
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ

**РЕДКОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ БЕРИЛЛА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ
ШЕРЛОВАЯ ГОРА, ЮГО-ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ**© 2021 г. А. К. Гаврильчик^{1, *}, д. чл. С. Г. Скублов^{2,1, **}, д. чл. Е. Л. Котова^{1, ***}¹*Санкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия*²*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия***e-mail: gavrilchik_ak2@pers.spmi.ru****e-mail: skublov@yandex.ru*****e-mail: kotova_el@pers.spmi.ru*

Поступила в редакцию 19.01.2021 г.

После доработки 12.02.2021 г.

Принята к публикации 12.02.2021 г.

Впервые проведено локальное исследование (методом SIMS) распределения редких элементов (включая воду и галогены) в двух кристаллах желтого берилла (гелиодора) различной окраски из грейзенов месторождения Шерловая Гора. Выявлены различия ростовой зональности кристаллов. Зональность ярко-окрашенного гелиодора (12 точек анализа) состоит в увеличении содержаний Fe, Ti и Sc, а также Na, K, Cs и Li, воды и хлора от центра к краям кристалла. Подобная зональность связана с широко проявленным в берилле изоморфным замещением алюминия трехвалентным железом и скандием, либо замещением алюминия двухвалентным железом с компенсацией заряда за счет вхождения одновалентных крупноионных литофильных элементов (Na, Cs, Li, K, Rb) в структурные каналы берилла. Одновременно с щелочными элементами в структурные каналы входят H₂O и Cl. Зональность светло-окрашенного гелиодора (9 точек анализа) отличается тем, что большая часть кристалла гомогенна по составу, а изменение содержаний редких элементов происходит только в его узкой краевой зоне. При этом содержания Na, Li и Cl уменьшаются по направлению к краям, отрицательно коррелируя с содержаниями Fe, Ti, Sc, а также K, Ca, Cs. Подобная зональность может быть обусловлена одновременной кристаллизацией гелиодора и минералов-концентраторов Na, Li и Cl, таких как альбит и литиевая слюда.

Ключевые слова: берилл, гелиодор, типоморфизм минералов, редкие элементы, метод SIMS, Шерловая Гора

DOI: 10.31857/S0869605521020052

В последнее время при решении вопросов генезиса берилла, наряду с результатами изучения микровключений и спектроскопических характеристик, активно используются данные по содержанию в берилле малых и редких элементов (Uher et al., 2010; Бидный и др., 2011; Герасимова и др., 2019; Karampelas et al., 2019). Однако подавляющая часть таких исследований касается ювелирной разновидности зеленого берилла — изумруда (Groat et al., 2008; Aurisicchio et al., 2018; Giuliani et al., 2019). Помимо решения генетических проблем, данные по геохимии изумруда позволяют создавать дискриминационные диаграммы и определять географическое происхождение изумруда (Saeseaw et al., 2014, 2019; Zheng et al., 2019). В то же время исследованию особенностей

редкоэлементного состава желтого берилла (гелиодора) современными локальными методами посвящено крайне ограниченное число работ (Sardi, Heimann, 2014; Yu et al., 2017; Юргенсон и др., 2019; Michallik et al., 2019).

Авторы выбрали для исследования геохимии редких элементов желтый берилл из месторождения Шерловая Гора, поскольку, с одной стороны, это месторождение является практически единственным в России источником гелиодора ювелирного качества, с другой – ранее проведенное исследование редкоэлементного состава берилла из Шерловой Горы было выполнено нелокальным методом (ICP-MS) для ограниченного набора элементов (Юргенсон и др., 2017; Юргенсон, Борзенко, 2018а, б; Борзенко, Юргенсон, 2019).

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Комплексное (олово, вольфрам, полиметаллы и самоцветы) месторождение Шерловая Гора находится на юго-востоке Забайкальского края (на северо-восточном отроге хребта Адун-Челон) и локализовано в грейзенах и грейзенизированных гранитах Шерловогорской интрузии (Yurgenson, Kononov, 2014). Месторождение пространственно и генетически связано с Шерловогорской рудно-магматической системой. Оно расположено на сочленении Агинского срединного массива, сложенного палеозойским вулканогенно-осадочно-метаморфическим комплексом, с мезозойскими отложениями Харанорской впадины. Шерловогорская интрузия является апикальной частью гранитного батолита, относящегося к кукульбейскому интрузивному комплексу юрского возраста (Гайворонский, 1995). Берилл, наиболее хорошо изученный минерал месторождения, является одним из самых распространенных минералов жил выполнения. Ювелирные разновидности берилла установлены преимущественно в кварцево-жильном комплексе юго-западной части Шерловой Горы. Месторождение было открыто в 1723 г. и, несмотря на трехсотлетнюю историю его изучения и отработки, оно продолжает оставаться практически единственным в России источником благородных разновидностей берилла ювелирного качества (аквамарина и гелиодора), неповторимых по разнообразию и насыщенности цвета (Yurgenson, Kononov, 2014).

Минералого-геохимическое исследование выполнено на двух образцах из учебной коллекции научно-вспомогательного фонда Горного музея – призматических кристаллах желтого берилла из месторождения Шерловая Гора. Образец 29 представляет собой прозрачный берилл с насыщенным ярким желто-лимонным оттенком окраски (рис. 1, а). Образец 31 – это прозрачный берилл со значительно более светлой ненасыщенной желтой окраской (рис. 1, б). Кристаллы имеют примерно одинаковый размер (около 3–4 мм в поперечнике) и сопоставимы по удлинению (около 10 мм для обр. 29 и 7 мм для обр. 31, см. врезки на рис. 1).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

При изготовлении препарата (стандартной шайбы) кристаллы были разрезаны перпендикулярно граням призмы (оси удлинения), чтобы была возможность изучить ростовую зональность берилла по траверсу от центра к краю кристалла в плоскости, параллельной базальному пинакоиду. Оба профиля, вероятно, преимущественно характеризуют состав зон роста грани призмы $\{10\bar{1}0\}$ (рис. 1, врезки).

