

На правах рукописи

УДК [553.82 : 550.84]



Яковенко Виктория Васильевна

Изотопно-геохимическая систематика корундов и их генезис

25.00.04 - петрология, вулканология

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого–минералогических наук

Владивосток 2013

Работа выполнена в Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук
Высоцкий Сергей Викторович.

кандидат геолого–минералогических наук,
Игнатъев Александр Васильевич

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук
Мартынов Юрий Алексеевич

кандидат геолого–минералогических наук
Емельянова Татьяна Андреевна

Ведущая организация: Институт земной коры СО РАН (г. Иркутск)

Защита состоится "7" февраля 2013 г. в "14.00" часов на заседании диссертационного Совета Д 005.006.01 при Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН, по адресу: 690022, г. Владивосток-22, пр-т 100-летия Владивостоку, 159.

Факс: (423)-231-7847. Тел.: (423)-231-8750

E-mail: fegi@online.marine.su

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ДВГИ ДВО РАН

Автореферат разослан " " _____ г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат геолого–минералогических наук



Б.И. Семеняк

Введение

Актуальность исследования.

Известно, что благородные корунды полигенны. Их коренные месторождения связаны с различными породами - пегматитами, лампрофирами, плагиоклазитами, мраморами и силикатными эндоскарнами [Киевленко и др., 1982]. Однако одним из наиболее важных типов месторождений в промышленном отношении являются россыпи благородного корунда, расположенные на всех континентах земного шара. Даже при небольших размерах и запасах эти месторождения могут быть рентабельны. Поэтому проблема генезиса корундов из россыпных месторождений остается актуальной на протяжении долгого времени. Недостаточное понимание механизма образования корундов из россыпей сильно ограничивает возможность поиска и исследования новых месторождений этих драгоценных камней.

За последние 10-15 лет было предложено несколько методов диагностики коренных месторождений для сапфиров из россыпей, большинство из которых основаны на индикаторных содержаниях элементов-примесей. Однако эти методы не всегда работают. Обычно существует некая зона неопределенности, «перекрытия» полей, в пределах которой нельзя однозначно определить генезис корундов.

Одним из дополнительных методов решения этой проблемы, может быть определение изотопного состава кислорода корунда и сопутствующих минералов. Доказано, что изотопные составы кислорода генетически связанных минералов образуют компактное общее поле значений, область которого зависит только от колебания физико-химических параметров минералообразующей среды (Фор, 1983). 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. Кроме того данный метод позволит проводить исследование редких, уникальных образцов из микронавесок, что является чрезвычайно актуальной задачей.

Цель работы - выявить зависимость изотопного состава кислорода от генезиса корунда.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд следующих **задач**:

1. Отработать методику определения стабильных изотопов кислорода из очень малых объемов минералов и пород.
2. Изучить изотопный состав кислорода корундов и сопутствующих минералов.
3. Выявить взаимосвязь между изотопным составом кислорода и типом месторождения.
4. Определить коренной источник корундов из россыпей Приморья.

Научная новизна.

Получены новые данные по изотопному составу кислорода в корундах и ассоциирующих минералах в 130 образцах из 28 месторождений России и мира. Установлено, что изотопный состав кислорода в благородных корундах зависит от типа первичного месторождения и может служить критерием, определяющим их генезис. На основе изучения $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ сапфиров из россыпей, ассоциирующих с кайнозойскими

базальтами, показано, что они имеют узкий (+5,5‰ - +7,0‰) интервал изменения изотопного состава кислорода, аналогичный таковому в мегакристаллах из базальтов. Для каждого конкретного типа месторождений установлен строго определенный, достаточно узкий интервал вариаций изотопов кислорода. Впервые в мире были обнаружены минералы с аномальными (-15,5 - -26‰) значениями $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$, что может быть связано с влиянием талых ледниковых вод. В целом состав изотопов кислорода благородных корундов варьирует в широких пределах (от -26‰ до +24‰), причем каждый тип месторождений обладает своим интервалом $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ в этом ряду.

Достоверность результатов, приведенных в диссертации, подтверждена путем многократного и тщательного проведения экспериментов при исследовании изотопного состава кислорода в образцах корундов и сопутствующих минералов различного генезиса.

Практическая значимость результатов. Как было установлено в работе, корунды разного генезиса обладают специфическими соотношениями изотопов кислорода. Это свойство может быть использовано для диагностики коренных месторождений корундов из россыпей, геммологических экспертиз и изучения генетических особенностей как минералов, так и месторождений в целом.

Защищаемые положения.

1. Определена изотопно-кислородная характеристика генетических классов корундоносных месторождений. Изотопный состав кислорода корундов зависит от типа первичного месторождения и может служить критерием для их идентификации и прогнозной оценки.

2. Протолит корундоносных месторождений Хитостровского и Варацкого образовался в результате метасоматоза в малоглубинной зоне фумарольного поля при участии гляциальных вод, что определило аномально легкий состав кислорода в минералах. Окончательное формирование корундоносных пород происходило при высокоградном свекофенском (1,9 – 1,8 млрд.лет) метаморфизме. В результате проведенных исследований известный диапазон вариаций изотопного состава кислорода земных минералов был расширен до -26‰.

3. Изотопный состав кислорода корундов и ассоциирующих мегакристаллов из россыпей Приморья колеблется в интервале 5,5 – 6,5‰. Эти значения совпадают с полями значений изотопных составов кислорода мегакристаллов щелочных базальтов, что свидетельствует о генетической связи корунда с основными вулканитами.

Апробация работы и публикации.

По теме диссертации опубликовано 7 работ. Из них 2 - в центральных научных журналах, 5 - в сборниках «Материалов» международных конференций и российских симпозиумов. Результаты докладывались на Четвертом международном минералогическом семинаре «Теория, история, философия и практика», Сыктывкар, 2006; на конференции «Современные проблемы геологии, геохимии и геоэкологии Дальнего Востока России», Владивосток, 2006; на Всероссийском совещании «Современные проблемы геохимии», посвященного 95-летию со дня рождения академика Л.В.Таусона., Иркутск, 2012.

Благодарности. Диссертация выполнена в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН под руководством д.г.-м.н. С.В. Высоцкого и к.г.-м.н. А.В. Игнатьева, которым автор выражает свою искреннюю благодарность за помощь в постановке задач

исследования и всестороннюю поддержку на всех этапах работы. За помощь в проведении анализов выражаю признательность к.г.-м.н. Веливецкой Т.А., вед. инженеру Ермоленко Е.С., вед. инженеру Коноваловой Н.П., вед. инженеру Авченко В.М. . Отдельная благодарность к.г.-м.н. Карабцову А.А., под руководством и при участии, которого выполнены все анализы на микроанализаторе JXA-8100. Автор благодарит В.Г. Семенову, В.И. Левицкого, Е.Н. Терехова, В.А. Попова за предоставление геологических образцов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения общим объемом 121 страница машинописного текста. В ней содержатся 48 иллюстраций, 25 таблиц и список литературы из 122 наименований.

Содержание работы.

Работа состоит из семи глав. Первая глава посвящена проблеме определения коренного источника корундов. Во второй главе описаны основные методы исследования, применяемые в данной работе. В главах с третьей по седьмую описываются месторождения корунда, принадлежащие к различным генетическим классам. Приводятся результаты минералогических и изотопных исследований корундов и сопутствующих минералов.

Высоковакуумная установка с лазерным методом подготовки проб для прецизионного масс-спектрометрического анализа стабильных изотопов кислорода из силикатов и окислов.

В ДВГИ ДВО РАН (Лаборатория стабильных изотопов) была разработана и изготовлена высоковакуумная установка с лазерным методом подготовки проб (CO_2 – лазер) для прецизионного масс-спектрометрического анализа стабильных изотопов кислорода из силикатов и окислов. Лазерная установка позволяет проводить изотопный анализ с высокой точностью и воспроизводимостью. В установке использованы вакуумные элементы для работы в агрессивной среде BrF_5 , имеющие малый «мертвый» объем, и низкую сорбционную способность. Установка позволяет измерять соотношения изотопов кислорода с точностью не хуже ± 0.1 и весом проб менее 1 мг.

Метод был протестирован на международных стандартах NBS-30, NBS-28 и на образцах с известным изотопным составом кислорода: оливины, гранаты, магнетиты, касситериты, кварцы, турмалины, гранитная порода и др. Воспроизводимость $\pm 0.2\%$ для проб весом от 1 до 5 мг [Игнатъев, Веливецкая, 2004].

Магматические месторождения корундов.

Один из представителей данного генетического класса корундоносное месторождение основных лампрофиров дайки Його, США.

