатывалась как стекольное сырье. В западной части жилы, где кварцевое ядро довольно резко выклинивается, встречено гнездовое оруденение берилла и тантал-ниобатов. Берилл и тантал-ниобаты наблюдаются в виде отдельных кристаллов величиной 1,5–7 см в поперечнике при длине 15 см и друз от 2 до 12 см в поперечнике, состоящих из кристаллов 1,5–2 см длиной и толщиной 1,5–2 мм. Берилл желтовато-зеленого цвета и зеленого, близкого к изумруду. Редко встречаются кристаллы настоящего изумруда.

Грейзеновое Курановское месторождение приурочено к штоку лейкогранитов и представлено штокверком жил и прожилков кварца с мусковитом, сопровождающихся грейзенами. Наибольшая концентрация берилла приурочена преимущественно к местам пересечения субмеридиональных и субширотных жил и прожилков. Кроме берилла прожилки содержат флюорит, молибденит, танталит. Берилл присутствует

в виде неравномерной вкрапленности призматических кристаллов зеленовато-голубого цвета, длиной от долей миллиметра до 5 см.

Состав элементов-примесей в берилле грейзенов и пегматитов приведен в таблице.

В обоих типах берилла наблюдаются высокие соотношения $(La/Yb)_N$, варьирующие от 5,5 до 12,9, свидетельствующие о сильно дифференцированном типе распределения легких и тяжелых РЗЭ. Это, как правило, обусловлено флюидным режимом при кристаллизации минерала.

Берилл пегматитового проявления Ручей Белый Камень зеленого цвета, близкого к изумруду (рис. 1), характеризуется повышенными концентрациями ванадия, галлия, скандия и хрома. Последний, а также наличие ионов Fe^{3+} в минерале, вероятно, и обуславливал зеленую окраску минерала [13]. В нем проявлены: тетрадный эффект фракционирования РЗЭ W-типа (значения $TE_{1,3}$ ниже 0,9), а также более высокими отношениями Th/U, чем в грейзеновом берилле.

Берилл из грейзенов светлого зеленовато-голубоватого цвета имеет значительно более низкие содержания хрома и повышенные концентрации цезия, ниобия, тантала, рубидия, урана.



Рис. 1. Кристалл изумруда в пегматите

В нем проявлен ТЭФ РЗЭ W- и M-типов и только негативная аномалия по европию. Проявление обоих типов РЗЭ свидетельствует о меняющихся и комплексных составах флюидов, в которых активными были H_2O , CO_2 , HF и др.

Изоморфная емкость кристаллической структуры берилла впечатляет обилием элементов-примесей, входящих в его структуру, обусловленную сочетанием элементов тетраэдров, октаэдров и полых каналов. Общий облик микроструктуры берилла показан на рис. 2.

Элементы-примеси в берилле пегматитовых и грейзеновых проявлений
Белокурихинского плутона (г/т)