Содержание редких элементов в берилле (включая воду и летучие элементы) было определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) в Ярославском филиале Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН (г. Ярославль) по опубликованным 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) и лег-

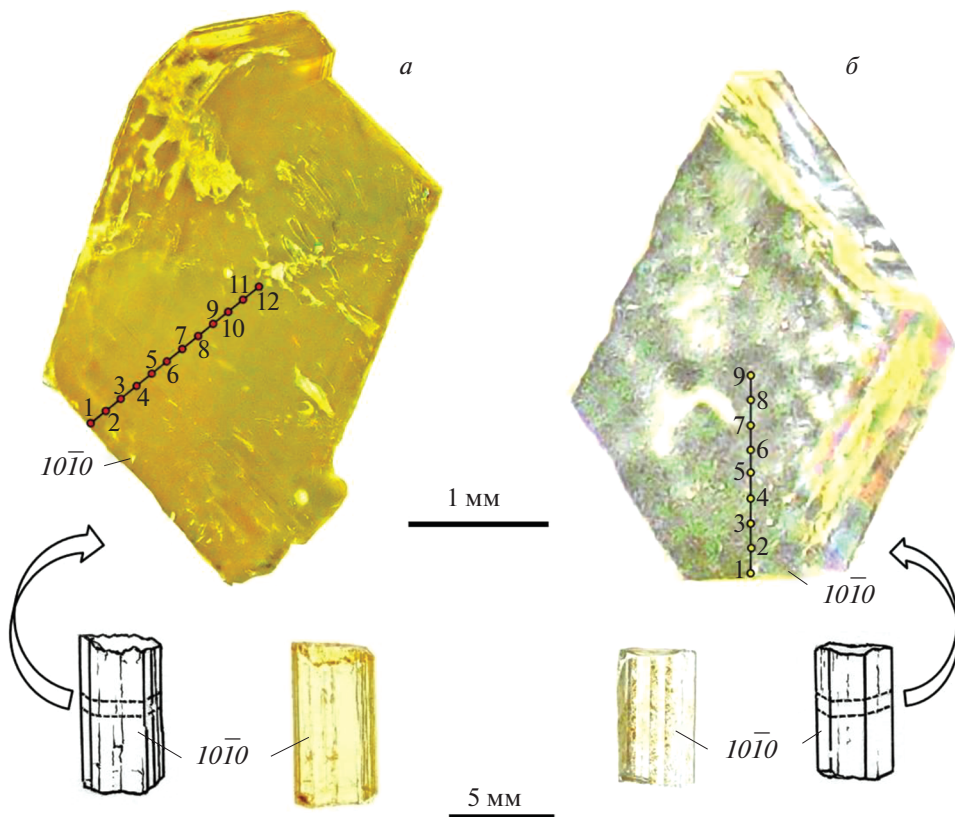


Рис. 1. Поперечные сечения кристаллов гелиодора из месторождения Шерловая Гора с точками анализа. *a* – обр. 29, *б* – обр. 31. Номера точек соответствуют таковым в табл. 1 и 2.

Fig. 1. Cross sections of crystals of heliodor from the Sherlovaya Gora deposit and location of the analysis spots (out-of-scale diameter) in sample 29 (*a*) and sample 31 (*b*). The spot numbers correspond to those in Table 1 and 2.

ких (В, Li) элементов-примесей и основного набора компонентов (Na, Mg, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Rb, Cs).

Первичный пучок ионов кислорода с энергией 10 кэВ фокусировался на поверхности образца в пятно диаметром около 20–30 мкм. Интенсивность тока первичных ионов составляла 5 нА (протокол “летучие”) и 1.5 нА (основной протокол). При этом 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 3 цикла накопления с дискретным переключением масс-пиков. Содержание редких элементов рассчитывалось из нормализованных к матричному иону $^{30}\text{Si}^+$ интенсивностей ионов соответствующих элементов с использованием калибровочных кривых, построенных по набору стандартных стекол (Jochum et al., 2000, 2006).

Определение P, Sc, Fe, Ni и Co потребовало учета изобарных наложений:

1) вклад $^{30}\text{Si}^{1}\text{H}^+$ в расчетах концентрации фосфора оценивался на основании измерения интенсивности сигнала в области 29 а. е. м., формируемого ионами $^{29}\text{Si}^+$ и $^{28}\text{Si}^{1}\text{H}^+$, и природной распространенности изотопов кремния;

2) вычитание сигнала ионов $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+ + ^{28}\text{Si}^{17}\text{O}^+$ в области 45 а. е. м. при определении скандия потребовало дополнительного измерения интенсивности сигнала на 44-й массе ($^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+ + ^{44}\text{Ca}^+$). Вклад $^{44}\text{Ca}^+$ находился путем пересчета измеренной интенсивности $^{42}\text{Ca}^+$ на основании известных значений природной распространенности изотопов кальция (Auricchio et al., 2018);

3) сигналы $^{56}\text{Fe}^+$ и $^{59}\text{Co}^+$ корректировались с учетом спектра кластерных ионов Si_2^+ , в предположении, что соотношение интенсивностей ионов $\text{Si}^+/\text{Si}_2^+$ для данной матрицы известно и в условиях контроля уровня зарядки образца изменяется незначительно;

4) вклад $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ учитывался при расчете концентрации никеля на основе измерения его 62-го изотопа. Интенсивность сигнала TiO^+ оценивалась на основании измерений интенсивности ионного тока $^{47}\text{Ti}^+$ 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 ч. 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.

Шайбы, в которых были смонтированы исследуемые образцы, 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 $1\text{H}^+/30\text{Si}^-$ на основании калибровочных зависимостей:

$$C[\text{H}_2\text{O}]/C[\text{SiO}_2] = (I(^1\text{H}^+) - I(^1\text{H}^+)\text{bg})/I(^{30}\text{Si}^+) \times \text{КОЧ} \times K(\text{SiO}_2),$$

где $C[\text{H}_2\text{O}]$ и $C[\text{SiO}_2]$ – концентрации H_2O и SiO_2 (мас. %), $I(^1\text{H}^+)$, $I(^1\text{H}^+)\text{bg}$ и $I(^{30}\text{Si}^+)$ – измеренные интенсивности вторичных ионов (число импульсов/с), $I(^1\text{H}^+)\text{bg}$ – интенсивность фонового сигнала, КОЧ – коэффициент относительной чувствительности. Поправочный коэффициент $K(\text{SiO}_2)$ учитывает зависимость КОЧ от содержания SiO_2 , для которой использовалась линейная аппроксимация:

$$K(\text{SiO}_2) = (1 - (\text{SiO}_2 - 50) \times 0.0185).$$

Калибровки были получены с использованием образцов природных и экспериментальных стекол (всего 28 стандартных образцов), охватывающих широкий диапазон изменения содержаний 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 характеризовалась величиной 7%.

Аналогичный подход применялся при расчетах концентраций фтора и хлора. 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, чем 1 ppm, и 20% для концентраций в ин-

тервале 0.1–1 ppm. Порог обнаружения редких элементов в основном находится в интервале 0.005–0.010 ppm.