Корундоносная дайка основных лампрофиров была открыта в конце XIX века в шт. Монтана (верховье р. Джудит, приток Миссури) и по сей день является единственным представителем этого типа месторождений [Киевленко и др., 1982]. В приповерхностном слое до глубины 15 м горные породы сильно изменены и представлены рыхлым песчано-глинистым зеленовато-серым и бурым глинистым материалом с чешуйками слюды, включениями вмещающих известняков и реликтами более плотных дайковых пород. С глубиной степень изменения пород снижается, а на глубине 80 – 90 м от поверхности дайка сложена плотной тонкозернистой, почти

афанитовой породой с нечеткой порфирированной структурой и обильными мелкими включениями известняка. Вкрапленники представлены чешуйками биотита, бледно-зеленым диопсидом и акцессорным корундом. В основной массе различается анальцит [Meyer, Mitchel, 1988].

Кристаллы корунда более-менее равномерно распределены в породе. Однако, как отмечает С. Клэбо [Clabaugh 1952], в участках дайки, сильно контаминированных известняками, и там, где она имеет небольшую мощность, корунд практически отсутствует.

На кристаллах корунда часто встречается очень тонкая оболочка тонкозернистого плеонаста. Окраска однородная, равномерная, но не очень яркая. По цвету варьируется от бледно-синей до васильковой или аметистовой с красноватым оттенком [Clabaugh, 1952].

Изучение образца лампрофира Його показало, что состав минералов крайне не однороден и фиксирует многостадийность их образования.

На рис. 1 хорошо прослеживается обрастание корунда шпинелевой каймой. Известно, что одним из доказательств ксеногенной природы магматогенных, «базальтовых», благородных корундов считается их обрастание шпинелевыми корками («рубашками»), что свидетельствует о реакционном взаимодействии минерала с расплавом. В то же время это может отражать лишь изменения физико-химических условий кристаллизации.

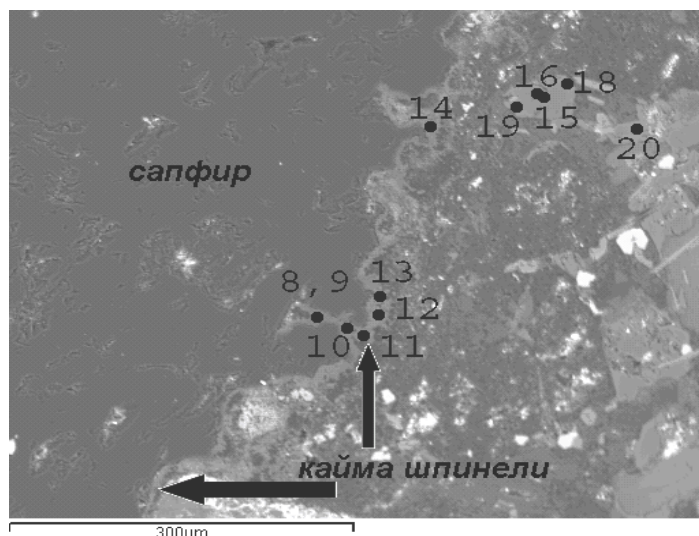


Рисунок 1. Обрастание корунда каймой шпинели в щелочной лаве. Точками показаны участки выполнения локального анализа на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100. Здесь и далее, все анализы проводились при участии и под руководством А.А. Карабцова.

Одним из доказательств ксеногенной природы благородных корундов считается их обрастание шпинелевыми корками («рубашками») в основных лавах, что свидетельствует о реакционном взаимодействии минерала с расплавом. В то же время это может свидетельствовать всего лишь об изменении физико-химических условий кристаллизации, нарушивших существовавшее до этого равновесие в системе минерал-расплав.

Шпинель в лампрофирах Його-Галч окружает все кристаллы сафира, образуя тонкую каемку шириной около 4 мкм (рис. 1.). Каемка повторяет контуры сафира, образуя заливы по трещинам и неровностям. По химическому составу шпинель относится к глиноземистым разновидностям (плеонаст). Более магнезиальная шпинель находится в «заливах» внутри корунда, а железистая - непосредственно на контакте

корунда и вмещающей породы. Еще одной особенностью является появление кобальта в более железистых разностях. Незначительное количество кремнезема, возможно связано с его захватом из вмещающей породы.

Плагиоклаз – корундовые включения в базальтах Тункинской впадины, Иркутская область, Россия.

Плагиоклаз-корундовое включение в базальте Тункинской впадины (фрагмент Байкальской рифтовой зоны) было обнаружено и описано Н.Я. Волянюком с соавторами в начале 70-х годов прошлого века [Волянюк, 1975]. 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.

Наши исследования небольшого фрагмента этого включения показали, что оно имеет сложное строение (рис. 2). В нем присутствуют плагиоклазы разного состава.

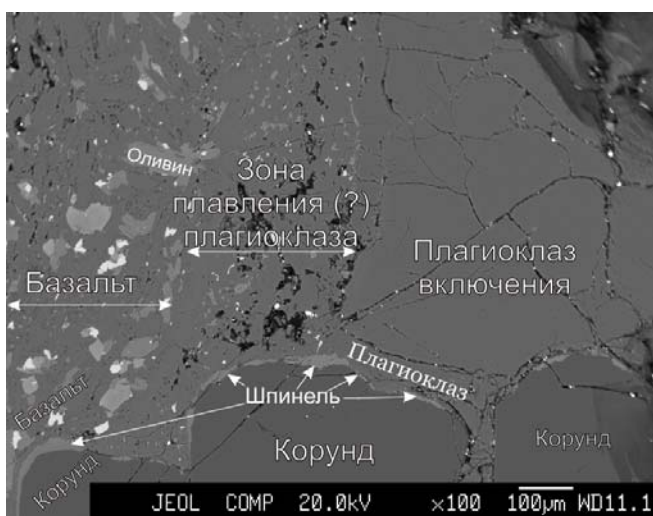


Рисунок. 2. Контакт плагиоклазово - корундового включения и щелочного базальта Тункинской впадины. Точками показаны участки выполнения локального анализа на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100.

Корунд на контакте с этим плагиоклазом в ряде случаев окружен тонкой каемкой шпинели. Шпинель образует тонкую каемку вокруг корундов, толщиной от 5 до 20 мкм на границе с базальтом. На контактах с другими минералами она отсутствует.

Изотопные особенности минералов из магматических месторождений корунда.

Для характеристики изотопного состава магматогенных корундов было изучено 29 образцов корундов и ассоциирующих минералов. Наши данные, а так же имеющихся материалов из публикаций показывает, что все корунды, происхождение которых связывается с мафическими магматическими породами, обладают близким изотопным составом кислорода (вариации в пределах 2.5 ‰) и большинство из них попадает в интервал от $+4.5 ‰ < \delta^{18}\text{O} < 7.0 ‰$ относительно SMOW (рис. 3). В этот же интервал укладываются изотопные соотношения ассоциирующих с корундами минералов (оливинов, пироксенов, слюд) и вмещающих пород.

В то же время существуют и ксеногенные минералы, для которых базальтовая магма является всего лишь транспортным агентом от места образования к земной поверхности. Их генезис может быть разным. Генезис гранатов вулкана Конфетка - метаморфогенный, связан с переработкой коровых ксенолитов под влиянием высокотемпературной щелочной магмы [Высоцкий и др., 2007]. Для плагиоклазово-корундового включения из базальта Тункинской впадины также можно предполагать

метаморфогенную природу [Высоцкий и др., 2010]. Возможно, источником таких включений являются породы типа корундоносных сиенит-пегматитов, известных в Тажеранском щелочном массиве на западном побережье оз. Байкал.