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V	13,1	14,1	12,8	19,6	18,5	8,2	8,4	9,3	9,4	9,1
Cr	17,15	17,5	17,24	16,8	16,0	6,4	6,07	5,72	5,1	5,6
Co	1,4	1,3	0,9	0,8	0,5	0,6	0,5	0,4	0,4	0,5
Ni	2,8	3,0	3,0	2,0	3,0	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7
Cu	7,5	8,8	3,3	4,1	3,7	3,3	3,88	4,1	3,8	4,0
Zn	49,3	50,2	36,1	49,7	40,8	41,6	41,8	35	36	35,9
Rb	33,2	35,3	31,8	25,8	25,7	125,6	126,2	139,4	140,5	141,7
Sr	8,25	9,28	4,37	3,7	3,1	3,2	3,25	5,47	5,6	6,0
Nb	3,27	4,1	1,83	1,91	1,1	13,9	13,19	12,37	14,4	14,5
Cs	561	580	891	566	420	1396	1250	1260	1300	1325
Ba	35,2	36,1	30,1	28,3	24,9	24,1	25,6	12,1	12,4	12,2
Pb	11,4	12,1	4,44	8,7	8,1	8,0	8,81	10,5	11,4	11,5
Th	0,89	0,95	0,44	0,42	0,35	0,4	0,39	0,3	0,4	0,45
La	2,07	2,95	0,99	0,92	0,83	0,95	0,84	0,91	1,02	1,2
Ce	3,2	3,5	1,91	1,83	1,41	1,78	1,49	1,74	1,8	2,0
Pr	0,39	0,42	0,2	0,18	0,13	0,15	0,15	0,2	0,25	0,3
Nd	1,21	1,3	0,63	0,75	0,55	0,8	0,59	0,46	0,5	0,55
Sm	0,22	0,28	0,18	0,13	0,08	0,14	0,096	0,11	0,13	0,2
Eu	0,044	0,05	0,034	0,036	0,0091	0,035	0,0093	0,02	0,018	0,015
Gd	0,14	0,17	0,07	0,088	0,06	0,09	0,099	0,097	0,13	0,15
Tb	0,019	0,02	0,021	0,0097	0,021	0,01	0,022	0,017	0,02	0,03
Dy	0,19	0,22	0,03	0,04	0,033	0,08	0,035	0,076	0,08	0,09
Ho	0,04	0,05	0,011	0,0097	0,01	0,012	0,012	0,018	0,02	0,03
Er	0,12	0,15	0,052	0,026	0,015	0,027	0,019	0,063	0,07	0,09
Tm	0,024	0,03	0,015	0,011	0,005	0,013	0,0052	0,0091	0,01	0,014
Yb	0,15	0,16	0,099	0,041	0,055	0,05	0,061	0,074	0,12	0,15
Lu	0,031	0,04	0,013	0,0086	0,0093	0,09	0,0096	0,017	0,02	0,025
Y	1,38	1,45	0,66	0,44	0,45	0,5	0,48	0,94	1,2	1,4
Ga	19,3	20,1	18,8	17,5	14,8	14,9	15,6	11,3	11,8	12,1
Zr	6,62	8,12	4,45	4,13	2,9	3,0	3,24	12,4	12,5	12,7
Sc	12,86	14,7	15,48	22,73	21,18	1,2	1,22	1,55	1,6	1,48
Hf	0,26	0,25	0,28	0,09	0,1	0,11	0,1	0,11	0,12	0,12
Ta	0,76	0,8	0,25	0,22	0,1	2,23	2,1	3,5	2,6	2,55
Mo	14,6	14,5	13,36	15,07	12,2	24,6	22,39	23,8	24,2	25,5
Sb	0,51	0,55	0,45	0,29	0,25	0,3	0,26	0,51	0,45	0,5
Sn	0,97	1,0	0,87	0,56	0,85	0,6	0,86	0,9	0,98	1,1
W	15,8	16,1	17,74	15,87	15,1	5,5	5,17	19,2	20,5	21,5
U	0,95	1,01	0,73	0,46	0,15	9,5	12,2	13,5	14,0	13,8
Li	645	650	884	711	225	1230	1233	1120	1218	1265
Ge	0,23	0,25	0,15	0,19	0,1	0,95	0,9	0,58	0,6	0,7
Ag	0,044	0,045	0,042	0,022	0,15	0,03	0,12	0,13	0,15	0,16
Bi	3,85	3,77	7,28	5,57	8,5	5,2	7,06	7,8	8,1	8,2
ΣREE	9,23	10,79	4,92	4,52	3,67	4,73	3,92	4,75	5,39	6,24
(La/Yb) _N	9,35	12,5	6,85	15,5	10,3	12,9	9,3	8,4	5,8	5,5
Eu/Eu*	1,04	0,65	0,76	0,97	0,38	0,89	0,28	0,58	0,42	0,25
Th/U	0,94	0,94	0,6	0,91	2,3	0,04	0,03	0,02	0,07	0,03
TE _{1,3}	0,94	0,82	1,04	0,84	1,03	0,88	0,91	1,11	1,09	1,09

Примечание: анализы выполнены методами ICP-MS и ICP-AES в Лаборатории ИМГРЭ (г. Москва). Содержания элементов нормализованы по хондриту. TE_{1,3} – тетрадный эффект фракционирования РЗЭ как среднее между первой и третьей тетрадами по [12]. Eu* = (Sm_N + Gd_N)/2. 1–5 – пегматиты проявления Ручей Белый Камень; 6–10 – грейзены Курановского месторождения.

