

УДК 550.42:552.3/5+549

С.В. ВЫСОЦКИЙ, В.В. ЯКОВЕНКО, А.В. ИГНАТЬЕВ,  
Т.А. ВЕЛИВЕЦКАЯ, В.П. НЕЧАЕВ

## Изотопный состав кислорода как индикатор генезиса рубинов и сапфиров

*Приводятся результаты исследования изотопных соотношений кислорода корундов из коренных месторождений и россыпей. Показано, что соотношение изотопов кислорода в корундах коренных месторождений определяется изотопным составом кислорода вмещающих пород. Это позволяет использовать значение  $\delta^{18}O$  для определения генетического типа коренного месторождения для корундов из россыпей, что важно для точной диагностики ювелирных камней. Некоторые корунды (северная Карелия) обладают специфическими изотопными характеристиками, которые однозначно указывают на район и месторождение минерала.*

*Ключевые слова:* Россия, изотопы кислорода, рубин, сапфир, геологическая обстановка.

**Oxygen isotopic composition as indicator of ruby and sapphire origin.** S.V. VYSOTSKIY, V.V. YAKOVENKO, A.V. IGNATIEV, T.A. VELIVETSKAYA, V.P. NECHAEV (Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

*The paper presents original data on oxygen isotopic composition of corundum from non-placers and placer deposits. It is defined that oxygen isotopic composition of non-placer corundums is controlled by that in the host rocks. This allows identification of the placer sources using  $\delta^{18}O$  that is important for accurate diagnostics of gemstones. Some corundums, especially those from northern Karelia, have extreme isotopic characteristics, which can almost invariantly indicate its source location.*

*Key words:* Russia, oxygen isotopes, ruby, sapphire, geological origin.

Рубины и сапфиры – цветная разновидность минерала, известного специалистам под названием «корунд». По химическому составу корунд представляет собой окись алюминия, содержащую незначительные количества элементов-примесей (железа, хрома, титана и др.). Однако именно эти малые элементы придают бесцветному минералу широкую гамму красок, превращая невзрачный корунд в яркий самоцвет. Высокая твердость корунда препятствует его быстрому разрушению, а большой удельный вес способствует накоплению в россыпях совместно с драгоценными металлами. Одним из главных типов промышленных месторождений сапфиров и рубинов в мире являются россыпи.

Однако хорошие драгоценные камни встречаются редко и ценятся дорого. Многие геммологические характеристики (чистота, прозрачность, цветовой оттенок и др.), а следовательно, и стоимость драгоценных камней зависят от типа первичного месторождения

---

\* ВЫСОЦКИЙ Сергей Викторович – доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией, ЯКОВЕНКО Виктория Васильевна – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, ИГНАТЬЕВ Александр Васильевич – кандидат геолого-минералогических наук, заместитель директора, ВЕЛИВЕЦКАЯ Татьяна Алексеевна – кандидат геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией, НЕЧАЕВ Виктор Павлович – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: vysotskiy@fegi.ru

Работа выполнена при поддержке грантов ДВО РАН № 12-1-0-ONZ-03, 12-3-A-08-162 и РФФИ № 10-05-00371-а, 12-05-31320 мол\_а.

и его географического положения. Поскольку коренные месторождения корунда связаны с различными породами (пегматитами, лампрофирами, плагиоклазитами, мраморами, силикатными эндоскарнами), для самоцветов из россыпей очень важно определить тип родоначального месторождения.

В последнее время для определения генезиса рубинов и сапфиров все чаще стали применять изотопные соотношения кислорода в них. Изотопный состав кислорода практически не меняется после образования минерала, если только последний не был полностью трансформирован в результате расплавления, химического замещения или других подобных реакций, изменяющих первичную структуру. Поэтому изотопный состав кислорода может служить критерием генезиса как породы в целом, так и отдельных минералов.

Как показали исследования [3, 4, 19, 20], использование соотношения кислородных изотопов является хорошим инструментом для интерпретации происхождения корунда, особенно из россыпных месторождений. Обычно удается определить генетический тип коренного месторождения цветного корунда – магматический или метаморфический. Однако в некоторых случаях соотношение изотопов кислорода в корунде является настолько уникальной природной меткой, что однозначно указывает на район и месторождение минерала [3, 4, 11, 18]. Это особенно важно для точной диагностики ювелирных камней, поскольку происхождение минерала часто влияет на его цену.