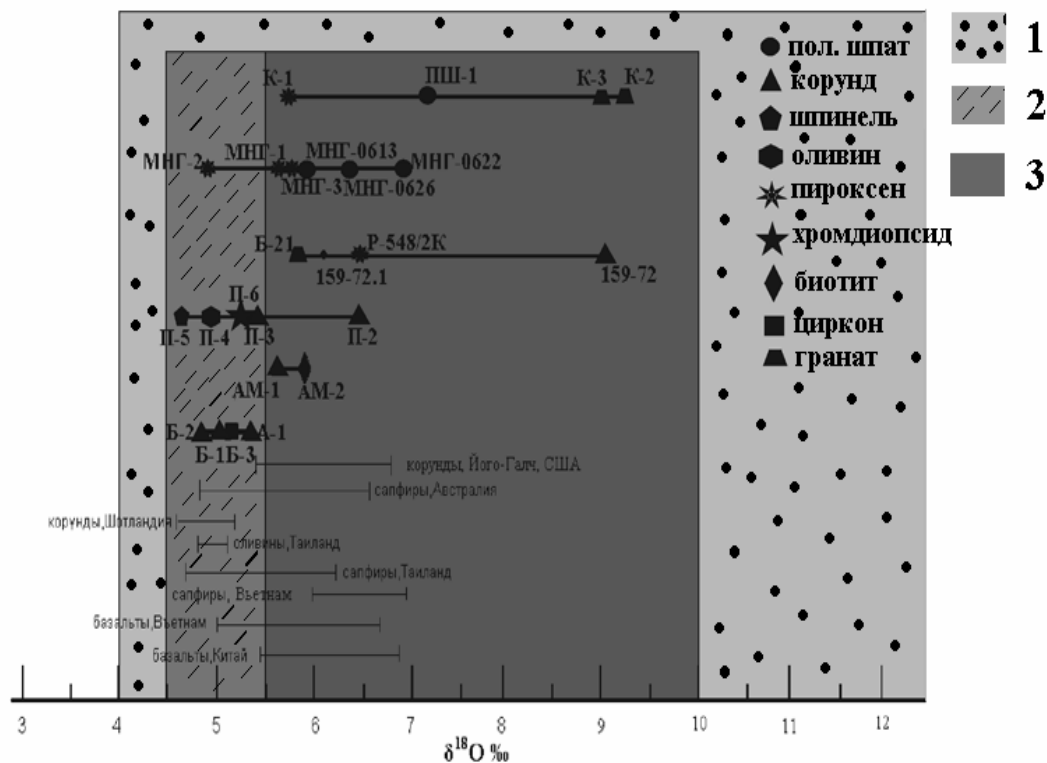


Рисунок 3. Характеристика распределения изотопов кислорода в минералах магматических пород. (Giuliani, Fallic, Garnier 2005, Tzen-Fu, Chao-Ming, 2006, Zi-Fu, Yong-Fei, Chun-Sheng, 2004, Фор 1983) Изотопный состав вод различного происхождения: 1 – метаморфогенные; 2 – мантийные; 3 – магматические воды. Поля магматических и метаморфических вод даны по [Taylor, 1979], а линия метеорных вод - по [Dansgaard, 1964]. Поле мантии обрисовано по данным из [Mattey et al., 1994; Deloule et al., 1991].

Таким образом, анализ приведенных и опубликованных материалов показывает, что: изотопный состав кислорода корундов, связанных с мафическими лавами (базальтами, лампрофирами.), колеблется в пределах от +4.5 до +7.0 ‰, что совпадает с полем значений изотопных составов кислорода магматических минералов (оливина, плагиоклаза, пироксенов и пр.). Поскольку изотопный состав кислорода зависит от способа образования минерала и не зависит от способа его транспортировки на дневную поверхность, это свидетельствует о генетической связи корунда с основными вулканитами или их производными.

Пегматитовые месторождения корундов.

Месторождения корундов в сиенитовых пегматитах Тажеранский массив, Иркутская область, Россия.

Кристаллы корунда иногда встречаются в сиенитовых и миаскитовых пегматитах. Тажеранский щелочной массив расположен непосредственно на западном берегу оз. Байкал. Сиенитовые пегматиты образуют протяженные (до 1 км) жилы и крупные тела.

Особенно интересны тела амазонитовых пегматитов с разнообразной минерализацией, включая корунд.

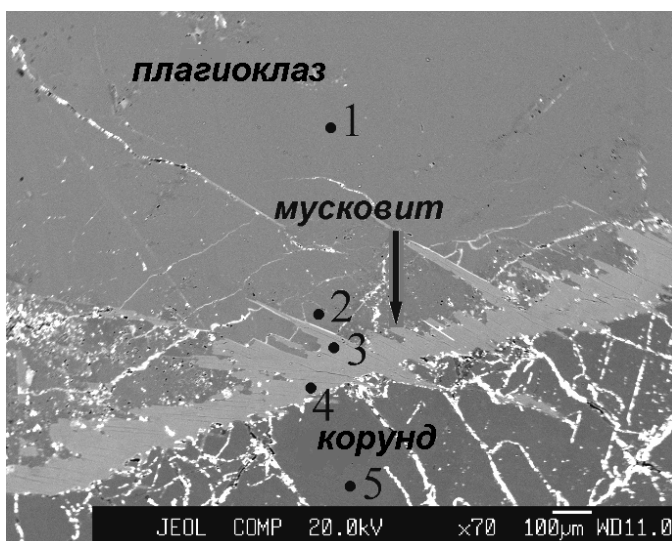


Рисунок 4. Контакт корунда с основной породой, Тажеранский массив. Точками показаны участки выполнения локального анализа на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100.

Корунд из образца имеет серую окраску, пронизан трещинами, заполненными вторичными минералами. На контакте корунда с породой наблюдается полоска мушквита, шириной 100 мкм (рис. 4).

Месторождения корундов в сиенитовых и миаскитовых пегматитах Ильменские горы, Урал, Россия.

Ильменские горы и их отроги сложены Ильменогорским миаскитовым массивом. Были изучены образцы из пяти различных копей Ильменских гор. Окраска корунда комбинированная: аллохроматическая из-за минеральных микровключений и идиохроматическая с хромоформными центрами Fe и Ti (синяя, голубая, желтая). Отмечена синтаксия корунда с биотитом, мушквитом и полевым шпатом. Корунд образца Ур-1 (рис. 5), разбит трещинами, по трещинам развиваются мушквит и биотит (рис. 5).

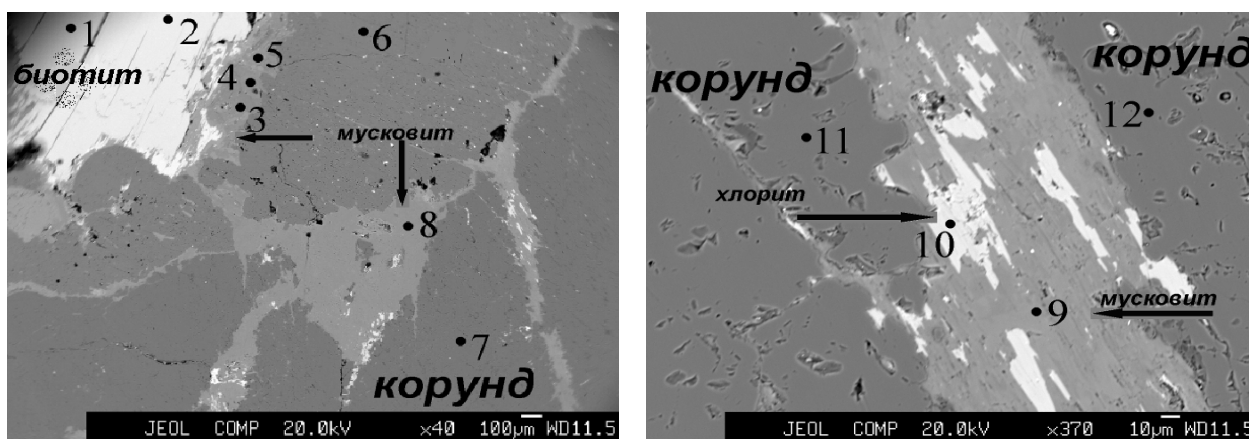


Рисунок 5. Корунд из полевошпатового пегматита, образец УР-1. Точками показаны участки выполнения локального анализа на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100.

На контакте корунда с вмещающей породой также наблюдается тонкая (10 мкм) кайма мушквита.

Изотопия кислорода минералов из пегматитовых месторождений корундов.

Анализ наших данных и публикаций показывает, что все корунды, происхождение которых связывается с гранитными пегматитовыми месторождениями, попадают в интервал от $+7.0\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < +13.8\text{‰}$ относительно SMOW. В этот же интервал укладываются и изотопные соотношения как ассоциирующих с корундами минералов (кварц, ортоклаз, турмалин), так и собственно вмещающей породой в целом. В целом граниты S-типа ($\delta^{18}\text{O} = 9.5 \div 13.5\text{‰}$), образовавшиеся при плавлении осадочных пород, обогащены ^{18}O по сравнению с гранитами I-типа ($\delta^{18}\text{O} = 7 \div 9.9\text{‰}$), образовавшимися при плавлении основных магматических пород.