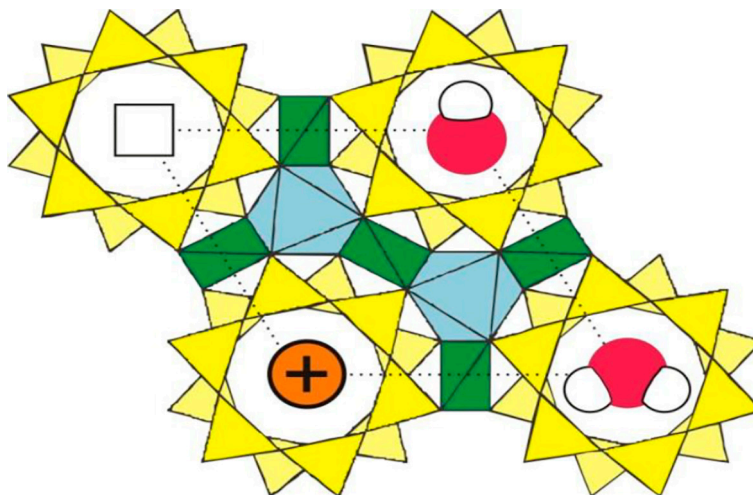


Рис. 2. Циклосиликатная структура берилла по [10]

Цветовые разновидности берилла, приуроченные к разным геолого-промышленным типам оруденения, характеризуются специфическими наборами элементов-примесей. Зеленые разновидности пегматитов предпочтительно накапливали Cr, Sc, V, Ga. При этом, скорее всего, это накопление происходило по принципу прямого изоморфного замещения в решетке берилла Al^{3+} трехвалентными катионами Sc^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} в октаэдрической позиции. Проявление ТЭФ РЗЭ W-типа в этом берилле объясняется повышенной активностью водных флюидов.

Зеленым показаны тетраэдры BeO_4 ; голубым цветом выделены октаэдры AlO_6 ; желтым – круги SiO_4 (тетраэдры), которые образуют полые каналы; щелочные элементы – оранжевые; молекулы воды – красные.

С другой стороны, более высокие концентрации в берилле грейзенового типа в повышенных концентрациях таких элементов, как Li, Cs, Rb, вероятно, можно объяснить иным типом изоморфизма, когда замещение Al^{3+} двухвалентным Fe происходило с компенсацией заряда, обеспечиваемой входением одновалентных крупноионных литофильных элементов (Na, Cs, Li, K, Rb) в структурные позиции берилла. В этом случае проявлены ТЭФ РЗЭ W- и M-типа, когда активными были и водные флюиды и фтор-комплексы. Кроме того, в общей вертикальной зональности распространения грейзеновое оруденение располагается выше пегматитового и литофильные элементы предпочтительно концентрируются в грейзеновом берилле.

Таким образом, геохимические различия бериллов пегматитового и грейзенового типов можно объяснить различными пара-

метрами флюидного режима и особенностями проявления процессов изоморфизма.

Проблема кислотности-основности магматически-гидротермальных процессов является фундаментальной проблемой петрологии и эндогенного рудообразования. Нами определены характеристики кислотности и основности берилла из пегматитов и грейзенов путем расчета условного потенциала ионизации по методике [14]. Кислотно-основные свойства минералов определяются, как известно, их способностью к ионизации. В связи с более высокими концентрациями в изумруде пегматитов и потенциалов ионизации (ккал/г-атом) таких элементов, как Cr (417), V (404), Ga (439), Sc (351), интегральный условный потенциал ионизации составил 203,9, а для берилла грейзеновых месторождений с преобладанием таких элементов, как Li (124), Cs (89), Rb (96), Na (118), K(100) – 201, 6. Такие оценки условного потенциала ионизации явно указывают на то, что изумруду пегматитов свойственна более кислотная среда, а бериллу грейзенов – более основная.