## Материалы и методы исследования

Рассмотрены результаты исследования изотопных соотношений кислорода в корундах преимущественно из месторождений России (рис. 1), охватывающих большинство выделенных генетических классов [9]. Мы исследовали два типа месторождений: корунды и ассоциирующие минералы из коренных месторождений и корунды и ассоциирующие минералы из россыпей. Изотопный анализ кислорода проводили в ДВГИ ДВО РАН на высоковакуумной установке с лазерным методом разложения [8]. Для нагрева образца использован инфракрасный CO<sub>2</sub>-лазер (MIR-30). Изотопный состав кислорода определяли на массах 32 и 34 с помощью масс-спектрометра Finnigan MAT-253. Стандартный газ откалиброван по шкале SMOW с использованием NBS-28 (<sup>18</sup>O = 10,9 ‰). Внешняя погрешность метода менее чем ±0,2 ‰.

**Корунды из миаскитовых и сиенитовых пегматитов.** В России наиболее известны цветные корунды, найденные в миаскитовых и сиенитовых пегматитах, которые залегают в сиенитах и гнейсах Ильменских гор Уральского хребта. Форма пегматитовых тел четковидная с раздувами и пережимами или линзовидная с апофизами [13]. Обычная длина жил 10–15 м, мощность 0,5–1,5 м. В корундово-полевошпатовых пегматитах наиболее обычны призматические, бочонковидные и остродипирамидальные кристаллы корунда длиной 2–8 см, реже 20–39 см. Преобладают голубовато-серые, бронзово-серые, темно-серые его разновидности. Окраска корунда комбинированная: аллохроматическая из-за минеральных микровключений и идиохроматическая с хромофорными центрами Fe и Ti (синяя, голубая, желтая). Отмечены сростания корунда с биотитом, мусковитом и полевым шпатом. Часто корунды разбиты трещинами, по которым развиваются мусковит и биотит.

**Корунды из десилицированных пегматитов.** Представители этого класса корундов отобраны из проявления Макар-Рузь, расположенного на Полярном Урале, в юго-западном эндоконтакте дунит-гарцбургитового массива Рай-Из. Для сравнения исследованы корунды из аналогичных пород Памира, Танзании и Гвинеи.

В проявлении Макар-Рузь выделяются два типа пространственно разобщенных рубинсодержащих тел: плагиоклаз-рубиновые и слюдит-рубиновые. Длина тел около 30 м, мощность 20–22 м. Характерная их особенность – симметрично-зональное строение [17]. В изученных образцах хорошо образованные кристаллы и сростки корунда в ассоциации с рассеянным хромитом распределены среди плагиоклаз-флогопитовой и флогопитовой



Рис. 1. Расположение месторождений изученных корундов в России

массы. Корунды либо окружены каймой молочно-белого плагиоклаза, либо заключены в слюдястый агрегат. Они обладают темно-красным цветом, содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  достигает 3,2 масс. %. Кристаллы рубина повсеместно содержат включения хромшпинелидов и слюды.

**Корунды из пегматитов щелочных массивов.** Представители этого класса корундов отобраны из пегматитов полигенного Тажеранского массива на западном побережье оз. Байкал. Тажеранский массив залегает в докембрийских метаморфических породах Ольхонской серии. Щелочной интрузив представлен линзовидными и пластообразными телами щелочных и нефелиновых сиенитов, разобщенных многочисленными провесами кровли и крупными останцами вмещающих пород. Корунд здесь встречен в виде кристаллов белого, серого, темно-коричневого, черного и синего цвета размером до 8 см в длину. Считается, что формирование корундов обусловлено процессами постмагматической десиликации сиенитов и гранитных пегматитов [10].

**Корунды из скарнированных мраморов.** Образец розового корунда из месторождений этого класса отобран из мраморов алабашской толщи метаморфических пород средне-верхнерифейского возраста Урала. Мраморы образуют линзы южнее жил Мокруша и Голодная и в районе бывшей деревни Нижняя Алабашка. Корунд здесь встречается в ассоциации с розовой и фиолетовой шпинелью. Некоторые уральские исследователи считают, что карбонатные породы могут являться карбонатами [14].