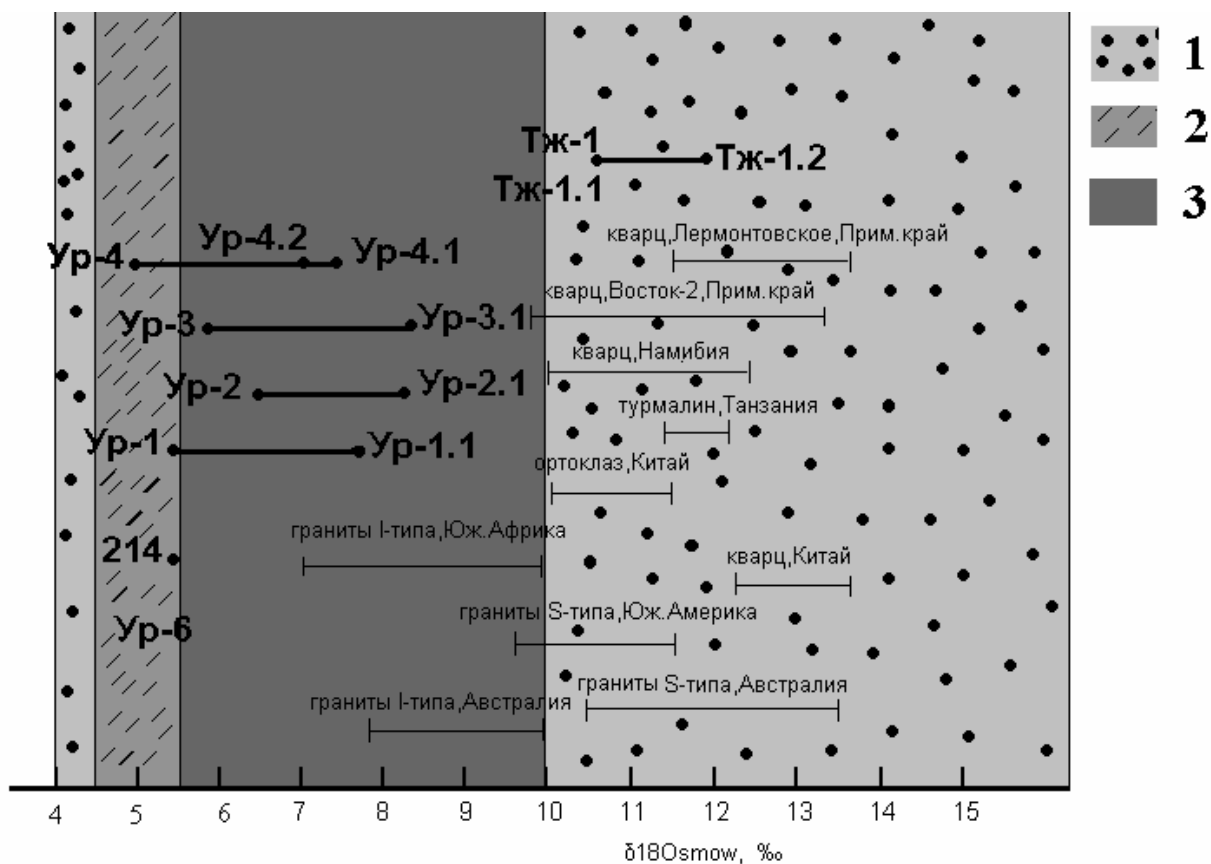


Рисунок 6. Изотопный состав кислорода гранитов и породообразующих минералов. Данные по месторождениям Лермонтовское и Восток-2 предоставлены Гвоздевым В.И., граниты по: Фор. Г. (1989), остальное по: Chris, H., Zi-Fu Zhao (2004) и др. Изотопный состав вод различного происхождения: 1 – метаморфогенные; 2 – мантийные; 3 – магматические воды. Поля магматических и метаморфических вод даны по [Taylor, 1979], а линия метеорных вод - по [Dansgaard, 1964]. Поле мантии обрисовано по данным из [Matthey et al., 1994; Deloule et al., 1991].

По нашим данным все уральские корунды укладываются в диапазон от $+4,6\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < +6,5\text{‰}$, а полевые шпаты от $+7,0\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < +8,4\text{‰}$ относительно SMOW (рис. 6). Полученные изотопные данные свидетельствуют о том, что все изученные корундоносные уральские пегматиты демонстрируют тесную связь с магмами основного состава, т.е. возможно являются дифференциатами основных расплавов.

В то же время корунды из пегматитов Тажеранского массива показали значения $\delta^{18}\text{O} 10.6 \div 11.9\text{‰}$; это говорит о том, что источником этих корундов, как и

массива в целом, являются расплавы, образовавшиеся в результате ультраметаморфизма и плавления осадочных пород, т.е. граниты S-типа.

Таким образом, изотопный состав корундов, происхождение которых связывается с гранитными пегматитами, определяется генетическим типом гранита.

Пневматолито-гидротермальные месторождения корундов.

В работе пневматолито-гидротермальный класс рассмотрен на примере корундовых месторождений двух типов:

1. плагиоклазиты и слюдитовые метасоматиты по ультраосновным породам (р. Умба (Танзания), Макар-Рузь, Полярный Урал (Россия));
2. скарнированные мрамора (река Хунза (Пакистан), Кучинское, Урал (Россия), Алабашка, Урал (Россия)).

Месторождения корундов в плагиоклазитах и слюдитах в ультраосновных породах.

Месторождение рубинов и сапфиров Умба, Танзания.

Месторождение рубина и сапфира в районе р. Умба расположено в 67 км к северо-востоку от морского порта Танга. Оно находится в пределах Мозамбикской протерозойской складчатой области, в которой развиты горные породы системы Узагода: гранито-гнейсы, гранулиты, мраморы, гнейсы и кристаллические сланцы с кианитом, гранатом, роговой обманкой, слюдой и графитом.

Интрузивные породы представлены крупными массивами анортозитов и мелкими телами норитов и пироксенитов. К более поздним, соскладчатым образованиям относятся граниты и связанные с ними мигматиты [Киевленко, Сенкевич, Гаврилов, 1982].

По данным Соулсбери [Solesbury, 1967], жилы плюмазитов с благородным корундом приурочены к осевой и эндоконтактной частям массива серпентинитов. В плане массив серпентинитов имеет овальную форму, его длина 2 км, ширина 0,5 – 1 км. В экзоконтакте массива обнажаются доломитовые мраморы, а в удалении от них кианитовые, силлиманитовые гнейсы и кварциты. В серпентинитах часто встречаются ксенолиты, которые состоят из мигматизированных гранатовых, шпинель-диопсидовых гнейсов, амфиболитов и кварцитов. Кристаллы рубина и сапфира, крупные, с отчетливо выраженными гранями, характеризуются отчетливым плеохроизмом и концентрической цветовой зональностью. В рубинах зональность часто выражена очень темным, почти черным ядром и краевой, ярко-красной или бледно-красной оболочкой; в сапфирах, наоборот, центральная часть кристаллов почти бесцветная, а краевая зона – голубая или синяя [Altherr, Okrusch, Bank, 1982].

Месторождение Рай-Из, Полярный Урал, Россия.

По данным С.В. Щербаковой, выделяются два типа пространственно разобщенных корунд-содержащих тел: плагиоклаз-корундовых и слюдит-корундовых. Хорошо образованные кристаллы и сростки корунда в ассоциации с рассеянным хромитом распределены среди плагиоклаз-флогопитовой и флогопитовой массы.

Корунды либо окружены каймой молочно-белого плагиоклаза, либо оказываются заключенными в слюдястый агрегат.

Корунд обладает темно-красным цветом. Кристаллы корунда повсеместно содержат включения хромшпинелидов и слюды. В слюдястой зоне плагиоклаз-корундовых проявлений отчетливо выделяются две разновидности слюд: крупночешуйчатый серовато-зеленый фуксит из плагиоклазитов и темно-коричневый флогопит, вмещающий корунды.

Хромит наблюдается в корунде в виде изолированных образований неправильной формы, как бы захваченный минералом-хозяином.