Точки анализа (12 для обр. 29 и 9 для обр. 31) расположены вдоль профилей, перпендикулярных граням призмы, идущих от центров кристаллов к их краям примерно на равном расстоянии друг от друга (рис. 1). Результаты измерения приведены в табл. 1 и 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образец 29. Гелиодор с насыщенным ярким желто-лимонным оттенком окраски обнаруживает зональность по целому ряду редких элементов (табл. 1, рис. 1, а).

Крупноионные литофильные элементы (LILE). Эти элементы входят в кристаллическую структуру берилла в каналы между кольцами из кремнекислородных тетраэдров (Giuliani et al., 2019). Наибольшее содержание среди них установлено для Na (490 ppm, здесь и ниже для интервалов приводится среднее содержание по точкам). Содержание Na увеличивается от центра к краю кристалла: в центре кристалла (точки 12–10) его содержание составляет 404 ppm, в промежуточной части (точки 10–4) увеличивается до 430 ppm, в трех краевых точках (3–1) составляет уже 695 ppm.

На втором месте по распространенности находится Cs со средним содержанием 308 ppm. Распределение Cs более контрастное: от центра до середины траверса (интервал 12–7 с содержанием 135 ppm) оно последовательно увеличивается от 106 до 187 ppm, но во второй половине профиля происходит уже скачкообразный рост от 431 (точка 6) до 580 ppm (точка 3).

Среднее содержание K составляет 87 ppm и увеличивается в краевой зоне (103 ppm для точек 3–1) относительно остальной части кристалла (82 ppm). Содержание Ca в целом коррелируется с содержанием K, при этом сильно варьирует от точки к точке, что не позволяет выделить закономерностей в его распределении. Содержание Li, для которого, кроме структурных каналов, также предполагается вхождение в октаэдрическую позицию Y на место Al (Staatz et al., 1965; Andersson, 2006), либо в тетраэдрическую позицию на место Be (Aurisicchio et al., 1988), лишь незначительно увеличивается в краевой части профиля (51 ppm в точках 3–1 относительно 40 ppm в точках 12–4). При этом минимальное содержание Li фиксируется в центральной части профиля (34 ppm в точках 8–5). Содержание Rb минимально, по сравнению с другими щелочными элементами, и составляет около 8 ppm. Для Rb также сохраняется тренд плавного увеличения содержания от центра к краю кристалла: в центральной части кристалла его содержится 6 ppm (точки 12–10), в краевой – 12 ppm (точки 3–1).

Помимо LILE, в структурные каналы могут входить молекулы воды и/или OH-группы, а также галогены (Cl и F). Среднее содержание H₂O в изученном кристалле составляет 1.17 мас. %. При этом содержание в центре кристалла (1.11 мас. %, точки 12–10) заметно меньше, чем в краевой зоне (1.30 мас. %, точки 3–1), хотя минимальное содержание (1.06 мас. %) отмечено в промежуточной части профиля (точка 7). Содержание Cl имеет аномально высокое значение на краю кристалла (1023 ppm в точке 1), для остальной части профиля его содержание составляет 101 ppm без каких-либо закономерностей изменения по профилю. Вариации содержания F также несогласованы и незначительны, оно изменяется в пределах кристалла от 7 до 14 ppm, составляя в среднем 11 ppm.

Переходные металлы. Эти элементы замещают Al в октаэдрической позиции Y (Staatz et al., 1965; Куприянова, 1989; Andersson, 2006). Наиболее высокое среднее содержание имеет примесь Fe (2166 ppm). Минимальное содержание Fe установлено в центральной части кристалла (1319 ppm для точек 12–9), максимальное – в краевой зоне (4202 ppm для точек 2 и 3), но на самом краю кристалла содержание Fe понижается до 2527 ppm (точка 1). Другие переходные металлы присутствуют в гораздо меньших количествах. Среднее содержание Mn составляет 73 ppm, несогласованно варьируя от 68

Таблица 1. Содержание редких элементов (ppm) в берилле из обр. 29
Table 1. The content of trace elements (ppm) in beryl from sample 29

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	x	s
Na	545	684	854	522	404	435	468	371	384	353	455	403	490	147
Mg	12.8	9.06	18.1	12.0	10.5	10.1	9.75	10.2	12.0	11.3	10.6	12.6	11.6	2.36
P	71.3	—	10.1	10.3	15.6	—	—	—	—	14.6	—	17.0	23.1	23.7
K	123	60.4	126	80.0	90.1	99.9	96.3	69.7	75.5	65.8	77.2	80.2	87.0	21.1
Ca	53.9	2.96	51.2	41.1	49.1	42.3	60.3	47.8	47.1	42.4	49.6	52.4	45.0	14.3
Sc	30.9	38.7	43.2	29.7	23.3	29.1	29.3	29.4	7.07	7.38	6.14	7.01	23.4	13.2
Ti	4.21	14.7	17.8	6.70	2.80	2.80	2.70	2.41	2.36	2.23	2.38	2.53	5.30	5.30
V	1.38	1.26	1.10	1.12	1.98	1.44	1.45	1.33	0.68	0.69	0.69	0.68	1.15	0.41
Cr	0.93	0.35	0.71	0.66	0.87	0.70	0.78	0.71	0.72	1.02	0.56	0.75	0.73	0.17
Mn	70.6	67.6	80.8	73.7	74.2	74.7	76.3	73.8	74.6	73.8	70.1	71.5	73.5	3.35
Fe	2527	3737	4667	2748	1697	1964	1694	1686	1358	1336	1313	1270	2166	1078
Co	0.13	0.11	0.21	0.10	0.16	0.07	0.24	0.14	0.17	0.18	0.15	0.13	0.15	0.05
Ni	0.52	0.90	0.75	0.45	0.59	0.68	0.28	0.18	0.53	0.36	0.50	0.41	0.51	0.20
Ga	17.1	20.0	24.4	19.0	16.8	18.4	18.5	17.9	11.3	11.5	10.5	10.7	16.3	4.38
Rb	9.11	11.1	17.3	9.04	7.04	11.0	6.89	6.17	5.90	6.06	6.03	5.84	8.46	3.40
Cs	466	479	580	485	451	431	187	181	113	115	107	106	308	186
B	0.27	0.20	0.32	0.22	0.17	0.21	0.27	0.28	0.30	0.28	0.26	0.24	0.25	0.04
Li	47.2	54.2	52.4	47.7	34.8	32.0	34.7	35.7	44.9	44.7	45.2	43.6	43.1	7.23
H ₂ O	1.31	1.32	1.27	1.19	1.13	1.18	1.06	1.10	1.14	1.12	1.09	1.11	1.17	0.09
F	10.9	7.30	13.5	12.9	12.9	10.6	10.4	8.59	9.65	8.95	9.22	13.6	10.7	2.10
Cl	1023	108	138	116	89.1	87.3	105	69.8	99.9	105	94.7	94.2	101	17.4

Примечание. Содержание воды приведено в мас. %; прочерк — содержание не определено; x — среднее содержание, s — стандартное отклонение содержания. Курсивом показано содержание Cl, не используемое при расчете среднего.