**Корунды из полевошпатовых включений в базальтах.** Плагиоклаз-корундовое включение в базальте Тункинской впадины (фрагмент Байкальской рифтовой зоны) обнаружено и описано в начале 70-х годов прошлого века [2]. Включение имело грубозернистую структуру, состояло из плагиоклаза и корунда, в качестве аксессуаров отмечались циркон и рудные минералы. Размер зерен серовато-синего корунда достигал 1,5–2 см в длину.

**Корунды из метаморфических пород.** Наиболее известные метаморфогенные месторождения цветных корундов в России находятся в северной Карелии. Корундовая минерализация здесь обычно приурочена к зоне контакта кислых (метаморфических или магматических) пород с основными породами и прослеживается в виде дискретных проявлений

на протяжении нескольких сотен километров. Метаморфические комплексы относятся к полициклическим и полихронным образованиям амфиболитовой, реже гранулитовой фации повышенных давлений. Возраст пород протолита оценивается почти в 3,0 млрд лет, а корундовых проявлений – в 1,9–1,8 млрд лет [1, 4, 15].

**Корунды из россыпей на базальтах.** Цветные корунды этого класса взяты из аллювиально-делювиальных россыпей Приморья, где они впервые найдены в 1980-е годы в золотоносных россыпях [7]. При дальнейших исследованиях корунды обнаружены в туфах щелочных кайнозойских базальтов и аллювиальных отложениях водотоков, размывающих палеовулканические аппараты [6]. Возраст базальтов варьирует в интервале 14,5–7,5 млн лет [12]. Преобладают синие и зеленые корунды, довольно часто встречаются желтые и розовые разновидности. Форма крупных кристаллов (более 1 см) преимущественно уплощенная, среди более мелких обычны призматические, бочонковидные и остридрипирамидальные разновидности.

## Результаты

Анализ корундов из каждого месторождения позволяет разделить их на несколько групп, различающихся величиной отношения изотопов кислорода (см. таблицу). Результаты анализа  $\delta^{18}\text{O}$  цветных корундов различных месторождений России частично совпадают с данными по аналогичным месторождениям других регионов мира [19, 20]. Однако среди них присутствует и уникальная группа месторождений, где корунды обладают самой низкой  $\delta^{18}\text{O}$  на Земле – 22,5 ‰. Подобные значения  $\delta^{18}\text{O}$  не характерны для земных пород и установлены только для северной Карелии [3, 6, 11, 16, 18].

## Обсуждение результатов

Интервал соотношения изотопов кислорода в цветных корундах очень широк (рис. 2). Однако корунды из месторождений одного генетического типа обладают довольно узким диапазоном соотношений изотопов кислорода. В настоящее время почти для всех типов корундоносных месторождений определены значения  $\delta^{18}\text{O}$  и показано, что специфика изотопного состава кислорода корунда однозначно отражает его геологическое окружение [4, 19, 20]. Значения изотопных концентраций помогают в отнесении корунда к мафической, корово-силикатной или карбонатной ассоциациям, но вероятные различия в температурах формирования могут сдвигать значения  $\delta^{18}\text{O}$  флюида в равновесии с корундом более чем на 2 ‰.

Например, для корундов магматогенного генезиса, кристаллизовавшихся в массивах и жилах сиенитовых пегматитов, а также в десилицированных пегматитах и лейкократовых дифференциатах базальтовой магмы,  $\delta^{18}\text{O}$  составляет от +4,5 до +7,5 ‰. Этот интервал соответствует вариациям  $\delta^{18}\text{O}$  в ассоциирующих породообразующих минералах вмещающих пород (рис. 2). Аналогичный интервал изменения  $\delta^{18}\text{O}$  установлен и для цветных корундов из россыпных месторождений в области распространения кайнозойских базальтов Приморья, а также Юго-Восточной Азии и Восточной Австралии [20]. В этот же интервал укладываются изотопные соотношения как ассоциирующих с корундами мафических минералов (оливинов, пироксенов, слюд), так и вмещающих пород.