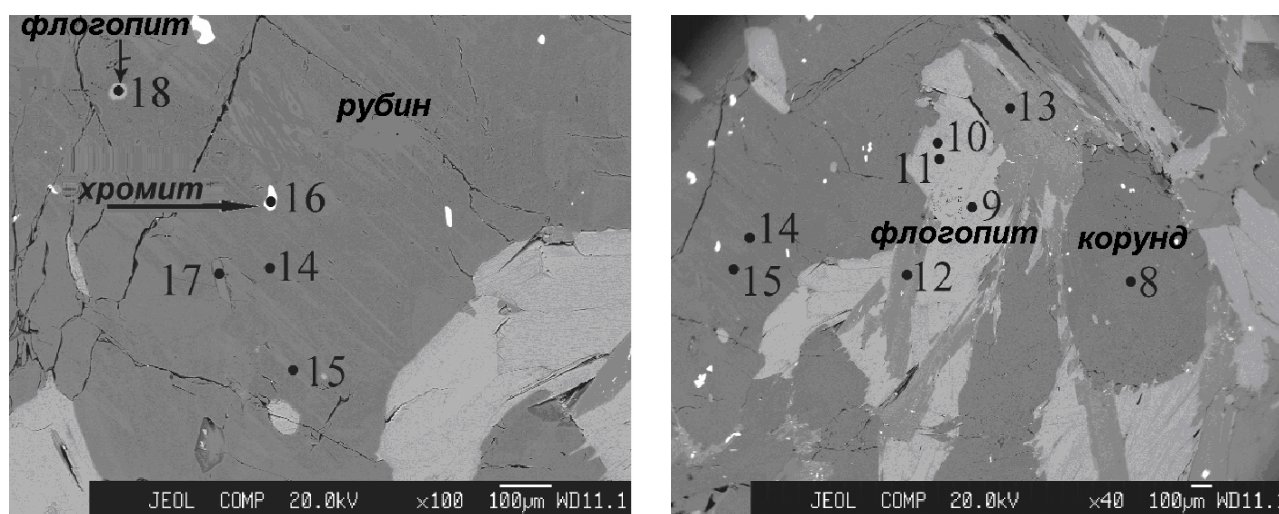


Рисунок 7. Слюдиты с корундом и хромитом, массив Рай-Из. Точками показаны участки выполнения локального анализа на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100.

Месторождение Стаж, юго-западный Памир, Таджикистан.

Месторождение Стаж расположено в верховьях р. Дарай-Стаж (правого притока р.Пяндж) примерно в 8 км от ее устья. Абсолютная высота месторождения около 4000 м [Киселев, Буданов, 1986].

Месторождение состоит из трех крупных форстеритовых (апомагнетитовых) тел, первое из которых находится на правом борту долины, два других – на левом. Корундовые плагиоклазиты, имеющие форму жил или дайкообразных тел, образуются в связи с телами форстеритовых скарнов или вмещающими их магнетитовыми мраморами. Внутреннее строение жил плагиоклазитов показано на рис. 8.

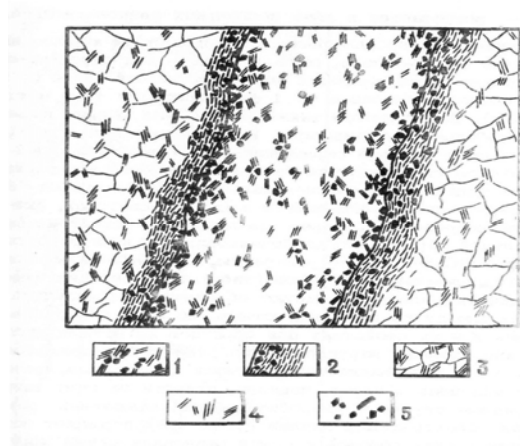


Рисунок 8. Строение жил корундовых плагиоклазитов [составил Киселев В.И., 1986].

- 1 – плагиоклазит с корунд-флогопитовой минерализацией;
- 2 – флогопитовые оторочки с корундом;
- 3 – форстеритовый скарн;
- 4 – флогопитовая минерализация;
- 5 – корундовая минерализация.

Корунд изученного образца обладает розовым цветом, имеет зональную окраску: с белой сердцевиной и розовой периферической частью кристаллов. Зерна корунда заключены в слюдястый агрегат. Слюда представлена флогопитом, образующим мелкие чешуйки красно-коричневого цвета, с включениями апатита.

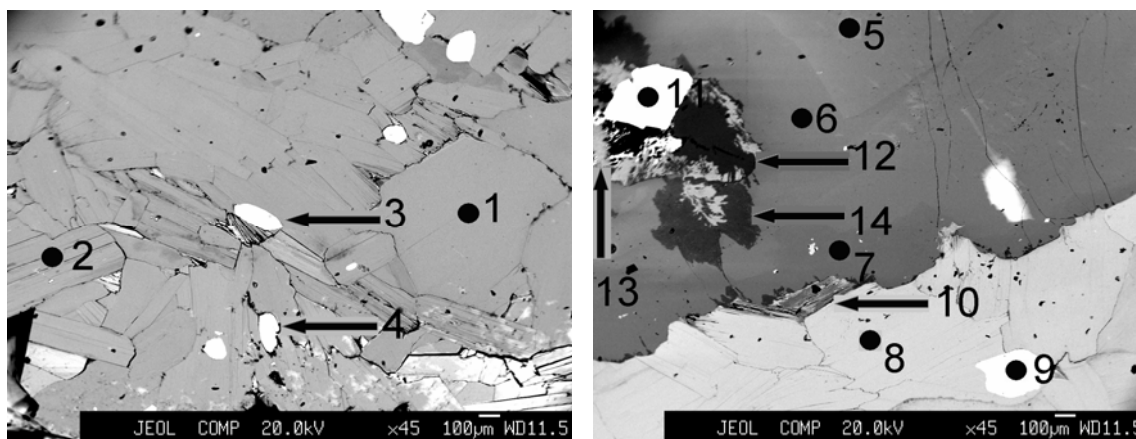


Рисунок 9. Корунд в слюдястом агрегате. Точками показаны участки выполнения локального анализа на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100.

Месторождение корунда в скарнированных мраморах, р. Хунза, Пакистан.

В конце 60-х гг. 20 в. в долине р. Хунза, в северо-западной части хр. Каракорум (сев. Пакистан) выявлено крупное месторождение рубина в мраморах (рис. 10).

Рубиновая минерализация установлена во всех зонах мраморной пачки. Рубины – от бледно-розового до густо-красного цветов, обладают хорошо развитыми гранями. Встречаются кристаллы округлой формы. Преобладают камни массой до 1 карата, но встречаются и 2-каратные. В рубин-содержащих грубозернистых мраморах описываются зеленая и красная шпинель, флогопит, Al-хлорит, маргарит, амфибол, анортит, турмалин, сфен, апатит, рутил, пирит и пирротин [Okrusch и др., 1976].

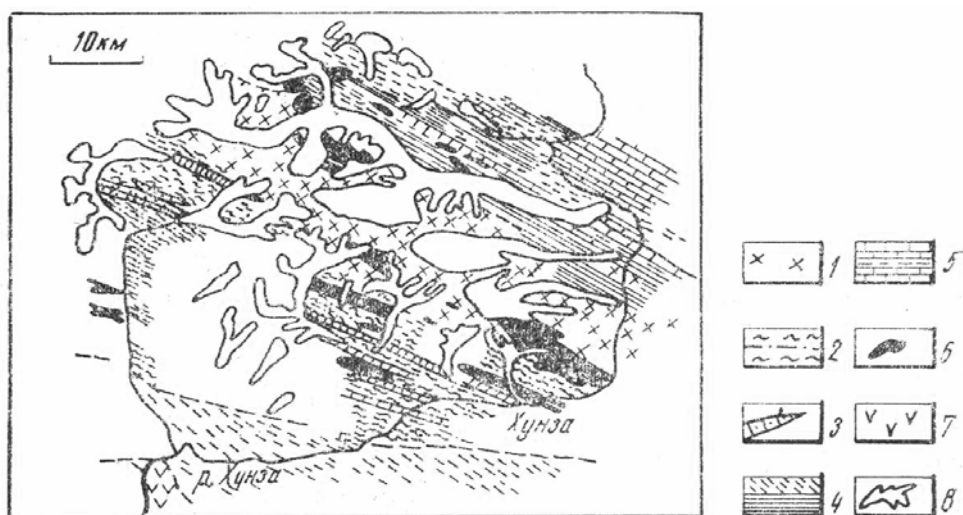


Рисунок 10. Схематичная геологическая карта района месторождения Хунза в Пакистане [Bank, Okrusch, 1976] 1 – гранодиориты; 2 – гнейсы, кристаллические сланцы и амфиболиты; 3 – грубозернистые мраморы; 4 – феллитовидные глинистые сланцы; 5 – кальцитовые и доломитовые мраморы; 6 – аплитовидные граниты и лампрофиры; 7 – породы основного состава; 8 – ледники.

Генезис месторождения связывают с региональным метаморфизмом карбонатных пород. Температура метаморфизма $600 - 620^{\circ}\text{C}$ при давлении водяного пара 6 кбар и давлении флюида 7 кбар [Okrusch, Bunch, Bank, 1976].

Месторождение корунда на Алабашском пегматитовом поле, Урал, Россия.