Таблица 2. Содержание редких элементов (ppm) в берилле из обр. 31
Table 2. The content of trace elements (ppm) in beryl from sample 31

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	<i>x</i>	<i>s</i>
Na	497	457	793	775	766	760	775	790	803	713	135
Mg	13.1	14.4	14.4	15.0	14.6	14.7	15.4	15.4	17.1	14.9	1.07
P	64.3	60.2	4.15	—	—	41.3	70.8	73.9	22.8	48.2	26.5
K	76.0	62.5	41.4	44.5	40.5	44.7	53.3	53.7	72.4	54.3	13.3
Ca	57.8	53.1	44.5	45.8	40.2	51.0	49.2	43.3	41.1	47.3	5.87
Sc	18.9	7.97	1.77	2.46	2.38	2.23	2.58	2.15	2.40	4.76	5.62
Ti	70.0	5.42	3.48	3.86	3.17	3.63	3.33	3.39	3.52	3.72	0.72
V	0.63	0.85	0.49	0.54	0.53	0.52	0.57	0.50	0.58	0.58	0.11
Cr	0.78	0.93	0.75	0.78	0.55	0.84	0.80	0.78	0.70	0.77	0.10
Mn	76.8	88.3	76.5	74.6	73.8	77.2	79.8	75.6	78.3	77.9	4.30
Fe	2536	2162	1441	1507	1478	1501	1449	1455	1538	1674	395
Co	0.32	0.46	0.18	0.20	0.13	0.13	0.21	0.17	0.18	0.22	0.11
Ni	—	0.41	0.58	2.68	0.25	0.44	0.24	0.45	0.14	0.65	0.81
Ga	11.2	10.3	5.41	5.81	5.59	5.92	5.36	5.71	5.63	6.77	2.27
Rb	2.13	1.97	2.74	2.68	2.70	2.83	2.56	2.59	2.73	2.55	0.30
Cs	319	274	138	135	131	132	135	130	136	170	72.6
B	0.31	0.12	0.35	0.31	0.30	0.31	0.31	0.33	0.34	0.30	0.07
Li	56.9	49.8	186	165	171	175	165	166	164	144	52.1
H ₂ O	1.40	1.31	1.40	1.41	1.44	1.51	1.37	1.38	1.37	1.40	0.06
F	10.8	9.54	12.6	10.4	9.37	7.82	11.4	8.36	8.48	9.86	1.56
Cl	132	119	454	378	385	385	366	368	392	331	119

Примечание. Содержание воды приведено в мас. %; прочерк — содержание не определено; *x* — среднее содержание, *s* — стандартное отклонение содержаний.

до 81 ppm. Поведение Mg похожее — в центре кристалла оно более выдержанное (10–13 ppm в точках 12–8), в краевой зоне (точки 3–1) варьирует от 9 до 18 ppm. Содержание Sc, по сравнению с Fe и даже с Mn, более низкое — 23 ppm в пределах всего кристалла, но в деталях повторяет характер зональности по Fe. Минимальное содержание Sc установлено в центральной части кристалла (около 7 ppm в точках 12–9). В промежуточной зоне (точки 8–4) оно практически не меняется и составляет 28 ppm. Максимальное содержание фиксируется в краевой зоне в точках 3–2 (41 ppm), но на самом краю профиля содержание Sc опять понижается до 31 ppm.

Распределение Ti, с одной стороны, имеет общие черты с распределением Fe и Sc, с другой стороны, имеет свою особенность. В большей части кристалла (точки 12–5) содержание Ti не меняется и составляет 2–3 ppm, потом оно увеличивается до 15–18 ppm в точках 2–3 и на самом краю кристалла понижается до 4 ppm. Содержания четырех транзитных элементов (Ni, Co, Cr, V) понижены (около 0.5 ppm для Ni, 0.15 ppm для Co и 1 ppm для Cr и V), при этом закономерностей в их распределении не наблюдается, за исключением V, для которого минимальное содержание фиксируется в центральной части кристалла (0.7 ppm для точек 12–9).

Среднее содержание Ga, рассеянного элемента—“двойника” Al, составляет около 16 ppm. Его распределение зонально: в центральной части кристалла оно минимально (11 ppm в точках 12–9), в краевой зоне достигает максимума (20 ppm в точках 4–1). Содержание B незначительное, около 0.25 ppm, и выдержанное в пределах кристалла.

Содержание Р было измерено не во всех точках кристалла по причине несовершенства схемы вычитания изобарных наложений. В целом оно меняется в диапазоне 10–17 ppm, аномально возрастая на краю кристалла (до 71 ppm), коррелируя в этом с Cl.

Образец 31. Прозрачный гелиодор с ненасыщенной светло-желтой окраской характеризуется иным характером распределения ряда редких элементов (табл. 2, рис. 1, б).

Крупноионные литофильные элементы (LILE). Содержание Na в прозрачном гелиодоре в целом более высокое (713 ppm), чем в обр. 29. Распределение Na достаточно выдержанное по профилю (780 ppm для точек 9–3) и резко уменьшается только в краевой зоне кристалла (477 ppm для точек 2–1). Содержание Cs (170 ppm), напротив, ниже, но имеет такую же тенденцию к росту в краевой зоне (134 ppm в основной части профиля и 296 ppm в точках 2 и 1 на границе кристалла). Содержание K несколько ниже (54 ppm), чем в яркоокрашенном гелиодоре. Содержание K минимально (до 40 ppm) в центральной части профиля и возрастает до 69 ppm в точках 2 и 1. Содержание Ca в обр. 31 (47 ppm) не отличается от содержания в обр. 29, оно возрастает к краю кристалла до 58 ppm, коррелируя с содержанием K. Содержание Li в прозрачном гелиодоре гораздо выше (144 ppm), чем в обр. 29, и понижается до 53 ppm в краевой части кристалла (точки 2 и 1) относительно остального профиля (170 ppm, точки 9–3). Содержание Rb находится примерно на таком же уровне (около 3 ppm), как для обр. 29; в направлении к краю кристалла оно несущественно понижается. Содержание воды несколько выше (1.40 мас. %), чем в обр. 29, зональность в ее распределении не зафиксирована. Содержание Cl гораздо выше (331 ppm), чем в ярко-желтом гелиодоре. В основной части кристалла оно составляет 390 ppm, в краевой зоне (точки 2 и 1) уменьшается до 126 ppm. Содержание F одинаково в обоих образцах, зональность в его распределении отсутствует.