Минералы, образовавшиеся в результате высокоградиентного метаморфизма осадочных пород, такие как корунды из сиенито-гнейсов Урала и Тажеранского массива, обладают более высоким  $\delta^{18}\text{O}$  – в интервале +9,1 ÷ +11,9 ‰. Эта специфика изотопии кислорода помогает определить происхождение минерала, даже когда он транспортируется из недр Земли базальтовой магмой в виде полевошпат-корундовых включений [4]. Как показали

**Изотопный состав кислорода в исследованных корундах**

Группа	Вмещающие породы	Месторождение	Образец*	Цвет	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	
1 $\delta^{18}\text{O} = 4,6 - 7,4 \text{ ‰}$	Миаскитовые и сиенитовые пегматиты	Ильменские горы, Урал	Ур-1	Синий	5,4	
			Ур-2	Голубовато-серый	6,5	
			Ур-3	—“—	5,9	
			Ур-4	Серый	5,0	
			214	Голубовато-серый	5,4	
			Ур-6	Серый	4,6	
	Десилицированные пегматиты в ультраосновных породах	Массив Рай-Из, Полярный Урал	216	Красный	4,9	
			Кр-11/16	Серый	5,4	
			Р. Умба, Танзания	Т-1	Красный	5,5
			Р. Ниандан, Гвинея	Г-1	—“—	4,8
	Памир, Стаж-2	Ст-2	—“—	7,4		
2 $\delta^{18}\text{O} = 9,1 - 11,9 \text{ ‰}$	Сиенито-гнейсы	Урал, Комаровское месторождение, дер. Мурзинка	Ур-5	—“—	9,2	
	Пегматиты щелочных массивов	Тажеранский массив, Иркутская область	Тж-1	Серый	10,6	
	Полевошпатовые включения в базальтах	Тункинская впадина Иркутская область	159-72	Серо-синий	9,1	
3 $\delta^{18}\text{O} = 19,4 - 19,9 \text{ ‰}$	Скарнированные мраморы	Алабашка, Урал	А-2	Красный	19,4	
		Р. Хунза, Пакистан	Кра-1	—“—	19,6	
4 $\delta^{18}\text{O} = -2,7 - +2,8 \text{ ‰}$	Метаморфические породы северной Карелии	Хитостров	КП-2	Розовый	-22,5	
		Варацкое	К-227/3	—“—	-18,8	
			К-231/6	—“—	-17,2	
		Нотозеро	К-159/15	—“—	-5,2	
			К-159/15а	—“—	-1,7	
			—“—	—“—	-1,5	
		Перуселька	К-113/8	—“—	0,6	
			Б/н	—“—	1,5	
		Дядина гора	Кр11-17ц	—“—	0,4	
			Кр11-17кр	—“—	0,8	
			К-237/11	—“—	2,5	
Кий-остров	Ки-2	—“—	2,8			
5 $\delta^{18}\text{O} = 4,8 - 6,5 \text{ ‰}$	Россыпи	Джоинт Вентура, Австралия	А-1	Синий	5,1	
		Джоинт Вентура, Австралия	Б-2	—“—	4,8	
		Баррингтон, Австралия	Б-1	Розовый	5,0	
		Сонгла, Танзания	С-1	Синий	5,5	
		Руч. Подгелбаночный, Приморский край	П-2	Зелёный	6,4	
			П-3	Синий	5,5	
		Руч. Левый Золотой, Приморский край	Лз-2	Голубой	6,3	
			Лз-3	—“—	6,5	
		Р. Кедровка, Приморский край	П-1	—“—	5,5	

\* Б/н – без номера; ц – центр; кр – край кристалла.

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН, Владивосток.

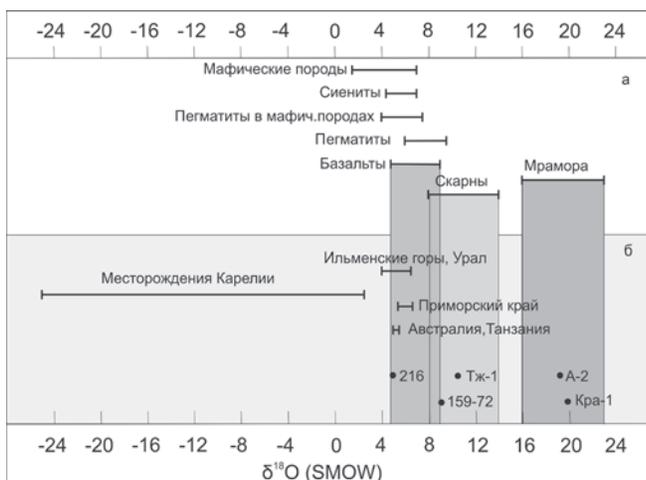


Рис. 2. Соотношение изотопов кислорода в корундах основных промышленных месторождений мира (а) и в изученных корундах (б)