Жильное поле гранитных пегматитов Алабашки приурочено к северной части субмеридиональной Мурзинско-Адуйской зоны. Зона сложена алабашской толщей метаморфических пород средне- верх-нерифейского возраста (ранее называемой мурзинской гнейсовой толщей нижнепалеозойского возраста) мощностью 1500–2000 м с интрузивными телами гранитов, гранодиоритов, габброидов и гипербазитов [Смертенко и др., 1980; Ферштатер, Бородина, 1994].

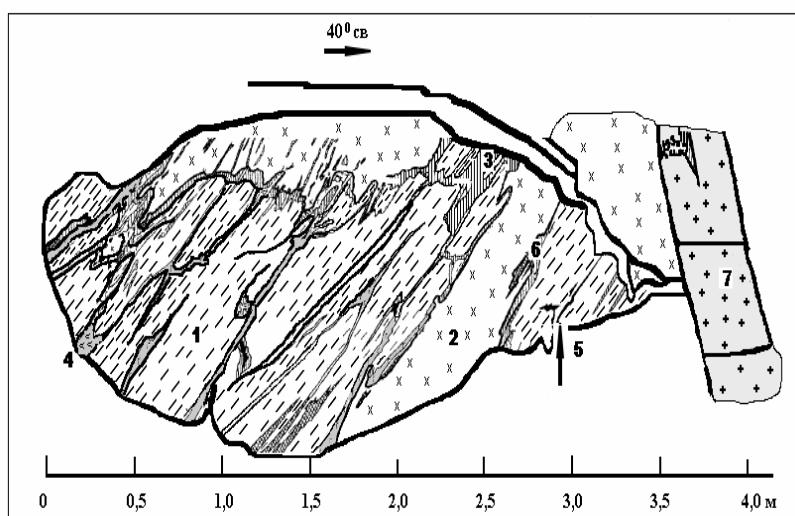


Рис. 11 Карбонатные тела на Мраморном мысу возле Нижней Алабашки (план) (по Попову и др., 1998): 1 - гнейсы; 2 - карбонатные тела; 3 - пироксен-скаполитовые метасоматиты; 4 - ранние гранитные пегматиты; 5 - кварцевые жилы; 6 - скаполит-диопсидовые жилки; 7 - среднезернистый гранит.

В последнее время в разных участках алабашской толщи выявлены породы гранулитовой фации, характеризующиеся наличием антипертитовых плагиоклазов, ортоклазов, высокими содержаниями титана в биотите и роговой обманке [Ферштатер, Бородина, 1994]. Из вмещающих пород особого описания заслуживают мраморы, образующие линзы южнее жил Мокруши и Голодной и в районе бывшей д. Нижняя Алабашка, отмеченные еще А. Е. Ферсманом в 1916 году; он указывает в них кальцит, доломит, флогопит, графит, диопсид, тремолит (рис. 11).

В мраморах юго-западнее д. Нижняя Алабашка (в 2-х км) известно месторождение благородной шпинели и рубина, где встречались кристаллы розовой и фиолетовой шпинели до 2–3 мм, иногда до 10 мм [Озеров, Лебедева, 1938].

Изотопия кислорода в минералах пневматолито-гидротермальных корундоносных месторождений.

Все корунды из плагиоклазитов и слюдитов в массивах ультраосновных пород укладываются в диапазон от +4.8‰ $\delta^{18}\text{O}$ < +7.4‰ (рис. 12), что попадает под влияние магматогенных вод.

Можно предположить, что формирование корундов из месторождений Танзании, Полярного Урала и Гвинеи происходило в мантийных породах, под действием магматогенного флюида, а образец, месторождения Стаж-2, Памир, формировался под воздействием смеси флюидов – магматического и метаморфического.

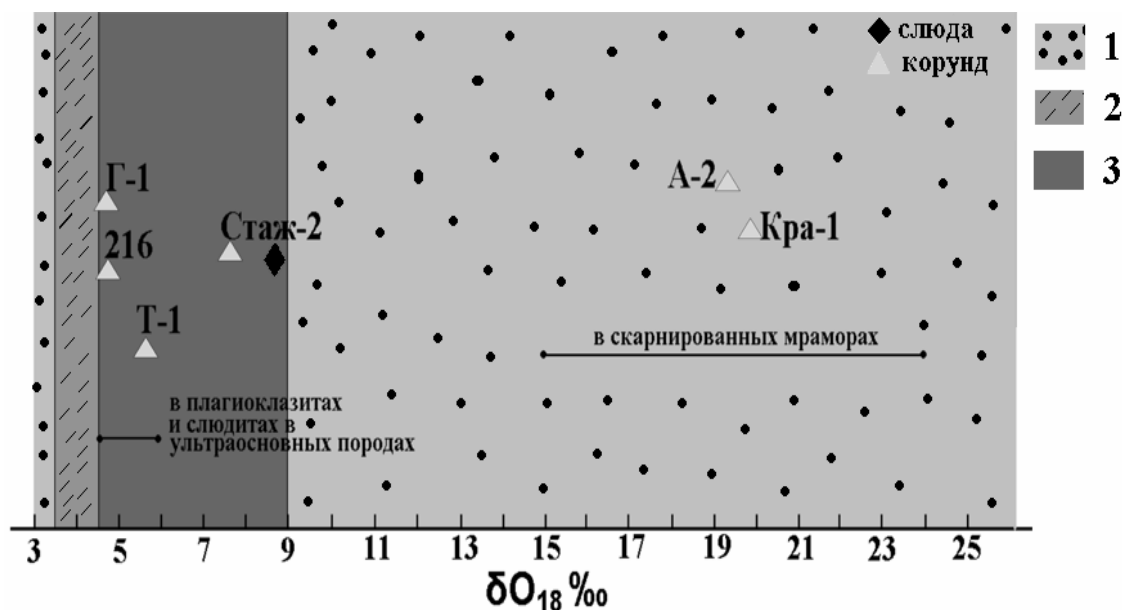


Рис. 12 Изотопный состав кислорода в плагиоклазитах и слюдах среди ультраосновных пород и в скарнированных мраморах. Данные по месторождениям плагиоклазитов и слюдитов в ультраосновных породах и скарнированных мраморах приведены по Фору (1989). Изотопный состав вод различного происхождения: 1 – метаморфогенные; 2 – мантийные; 3 – магматические воды. Поля магматических и метаморфических вод даны по [Taylor, 1979], а линия метеорных вод - по [Dansgaard, 1964]. Поле мантии обрисовано по данным из [Mattey et al., 1994; Deloule et al., 1991].

Второй тип месторождений представлен образцами с Алабашки, Урал (Россия) и р. Хунза (Пакистан). Значения содержания изотопов кислорода образцов корунда

$\delta^{18}\text{O}=19.4\text{‰}$ для Алабашки и $\delta^{18}\text{O}=19.9\text{‰}$ для Пакистана (рис. 9). Исходя из изотопных данных, можно предположить метаморфогенную природу корундов в скарнированных мраморах Алабашки и Пакистана.

Таким образом, изотопный состав кислорода в корундах пневматолито-гидротермального генезиса определяется изотопным составом кислорода водосодержащего флюида, участвовавшего в формировании месторождений, и зависит от изотопного состава вмещающих пород. Это объясняется тем, что из-за относительно небольшого объема флюида, последний приобретает равновесный изотопный состав с вмещающими месторождение породами.

Метаморфогенные месторождения корунда.

Месторождения корунда в высокоглиноземистых гнейсах и амфиболитах Северо-Западном Беломорье, Карелия, Россия.

Месторождения этого генетического класса представлены проявлениями корунда в северо-западном Беломорье, России.

В пределах беломорского комплекса известны несколько проявлений корунда: в Карелии, на Кольском п-ве, в Архангельской области.

Корундовая минерализация отмечается в гранат-ставролит-биотитовых, гранат-биотитовых (с кианитом) мигматитах и в собственно лейкократовых плагиоклазитах, где корунд имеет перекристаллизованный облик и характеризуется наилучшим качеством.