Переходные металлы. Содержание Fe в прозрачном гелиодоре ниже (1674 ppm), чем в ярко-желтом. Оно достаточно выдержанное по профилю (1481 ppm для точек 9–3) и резко повышается в краевой зоне (2349 ppm, точки 2 и 1). Распределение Mn в обоих образцах идентичное, как по уровню содержания, так и по отсутствию зональности. Распределение Mg также сходно с обр. 29, но отличается более выдержанным характером. Sc в прозрачном гелиодоре гораздо меньше (около 5 ppm), чем в ярко-желтом. Как и в обр. 29, его содержание повторяет зональность по Fe, возрастая до 8 и 19 ppm в точках 2 и 1 соответственно (при содержании около 2 ppm в остальной части кристалла). Содержание Ti (если не брать в расчет аномально высокое значение 70 ppm в точке 1, вероятно связанное с микровключением) примерно одинаковое в обоих образцах. Содержания Ni, Co, Cr и V находятся на точно таком же уровне, как в обр. 29, зональность по этим элементам не проявлена.

Содержание Ga ниже, чем в яркоокрашенном гелиодоре (7 ppm), оно резко увеличивается в краевой зоне (11 ppm для точек 2 и 1 по сравнению с 6 ppm для остальной части профиля). Содержание В в обоих образцах низкое, зональность не проявлена. Содержание Р в целом более высокое (достигает 74 ppm при среднем значении 48 ppm), чем в обр. 29. Максимальное содержание Р для прозрачного гелиодора зафиксировано в центральной и краевой части кристалла.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несмотря на то, что кристаллы берилла часто обнаруживают зональное строение, обусловленное чередованием разноокрашенных зон, примеры исследования зональности в отношении редких элементов весьма ограничены (Marshall et al., 2012, 2016; Lum et al., 2016; Bacik et al., 2019).

Аквамарин из вулканического комплекса Эронго (Намибия) характеризуется зональностью по Fe – элементу, определяющему интенсивность окраски берилла. Содержание Fe здесь положительно коррелируется с содержаниями Ti, Na, Mg, Cs и Sc и

отрицательно — с содержаниями Si и Al (Lum et al., 2016). Эти корреляции объясняются либо изоморфным замещением Al^{3+} в октаэдрической позиции трехвалентными катионами (Fe^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+}), либо замещением Al^{3+} на двухвалентные катионы (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) при участии одновалентных катионов (Na^+ , Cs^+), необходимых для достижения баланса зарядов.

Сложную зональность берилла (аквамарина) из пегматитов Высоких Татр (Словакия), проявленную в отношении Mg, Fe и Na, авторы также объясняют компенсирующим участием Na при изоморфном замещении двухвалентными катионами трехвалентного Al в октаэдрической позиции (Vasik et al., 2019). Резкое обеднение краевой зоны берилла натрием интерпретируется как результат одновременной или предшествующей кристаллизации альбита, что приводит к дефициту этого элемента в среде кристаллизации.

При исследовании зонального изумруда из месторождения Давдар (Китай) установлена устойчивая положительная корреляция содержаний Cr, V, Mg и Na, согласующаяся с яркоокрашенными зонами берилла, и относительно слабая связь между этими элементами и Fe (Marshall et al., 2012). Сильная положительная корреляция между Cr и V и менее выраженная между этими элементами и Fe была установлена для изумруда из австралийского месторождения Пуна (Marshall et al., 2016). Вариации содержаний Cr и V объясняются изменении состава флюида, который в меньшей степени воздействует на содержание Fe.

Ранее было проведено исследование ростовой зональности берилла из Шерловой Горы по редким элементам (Юргенсон, Борзенко, 2018б). Крупный кристалл берилл (до 7.5 см в поперечнике), отличающийся чередованием зон различной окраски в сине-зеленых тонах, был исследован валовым методом ICP-MS. Была выявлена зональность по Zr, заключающаяся в значительном понижении содержания этого элемента от центра кристалла с зеленой окраской к краю кристалла голубого цвета. Содержание Zr отрицательно коррелирует с содержанием Fe, которое, по всей видимости, отвечает за интенсивность голубой окраски. Однако тот факт, что измеренное содержание Zr варьирует в диапазоне 300–1200 ppm (рис. 2 в цитируемой публикации), заставляет подвергнуть сомнению предположение авторов, что Zr содержится в виде изоморфной примеси в берилле, а не присутствует в виде многочисленных микровключений того же циркона, как было установлено для кристаллов берилла Шерловой Горы (Юргенсон, Борзенко, 2018в). Исследование берилла из различных районов мира (>50 анализов) локальным методом SIMS показало, что содержание Zr в берилле в основном находится на уровне первых десятков ppb и не превышает 1 ppm (Auriscchio et al., 2018). Аналогично, содержание Zr в берилле по данным метода LA-ICP-MS (>40 определений) не превышает 14.7 ppm, составляя в среднем 0.5 ppm (Lum et al., 2016). Данный факт согласуется с отсутствием в кристаллической структуре берилла позиций, благоприятных для изоморфного вхождения высокозарядных элементов, к числу которых относится Zr (Auriscchio et al., 1988; Giuliani et al., 2019). Приведенный пример показывает, что исследование зональности минералов со сложной кристаллической структурой и богатых элементами-примесями необходимо проводить исключительно локальными методами, когда возможность захвата посторонних минеральных фаз и микровключений минимальна.

Переходя к обсуждению результатов проведенного авторами исследования зональности кристаллов гелиодора из месторождения Шерловая Гора следует отметить, что зональность яркоокрашенного гелиодора (обр. 29) по редким элементам демонстрирует (рис. 2, а) положительную корреляцию Fe и транзитных элементов (Ti, Sc) с Na, K и крупноионными литофильными элементами (Cs, Li), а также водой и хлором (табл. 1). Такой характер зональности отвечает широко проявленному в берилле типу изоморфизма, когда происходит либо замещение трехвалентного Al трехвалентными катио-

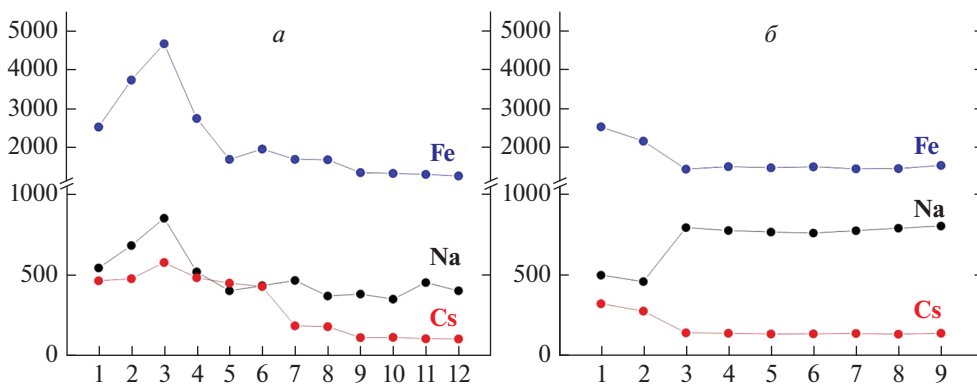


Рис. 2. Зональность изученных кристаллов гелиодора по Fe, Na, Cs (ppm).

a – обр. 29, *б* – обр. 31. Номера точек соответствуют таковым на рис. 1, в табл. 1 и 2.