являются тем, что изотопный состав кислорода флюида в равновесии с корундом был буферирован изотопным составом кислорода вмещающих пород во время роста кристаллов, когда происходило взаимодействия вода–порода [19, 20]. Этим процессом можно объяснить высокие положительные значения  $\delta^{18}\text{O}$  в корундах из мраморов и низкие значения  $\delta^{18}\text{O}$  в корундах из десицированных пегматитов в мафических породах. Отсюда следует, что количество флюида в процессе роста корундов было очень незначительно и весь он очень быстро приходил в равновесие с вмещающими породами.

Совсем иная картина наблюдается в северной Карелии, где обнаружены корунды, обладающие самыми низкими на сегодняшний день значениями  $\delta^{18}\text{O}$  на Земле. Они образовались в результате высокоградного метаморфизма пропицитизированных осадочно-вулканогенных толщ 1,9–1,8 млрд лет назад [5, 15, 18]. Проведенные ранее исследования показали, что в формировании протолита в корундоносных месторождениях принимали участие гляциальные воды, полностью преобразовавшие ранний мезо-неоархейский субстрат в низкотемпературные глиноземистые метасоматиты [5]. Для этого необходим очень большой объем воды с легким составом изотопов, а гидротермальная ячейка должна действовать длительное время. Метасоматоз, вероятно, происходил в период древнейшего гуронского оледенения, пик которого приходится на 2,3 млрд л.н. В дальнейшем эти породы подверглись высокобарному свекофенскому (1,9–1,8 млрд л.н.) метаморфизму.

## Заключение

Соотношение изотопов кислорода в цветных корундах определяется изотопным составом кислорода вмещающих пород и является одним из критериев, позволяющих определить генетический тип коренного месторождения.

Для большинства магматогенных корундов  $\delta^{18}\text{O}$  составляет от +4,6 ‰ до +7,4 ‰. В этот интервал попадают корунды как из полевошпатовых пегматитов и сиенитов, так и из щелочных базальтов и их туфов.

Корунды, образовавшиеся в результате метаморфизма осадочных или карбонатных пород, обогащены изотопом  $^{18}\text{O}$  по сравнению с магматогенными корундами. В них  $\delta^{18}\text{O}$  составляет от +8–9 до +20–23 ‰. Корунды северной Карелии образовались в результате высокобарного и высокотемпературного метаморфизма древних пропицитизированных

более ранние исследования [19], корунды не меняют отношения изотопов кислорода в результате кратковременного воздействия высоких температур.

Высокоградиентный метаморфизм карбонатных пород приводит к образованию в них ряда минералов, в том числе рубинов и сапфиров, обладающих довольно высоким  $\delta^{18}\text{O}$ . Интервал изменения  $\delta^{18}\text{O}$  в корундах находится здесь в пределах +19 ÷ +24 ‰ относительно SMOW [19, 20].

Эти закономерности объясняются тем,

пород. В процессе метаморфизма новообразованные минералы унаследовали изотопные характеристики протолита. Отношение  $\delta^{18}\text{O}$  в них составляет от  $-22,5$  до  $+2,8$  ‰. Эти значения остаются неизменными на протяжении почти 2 млрд лет.