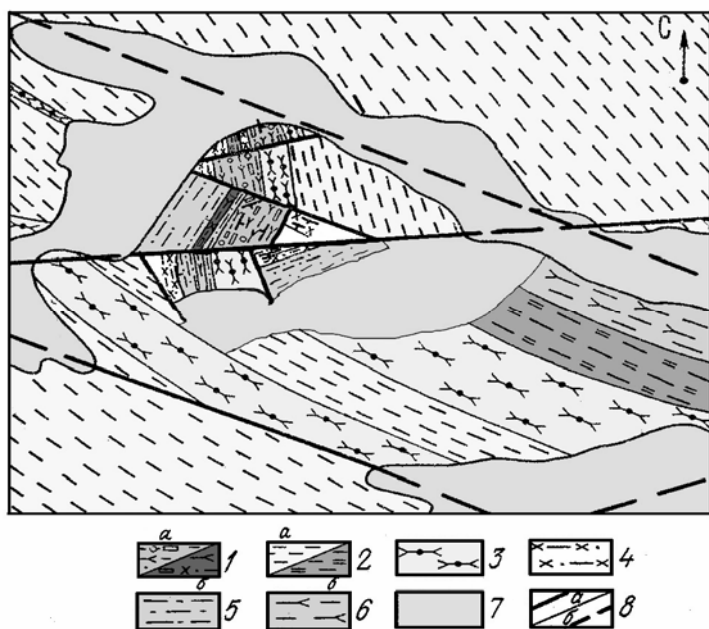


Рис. 13 Схема геологического строения северо-восточной части Хито-острова (составили Лебедев В.И., Калмыкова Н.А., Нагайцев Ю.В., 1974). 1 – сланцы: а – корунд-ставролит-роговообманковые, б – корунд-кианит-ставролитовые; 2 – гнейсы: а – лейкократовые биотитовые, б – биотит-мусковитовые; 3 – гранатовые амфиболиты; 4 – кианит-гранат-биотитовые гнейсы и сланцы; 5 – гранат-биотитовые гнейсы и сланцы; 6 – роговообманково- биотитовые гнейсы; 7 – элементы залегания; 8 – разломы: а – наблюдаемые, б – предполагаемые.

Изученные гранат-амфибол-флогопитовые плагиогнейсы содержат хорошо ограненные кристаллы малиново-розового корунда (до 1,5 см в длину).

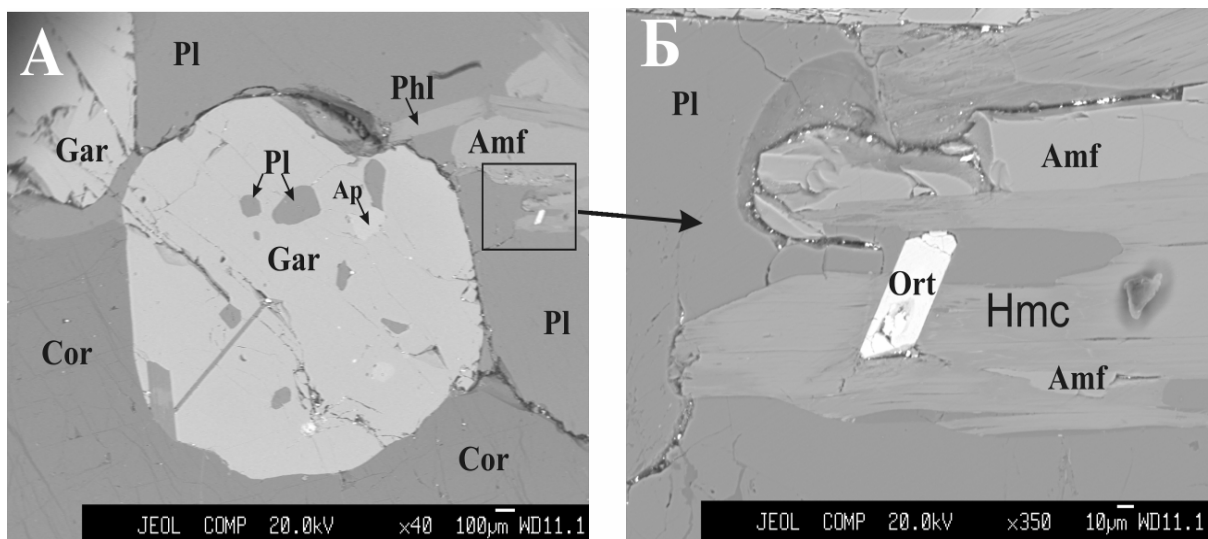


Рис. 14 Взаимоотношения основных минералов корундоносного плагиогнейса между собой. Фото сделано в отраженных электронах, рентгеноспектральном микроанализатор JXA-8100

Следует отметить, что, несмотря на довольно интенсивную окраску корунда, содержания хрома в нем ниже чувствительности анализа (0,02% масс.). Из элементов-примесей удалось обнаружить лишь незначительные содержания железа и следы титана. Отсутствие реакционных взаимоотношений (рис. 14) между сосуществующими минералами указывает на то, что в момент образования они находились в равновесном состоянии. Гидрослюды (Hmc), частично замещающие роговую обманку (Amf), фиксируют более поздний этап низкотемпературного метаморфизма.

Было установлено, что минералы корундоносных зон Хитостровского и Варацкого месторождений северной Карелии характеризуются аномально низкими величинами $\delta^{18}\text{O}$ (менее -26‰) (рис. 15). Большой размер кристаллов способствовал проведению анализа нескольких сосуществующих минералов из одного образца.

Приведенные материалы показывают, что аномально легкий изотопный состав кислорода, впервые на Земле обнаруженный в минералах месторождения Хитостров (Карелия), указывает на участие в формировании корундоносных пород изотопно легкого водного флюида.

Только флюид, полностью сформированный из талых снежно-ледниковых вод, может обладать достаточно легким изотопным составом кислорода. Для льда и снежно-ледниковых вод Гренландии и Антарктиды описаны очень низкие (менее -60‰) значения $\delta^{18}\text{O}$ [Hoefs, 1997]. Однако в периоды глобальных оледенений подобные условия могли наблюдаться и гораздо ближе к экватору. В голоценовых ископаемых льдах Восточной Сибири, например, $\delta^{18}\text{O}$ достигает значений -29,2‰ [Васильчук, 1992, Васильчук, Котляков, 2000].

Мы полагаем, что экстремально низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ в минералах могут свидетельствовать о сохранении в них изотопных отношений кислорода и водорода протолита и дометаморфическом обмене с гляциальными водами. Вероятно, свекофенские глиноземистые корундоносные плагиоклазиты были сформированы по метасоматизированным палеопротерозойским породам, образовавшимся в малоглубинной зоне фумарольного поля под ледником.

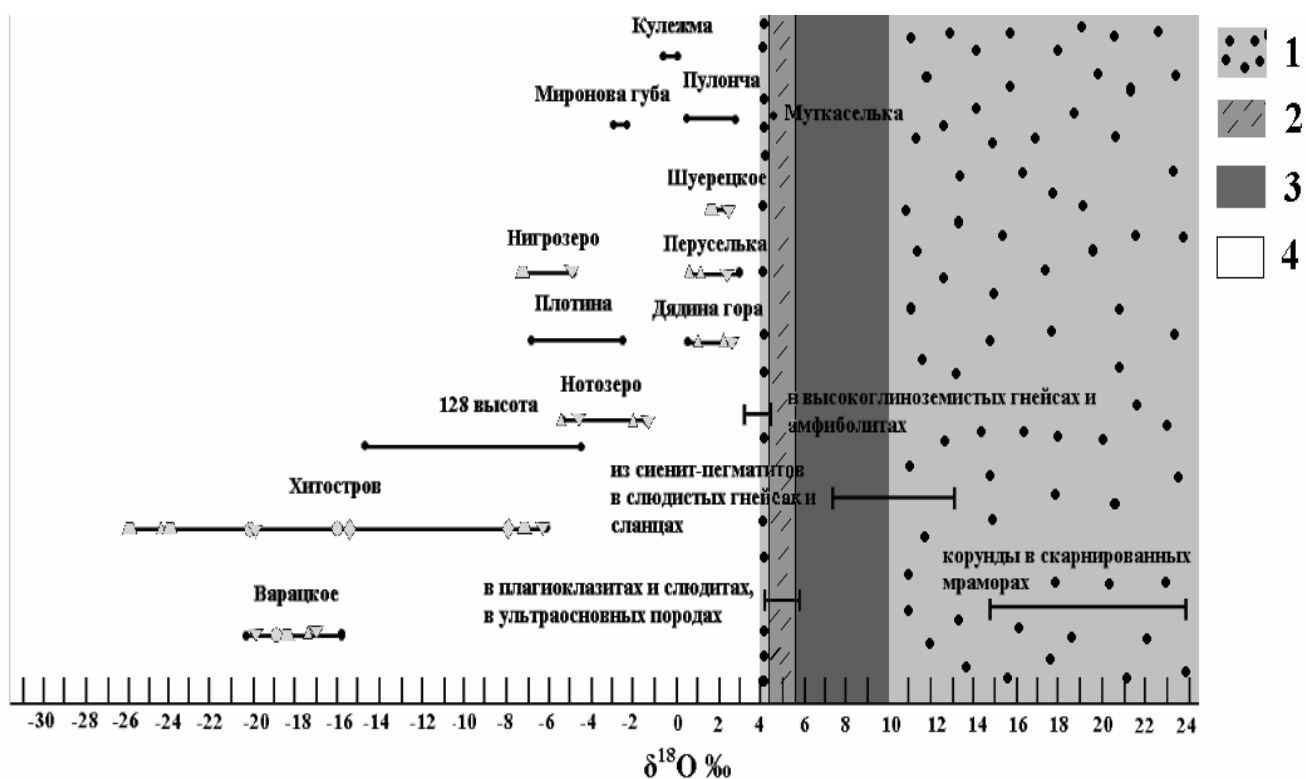


Рис. 15 Изотопный состав кислорода минералов метаморфических пород Кольского полуострова. Данные по месторождениям плагиоклазитов и слюдитов в ультраосновных породах и скарнированных мраморах приведены по Фору (1989). Месторождения обозначенные красным - по Биндеману (2010). Месторождения, обозначенные черным, исследовались в ДВГИ ДВО РАН. Изотопный состав вод различного происхождения: 1 – метаморфогенные; 2 – мантийные; 3 – магматические; 4 - метеорные. Поля магматических и метаморфических вод даны по [Taylor, 1979], а линия метеорных вод - по [Dansgaard, 1964]. Поле мантии обрисовано по данным из [Mattey et al., 1994; Deloule et al., 1991].