Fig. 2. Zoning of studied crystals of heliodor on Fe, Na, Cs (ppm).

a – sample 29, *б* – sample 31. Spot numbers correspond to those in Fig. 1, Tables 1 and 2.

нами (Fe, Sc), либо его замещение двухвалентным катионом Fe^{2+} с компенсацией заряда за счет вхождения одновалентных катионов (Na, Cs, Li, K, Rb) в структурные каналы берилла. Одновременно с этим в каналы входят вода и хлор. Уменьшение содержания Al способствует вхождению в его позицию элемента-двойника Ga. То, что процесс накопления литофильных и транзитных элементов коррелируется с ростовой зональностью гелиодора (от центра к краю кристалла, рис. 3), указывает на то, что поступление этих элементов осуществлялось благодаря флюиду при грейзенизации, и отражает обогащение флюида несовместимыми элементами. Понижение содержаний Fe, Na, Cs, Ti, Sc в краевой зоне (точках 1 и, возможно, 2, рис. 2, *a*) можно объяснить либо завершением интенсивного протекания метасоматического процесса, либо посткристаллизационным взаимодействием берилла с сосуществующими минералами (информация о которых отсутствует).

Характер зональности по редким элементам для прозрачного светлоокрашенного гелиодора (обр. 31) отличается тем, что большая часть кристалла гомогенна по составу, а изменение содержаний редких элементов (Na, K, Ca, Cs, Li, Cl, Fe, Sc, Ti) происходит только в узкой краевой зоне кристалла (точки 1 и 2, табл. 2, рис. 3). Существенной особенностью является то, что содержания Na, Li и Cl уменьшаются в краевой зоне, отрицательно коррелируя как с Fe (рис. 2, *б*) и переходными металлами (Ti, Sc), так и с крупноионными литофилами (K, Ca, Cs). По всей видимости, уменьшение содержаний этих элементов (вместо ожидаемого увеличения) вызвано одновременной кристаллизацией гелиодора и минералов-концентраторов Na, Li и Cl, например, альбита и литиевой слюды. Обогащение флюида несовместимыми элементами произошло при завершении кристаллизации прозрачного гелиодора, а степень обогащения была менее масштабной. Так, содержание Cs увеличивается только в краевой зоне прозрачного гелиодора в 2.3 раза (от 130 до 300 ppm), а рост содержания Cs в яркоокрашенном гелиодоре (от 110 до 480 ppm) затрагивает половину кристалла и является 4-кратным.

Очевидно, что яркоокрашенный и прозрачный гелиодор образовались в разное время. На это указывает как различный характер зональности по редким элементам, отражающий режимы минералообразования и возможные парагенезисы, так и существенные отличия в уровне содержания главных элементов-примесей – Fe, Na, Cs.

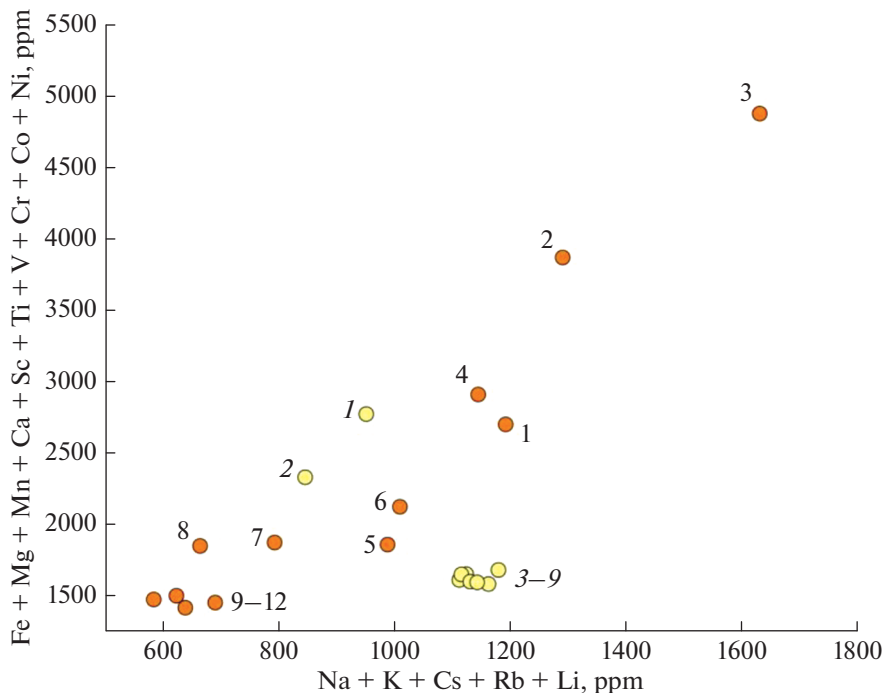


Рис. 3. Соотношение щелочных и переходных элементов в гелиодоре из Шерловой Горы. Оранжевым цветом показан состав яркоокрашенного берилла (обр. 29), желтым – прозрачного светлоокрашенного (обр. 31). Номера точек соответствуют таковым на рис. 1 и 2, в табл. 1 и 2.

Fig. 3. The relationship between alkaline and transition elements in heliodor of Sherlovaya Gora. Orange colour shows the composition of bright-coloured beryl (sample 29), yellow colour shows the composition of transparent light-colored beryl (sample 31). The spot numbers correspond to those in Fig. 1 and 2, Table 1 and 2.

Можно предположить, что образование прозрачного гелиодора, с более стабильным флюидным режимом и меньшей степенью обогащения флюида несовместимыми элементами, предшествовало кристаллизации яркоокрашенного гелиодора.