Авторы признательны В.Г. Семёновой, В.Л. Левицкому, Е.Н. Терехову и В.А. Попову за предоставленные для исследования геологические образцы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бибикина Е.В., Богданова С.В., Глебовицкий В.А., Клайссон С., Шельд Т. Этапы эволюции Беломорского подвижного пояса по данным U–Pb цирконового геохронологии (ионный микрозонд NORDSIM) // Петрология. 2004. Т. 12, № 3. С. 227–244.
2. Волянюк Н.Я., Семенова В.Г., Лахно Т.А. Включение плагиоклазово-корундовой породы – пломазита из базальтов Тункинской впадины // Вопр. петрографии и минералогии основных и ультраосновных пород Восточной Сибири. Иркутск, 1974. С. 5–11.
3. Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Яковенко В.В., Карабцов А.А. Аномально легкий изотопный состав кислорода минералов корундоносных образований северной Карелии // ДАН. 2008. Т. 423, № 1. С. 85–88.
4. Высоцкий С.В., Яковенко В.В., Игнатьев А.В., Карабцов А.А. Изотопные соотношения кислорода как индикатор генезиса «базальтовых» корундов // Тихоокеан. геология. 2009. Т. 28, № 1. С. 66–71.
5. Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., Левицкий В.И., Будницкий С.Ю., Веливецкая Т.А. Новые данные по стабильным изотопам минералов корундоносных образований северной Карелии (Россия) // ДАН. 2011. Т. 439, № 1. С. 95–98.
6. Высоцкий С.В., Щека С.А., Нечаев В.П., Сорока В.П., Баркар А.В., Ханчук А.И. Первая находка сапфиров в кайнозойских щелочно-базальтовых вулканах Приморья // ДАН. 2002. Т. 387, № 6. С. 806–810.
7. Есин С.В., Перетяжка Ю.В. Идентификация коренных источников цирконов и корундов из кайнозойских рыхлых отложений центрального Сихотэ-Алиня // Геология и геофизика. 1992. № 12. С. 93–102.
8. Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А. Лазерная методика подготовки проб для анализа стабильных изотопов кислорода силикатов и окислов // Материалы 17-го симпозиума по геохимии изотопов (им. А.П. Виноградова) (6–9 дек. 2004 г., Москва). М., 2004. С. 96–97.
9. Киевленко Е.Я. Поиски и оценка месторождений драгоценных и поделочных камней. М.: Недра, 1980. 160 с.
10. Конев А.А., Самойлов В.С. Контактный метаморфизм и метасоматоз в ореоле Тажеранской щелочной интрузии. Новосибирск: Наука, 1974. 246 с.
11. Крылов Д.П. Аномальные отношения  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в корундосодержащих породах Хитоострова (Северная Карелия) // ДАН. 2008. Т. 419, № 4. С. 533–536.
12. Нечаев В.П., Нечаева Е.В., Чашин А.А., Высоцкий С.В., Грахам И.Т., Сазерленд Ф.Л. Новые изотопные свидетельства позднекайнозойского возраста и мантийного происхождения благородных цирконов и корундов из россыпей Приморья // ДАН. 2009. Т. 429, № 3. С. 365–368.
13. Попов В.А., Попова В.И. Минералогия пегматитов Ильменских гор // Минералогический альманах. 2006. Т. 9. С. 53.
14. Попов В.А., Макагонов Е.П., Никандров С.Н. Новые данные о карбонатитах Урала // Урал. минералог. сб. 1998. № 8. 135 с.
15. Серебряков Н.С., Астафьев Б.Ю., Воинов О.А., Пресняков С.Л. Первое локальное Th-U-Pb-датирование циркона метасоматитов Беломорского подвижного пояса // ДАН. 2007. Т. 413, № 3. С. 388–392.
16. Устинов В.И., Бакшеев И.А., Серебряков Н.С. Изотопный состав кислорода минералообразующих флюидов корундосодержащих метасоматитов Хитоостровского и Варацкого проявлений, Северная Карелия // Геохимия. 2008. № 11. С. 1245–1248.
17. Щербакова С.В., Сутурин А.Н. Геохимия и минералогия метасоматитов с рубином (массив Рай-Из, Полярный Урал) // Геохимические поиски самоцветов. Новосибирск: Наука, 1990. С. 167–198.
18. Bindeman I.N., Serebryakov N.S. Geology, petrology and O and H isotope geochemistry of remarkably  $^{18}\text{O}$  depleted Paleoproterozoic rocks of the Belomorian Belt, Karelia, Russia, attributed to global glaciation 2.4 Ga // Earth Planet. Sci. Lett. 2011. Vol. 306. P. 163–174.
19. Giuliani G., Fallick A.E., Garnier V., France-Lanord C., Ohnenstetter D., Schwarz D. Oxygen isotope composition as a tracer for the origins of rubies and sapphires // Geology. 2005. Vol. 33. P. 249–252.
20. Sutherland F.L., Zaw K., Meffre S., Giuliani G., Fallick A.E., Graham I.T., Webb G.B. Gem-corundum megacrysts from east Australian basalt fields: trace elements, oxygen isotopes and origins // Aust. J. Earth Sci. 2009. Vol. 56, N 7. P. 1003–1022.