Заключение

Общей особенностью кристаллизации берилла пегматитов и грейзенов являлось высокое фракционирование тяжелых и легких лантаноидов, а также высокая активность летучих компонентов. Различия геохимических аспектов бериллов пегматитового и грейзенового типов Белокурихинского плутона определяются отличающимся флюидным режимом сравниваемых процессов, что предопределяло особенности изоморфного замещения Al^{3+} в позиционных структурах берилла. Зеленая окраска берилла, близкая к изумрудной,

определялась присутствием повышенных содержаний хрома и ионов Fe^{3+} в кристаллической структуре минерала, а его кристаллизация осуществлялась в условиях повышенной кислотности среды и значительной активности аквакомплексов в пегматитовых флюидах. Кристаллизация берилла грейзенов происходила в условиях основной среды минералообразования при значительной активности фтор- и аква-комплексов в пневматолито-гидротермальном процессе. Полученные результаты могут быть использованы при поисковых работах ювелирных разновидностей берилла, а также при создании прогнозно-поисковых комплексов бериллиевого оруденения в других регионах Горного и Рудного Алтая.

Список литературы

1. Duan Z., Jiang Sh-Y., Su H.-M., Salvi S., Monnier L., Zhu X., Lv X. Beryl as an indicator for elemental behavior during magmatic evolution and metasomatism in the large Shihuiyao Rb-Nb-Ta-Be deposit, Inner Mongolia, NE China // *Ore geology Reviews*. 2024. Vol. 166. 105940. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2024.105940.
2. Sardi F., Heimann A., Grosse P. Non-pegmatitic beryl related to Carboniferous granitic magmatism, Velasco Range, Pampean Province, NW Argentina // *Andean Geology*. 2016. Vol. 43, Is. 1. P. 86–104.
3. Jiang S.Y., Wang W., Su H.M. 2023. Super-enrichment mechanisms of strategic critical metal deposits: current understanding and future perspectives // *J. Earth Sci.* 2023. Vol 34, Is.1. P. 1295–1298. DOI: 10.1007/s12583-023-2001-5.
4. Wang Ch-L., Jiang Sh. Y., Lei X.F. Mechanism of beryllium mineralization in a granite-pegmatite system: Constraints from ore geology and beryl mineralogy of the large Arskartor Be-Nb-Mo deposit, southern Chinese Altai // *Ore geology Reviews*. 2024. Vol. 167. 105996. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2024.105996.
5. Sardi F., Heimann A. Pegmatitic beryl as indicator of melt evolution: example from the Velasco district, Pampeana Pegmatite Province, Argentina, and review of worldwide occurrences // *The Canadian Mineralogist*. 2014. Vol. 52, Is. 5. P. 809–836.
6. Daneshvar N., Azizi H., Asahara Y., Tsuboi M., Minami M., Mohammad Y. Geochemistry and Genesis of Beryl Crystals in the LCT Pegmatite Type, Ebrahim-Attar Mountain, Western Iran // *Minerals* 2021. Vol. 11. P. 717. DOI: 10.3390/MIN11070717.
7. Černý P. Mineralogy of beryllium in Granitic Pegmatites. In *Beryllium: mineralogy, petrology and geochemistry* (Grew, E.; editor) // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. Vol. 50. P. 405–444.
8. Lum J.E., Viljoen F., Cairncross B., Frei D. Mineralogical and geochemical characteristics of beryl (aquamarine) from the Erongo Volcanic complex, Namibia // *J. Afr. Earth Sc.* 2016. Vol. 124. P. 104–125.
9. Khaleal F.M., Saleh G.M., Lasheen E.S.R., Lentz D.R. Occurrences and genesis of emerald and other beryls mineralization in Egypt: a review // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts a/b/c/* 2022. Vol. 128. № 103266.
10. Hewton M.L. Investigation of the Mountain River Beryl (Emerald Variety) Occurrence, Mackenzie Mountains, Northwest Territories. Canada, 2012. 138 p.
11. Pauly C., Gysi A.P., Pfaff K., Merkel I. 2021. Beryl as indicator of metasomatic processes in the California Blue Mine topaz-beryl pegmatite and associated miarolitic pockets // *Lithos*. 2021. Vol. 404–405. № 106485.
12. Гусев А.И. Высокофракционированные гранитоиды Пишишского редкометалльного рудного поля Северного Кавказа // *Геология и геофизика Юга России*. 2023. Т. 13. № 1. С. 96–111. DOI: 10.46698/VNC.2023.80.89.007.
13. Andersson A.O. Comments on Beryl Colors and on Other Observations Regarding Iron-containing Beryls // *The Canadian Mineralogist*, 2019. Vol. 57, Is. 4. P. 551–566.
14. Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов // *Геология рудных месторождений*. 1967. № 5. С. 75–89.