Благодарности. Авторы признательны С.Г. Симакину и Е.В. Потапову за аналитические работы на ионном микрозонде. Авторы благодарят М.А. Иванова и В.А. Попова за консультации по кристалломорфологии берилла, М.В. Никитину и А.В. Березина за помощь при пробоподготовке.

Исследование выполнено в рамках темы НИР ИГГД РАН (№ FMNU-2019-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бидный А.С., Бакшеев И.А., Попов М.П., Аносова М.О. Сравнительная характеристика берилла из месторождений Уральской изумрудоносной полосы по данным ЛА-ИСП-МС-и ИК-спектроскопии // Вестник Московского университета. **2011**. Сер. 4. № 2. С. 34–41.

Борзенко А.А., Юргенсон Г.А. Скандий, иттрий и лантаноиды в берилле Шерловой горы // Матер. X Всероссийск. молодежн. научн. конфер. “Минералы: строение, свойства, методы исследования”. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, **2019**. С. 33–35.

Гайворонский Б.А. Шерловгорское месторождение / Месторождения Забайкалья. М.: Геоинформмарк, **1995**. Т. 1. Кн. 1. С. 130–133.

Герасимова Е.И., Прокофьев В.Ю., Смирнов С.З., Ковальская Т.Н. Высокотемпературный берилл из Супруновского месторождения бесполостных гранитных пегматитов (Иркутская область, Россия) // Геохимия. **2019**. Т. 64. № 7. С. 750–756.

- Куприянова И.И.* Берилл / Типоморфизм минералов. М.: Недра, **1989**. С. 69–85.
- Носова А.А., Сазонова Л.В., Наркисова В.В., Симакин С.Г.* Элементы-примеси в клинопироксенах из палеозойских вулканитов Тагильской островной дуги Среднего Урала // *Геохимия*. **2002**. № 3. С. 254–268.
- Портнягин М.В., Симакин С.Г., Соболев А.В.* Фтор в примитивных магмах офиолитового комплекса Троодос (о. Кипр): методика определения и основные результаты // *Геохимия*. **2002**. № 7. С. 691–699.
- Юргенсон Г.А., Борзенко А.А.* Ванадий в кристаллах берилла различной окраски месторождения Шерловая Гора (Юго-Восточное Забайкалье) // *Успехи современного естествознания*. **2018а**. № 5. С. 164–168.
- Юргенсон Г.А., Борзенко А.А.* Первые данные о содержании циркония в кристаллах берилла Шерловой Горы (Юго-Восточное Забайкалье) / *Минералогия и геохимия ландшафта горно-рудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование*. Тр. VII Всероссийск. симпозиума и XIV Всероссийск. чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. Чита: ЗабГУ, **2018б**. С. 60–63.
- Юргенсон Г.А., Борзенко А.А.* Циркон в зональных кристаллах берилла Шерловой Горы (Юго-Восточное Забайкалье) // *Успехи современного естествознания*. **2018в**. № 11. С. 173–178.
- Юргенсон Г.А., Афанасьева А.С., Борзенко А.А., Кононов О.В.* Типохимизм берилла Шерловой Горы (Юго-Восточное Забайкалье) // Тр. Ферсмановской научн. сессии ГИ КНЦ РАН. **2019**. № 16. С. 629–633.
- Юргенсон Г.А., Лимберова В.В., Борзенко А.А.* Скандий в берилле Шерловогорского рудного поля в Юго-Восточном Забайкалье / *Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов*. XV Международн. научно-практич. конф. Чита: Изд-во ЗабГУ, **2017**. С. 200–206.

Trace Element Composition of Beryl From the Sherlovaya Gora Deposit, South-Eastern Transbaikalia, Russia

A. K. Gavrilchik^{a, *}, S. G. Skublov^{a, b, **}, and E. L. Kotova^{a, ***}

^a*Saint-Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia*

^b*Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint Petersburg, Russia*

**e-mail: gavrilchik_ak2@pers.spmi.ru*

***e-mail: skublov@yandex.ru*

****e-mail: kotova_el@pers.spmi.ru*

The local study of distribution of trace elements (including water and halogens) in two different yellow-colored crystals of beryl (heliodor) from greisens of the Sherlovaya Gora deposit was carried out by the SIMS method. The crystals showed different growth zoning. The zoning of brightly colored heliodor (12 points of analysis) consists of increasing contents of Fe, Ti, Sc as well as Na, K, Cs, Li, water, and chlorine from the core to the rims. This zoning is caused by substitution of Al³⁺ for Fe³⁺ and Sc³⁺ or by substitution of Al³⁺ for Fe²⁺ with charge compensation provided monovalent LILE (Na, Cs, Li, K, Rb) that incorporate into beryl structural channels. Together with LILE, water and chlorine incorporate into the channels too. The zoning of transparent light colored heliodor (9 points of analysis) differs in that most of the crystal is homogeneous in composition and the change in contents of trace elements occurs only in the narrow rim. Contents of Na, Li, and Cl decrease toward the edges and negatively correlate with contents of Fe, Ti, Sc and K, Ca, Cs. This zoning is may be caused by the simultaneous crystallization of heliodor with mineral-concentrators of Na, Li, and Cl such as albite and lithium mica.

Keywords: beryl, heliodor, mineral typomorphism, trace elements, SIMS method, Sherlovaya Gora

REFERENCES

- Andersson L.O.* The positions of H⁺, Li⁺ and Na⁺ impurities in beryl. *Phys. Chem. Miner.* **2006**. Vol. 33. P. 403–416.

Auricchio C., Conte A.M., Medeghini L., Ottolini L., De Vito C. Major and trace element geochemistry of emerald from several deposits: Implications for genetic models and classification schemes. *Ore Geol. Rev.* **2018**. Vol. 94. P. 351–366.

Auricchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi P.F. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl. *Amer. Miner.* **1988**. Vol. 73. P. 826–837.

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

Bidny A.S., Baksheev I.A., Popov M.P., Anosova M.O. Beryl from deposits of the Ural Emerald Belt, Russia: ICP-MS-LA and infrared spectroscopy study. *Moscow Univ. Geol. Bull.* **2011**. Vol. 66. N 2. P. 108–115 (in Russian).

Borzenko A.A., Yurgenson G.A. Scandium, yttrium and lanthanids in the beryl of the Sherlovaya Gora deposit. In: *Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Springer Proc. Earth and Environmental Sci.* Cham: Springer, **2020**. P. 37–42.

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

Gayvoronskiy B.A. Sherlovogorskoe ore deposit. In: *Transbaikalia Deposits*. Moscow: Geoinformark, **1995**. Vol. 1(1). P. 130–133 (in Russian).

Gerasimova E.I., Prokof'iev V.Y., Smirnov S.Z., Kovalskaya T.N. High-temperature beryl from vugless granite pegmatites of the Suprunovskoye deposit, Irkutsk oblast, Russia. *Geochem. Int.* **2019**. Vol. 57. N 7. P. 829–834.

Giuliani G., France-Lanord C., Zimmermann J.L., Cheilletz A., Arboleda C., Charoy B., Coget P., Fontan F., Giard D. Fluid composition, δD of channel H₂O, and $\delta^{18}O$ of lattice oxygen in beryls: genetic implications for Brazilian, Colombian, and Afghanistanian emerald deposits. *Int. Geol. Rev.* **1997**. Vol. 39. P. 400–424.

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

Groat L.A., Giuliani G., Marshall D.D., Turner D. Emerald deposits and occurrences: A review. *Ore Geol. Rev.* **2008**. Vol. 34. P. 87–112.

Jochum K.P., Dingwell D.B., Rocholl A., Stoll B., Hofmann A.W., Becker S., Bismehn 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., Munker 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. The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis. *Geostand. Newsl.* **2000**. Vol. 24. P. 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., Laikoczy C., Guillong 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. MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2006**. Vol. 7. Q02008.

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

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

Kupriyanova I.I. Beryl. In: *Typomorphism of Minerals. A Reference-Book*. Moscow: Nedra, **1989**. P. 69–85 (in Russian).

Lum J.E., Viljoen F., Cairncross B., Frei D. Mineralogical and geochemical characteristics of beryl (aquamarine) from the Erongo Volcanic Complex, Namibia. *J. African Earth Sci.* **2016**. Vol. 124. P. 104–125.

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

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

Michallik R.M., Wagner T., Rämö O.T., Heikkilä P. The role of magmatic and hydrothermal processes in the formation of miarolitic gem beryl from the Luumäki pegmatite, SE Finland. *Euro. J. Miner.* **2019**. Vol. 31. P. 507–518.

Nosova A.A., Narkisova V.V., Sazonova L.V., Simakin S.G. Minor elements in clinopyroxene from Paleozoic volcanics of the Tagil island arc in the Central Urals. *Geochem. Int.* **2002**. Vol. 40. N 3. P. 219–232.

Portnyagin M., Almeev R., Matveev S., Holtz F. Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**. Vol. 272. P. 541–552.

Portnyagin M.V., Simakin S.G., Sobolev A.V. Fluorine in primitive magmas of the Troodos Ophiolite complex, Cyprus: analytical methods and main results. *Geochem. Int.* **2002**. Vol. 40. N 7. P. 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. Chemical characterisation of NIST silicate glass certified reference material SRM 610 by ICP-MS, TIMS, LIMS, SSMS, INAA, AAS and PIXE. *Geostand. Newsl.* **1997**. Vol. 21. P. 101–114.

Saeseaw S., Pardieu V., Sangsawong S. Three-phase inclusions in emerald and their impact on origin determination. *Gems Gemol.* **2014**. Vol. 50. P. 114–132.

Saeseaw S., Renfro N.D., Palke A.C., Sun Z., McClure S.F. Geographic origin determination of emerald. *Gems Gemol.* **2019**. Vol. 55. P. 614–646.

Sardi F.G., Heimann A. Pegmatitic beryl as indicator of melt evolution: Example from the Velasco district, Pampeana Pegmatite province, Argentina, and review of worldwide occurrences. *Canad. Miner.* **2014**. Vol. 52. P. 809–836.

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

Sobolev A.V., Chaussidon M. H₂O concentrations in primary melts from island arcs and mid-ocean ridges: Implications for H₂O storage and recycling in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1996**. Vol. 137. P. 45–55.

Staatz M.H., Griffiths W.R., Barnett P.R. Differences in the minor element composition of beryl in various environments. *Amer. Miner.* **1965**. Vol. 50. P. 1783–1795.

Tamic N., Behrens H., Holtz F. The solubility of H₂O and CO₂ in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed CO–H₂O fluid phase. *Chem. Geol.* **2001**. Vol. 174. P. 333–347.

Uher P., Chudik P., Bacik P., Vaculovic T., Galiova M. Beryl composition and evolution trends: an example from granitic pegmatites of the beryl-columbite subtype, Western Carpathians, Slovakia. *J. Geosci.* **2010**. Vol. 55. P. 69–80.

Yu X., Hu D., Niu X., Kang W. Infrared spectroscopic characteristics and ionic occupations in crystalline tunneling system of yellow beryl. *JOM.* **2017**. Vol. 69. P. 704–712.

Yurgenson G., Kononov O. Sherlova Gora: Deposit for gemstones and rare metals. *Sherlova Gora Miner. Almanac.* **2014**. Vol. 19. N 2. P. 12–93 (in Russian).

Yurgenson G.A., Afanasyeva A.S., Borzenko A.A., Kononov O.V. Typochemism of beryl of Sherlovaya Mountain (Southeastern Transbaikalia). *Proc. Fersman Sci. Session Geol. Inst. Kola Sci. Centre RAS.* **2019**. N 16. P. 629–633 (in Russian).

Yurgenson G.A., Borzenko A.A. The first data on the content of zirconium in the crystal of beryl Sherlovaya Mountains (South-Eastern Transbaikalia). In: *Mineralogy and geochemistry of the landscape of mining territories. Rational use of natural resources. Modern mineral formation. Proc. VII All-Russian and the XIV All-Russian Readings in Memory of acad. A.E. Fersman*. Chita: Transbaikalian State University, **2018b**. P. 60–63 (in Russian).

Yurgenson G.A., Borzenko A.A. Vanadium in beryl crystals of different colors of Sherlovaya Gora deposit (South-Eastern Transbaikalia). *Advances in Current Natural Sciences.* **2018a**. N 5. P. 164–168 (in Russian).

Yurgenson G.A., Borzenko A.A. Zircon in zonal crystals of beryl Sherlovaya Gora (Southeast Transbaikalia). *Advances in Current Natural Sciences.* **2018c**. N 11. P. 173–178 (in Russian).

Yurgenson G.A., Limberova V.V., Borzenko A.A. Scandium in the beryl of Sherlova Mountain ore field in South-Eastern Transbaikalia. In: *Kulagin readings: technics and technology of industrial processes. XV Int. Sci.-Practical Conf.* Chita: Transbaikalian State University, **2017**. P. 200–206 (in Russian).

Zheng Y., Yu X., Guo H. Major and trace element geochemistry of Dayakou vanadium-dominant emerald from Malipo (Yunnan, China): Genetic model and geographic origin determination. *Minerals.* **2019**. Vol. 9. P. 777.