Подобные поля широко распространены в современных вулканических областях (например, на Камчатке или в Исландии). Облегченный состав изотопов кислорода и водорода во всех минералах корундовых проявлений свидетельствует о полном преобразовании раннего мезо-неоархейского субстрата в низкотемпературные глиноземистые метасоматиты в палеопротерозое. Для этого необходим достаточно большой объем воды с легким составом изотопов кислорода, а гидротермальная ячейка должна действовать длительное время. Метасоматоз, вероятно, происходил в период древнейшего гуронского оледенения, пик которого приходится на 2,3 млрд. лет. В дальнейшем эти породы подверглись высокобарному свекофенскому (1,9-1,8 млрд. лет) метаморфизму.

Таким образом, экстремально низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ в минералах могут свидетельствовать о сохранении в них изотопных отношений кислорода протолита и дометаморфическом обмене с гляциальными водами.

Делювиально-аллювиальные россыпные месторождения сапфира.

Остаточные россыпи являются главными источниками добычи рубина и сапфира. Это объясняется естественным обогащением корунд-содержащих пород в процессе их выветривания и размыва. Наиболее крупные из них - аллювиальные.

Во многих случаях природа коренных источников не установлена или проблематична. В 2005г. Г. Гулини с соавторами [Giuliani, 2005] была опубликована работа, в которой, на основании анализа 249 образцов корундов из 106 месторождений различного генезиса, была показана зависимость изотопного состава кислорода от типа родоначального месторождения.

На рис. 16 показаны изменения изотопов кислорода для различных месторождений, включая и россыпные. В данной работе были исследованы образцы сапфиров из россыпных месторождений Руч. Надуманный (Приморский край, Россия), Руч. Левый Золотой (Приморский край, Россия), Руч. Левый Горбатов (Приморский край, Россия), вулкана Конфетка (Приморский край, Россия), вулкана Подгелбаночный, (Приморский край, Россия), Джоинт Вентура и Баррингтон (Новый Южный Уэльс, Австралия) и рудника Сонгла (Танзания).

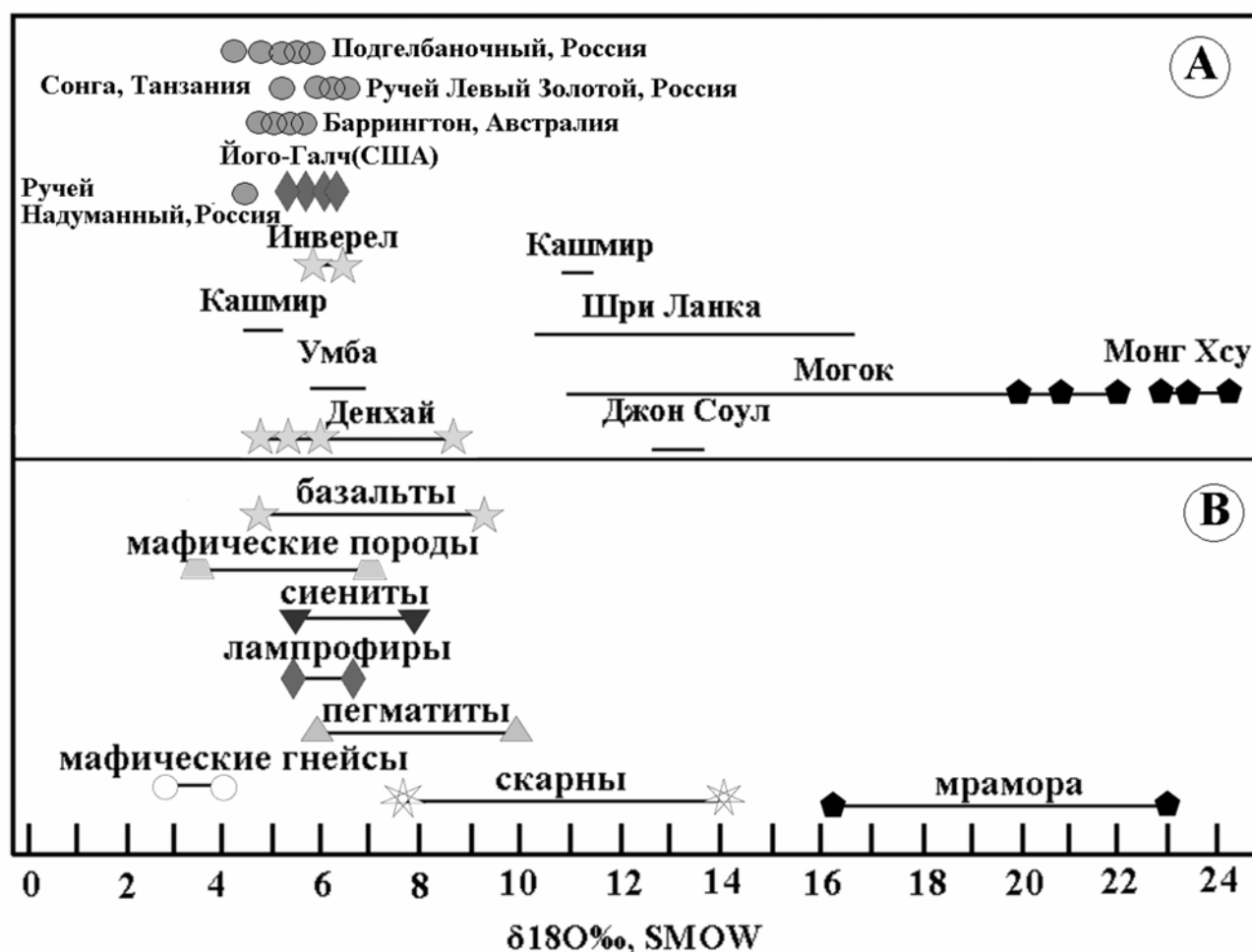


Рис. 16 Изотопный состав кислорода ювелирного корунда из россыпных месторождений и образцы изученные в данной работе (см. таблицу 7.6) - А. Изотопный состав кислорода корундов из коренных месторождений различного генезиса - В.. Данные по Г. Гулини, 2005.

Для всех этих месторождений источником сапфиров предполагаются кайнозойские щелочные базальтоиды. Как видно из рис., $\delta^{18}\text{O}$ для всех сапфиров находится в пределах от +4.8 до +5.5‰ относительно SMOW. Близкие значения были получены и для титан-авгита - +5.7‰. В то же время для полевого шпата соотношение изотопов кислорода несколько выше - $\delta^{18}\text{O SMOW} = +7.3\text{‰}$.

На рис.16 показано, что все рассмотренные образцы сапфиров имеют значения $\delta^{18}\text{O}$, такие же, как у сапфиров из базальтовых месторождений. Кроме того, анализ Приморских сапфиров и сопутствующих им минералов, таких как полевой шпат и клинопироксен, показал, что их образование происходило при идентичных условиях. Увеличение величины $\delta^{18}\text{O}$ полевого шпата, вероятно, свидетельствует, о тенденции силикатных минералов концентрировать ^{18}O [Фор, 1989].

Из приведенных материалов следует, что: изотопный состав кислорода может служить достаточно надежным критерием определения генетической природы базальтовых корундов, что чрезвычайно важно для выявления коренных источников современных россыпных месторождений.

Заключение.

Для изучения особенностей изотопного состава корундов, в ходе выполнения данной работы, были исследованы 130 образцов из 28 месторождений.

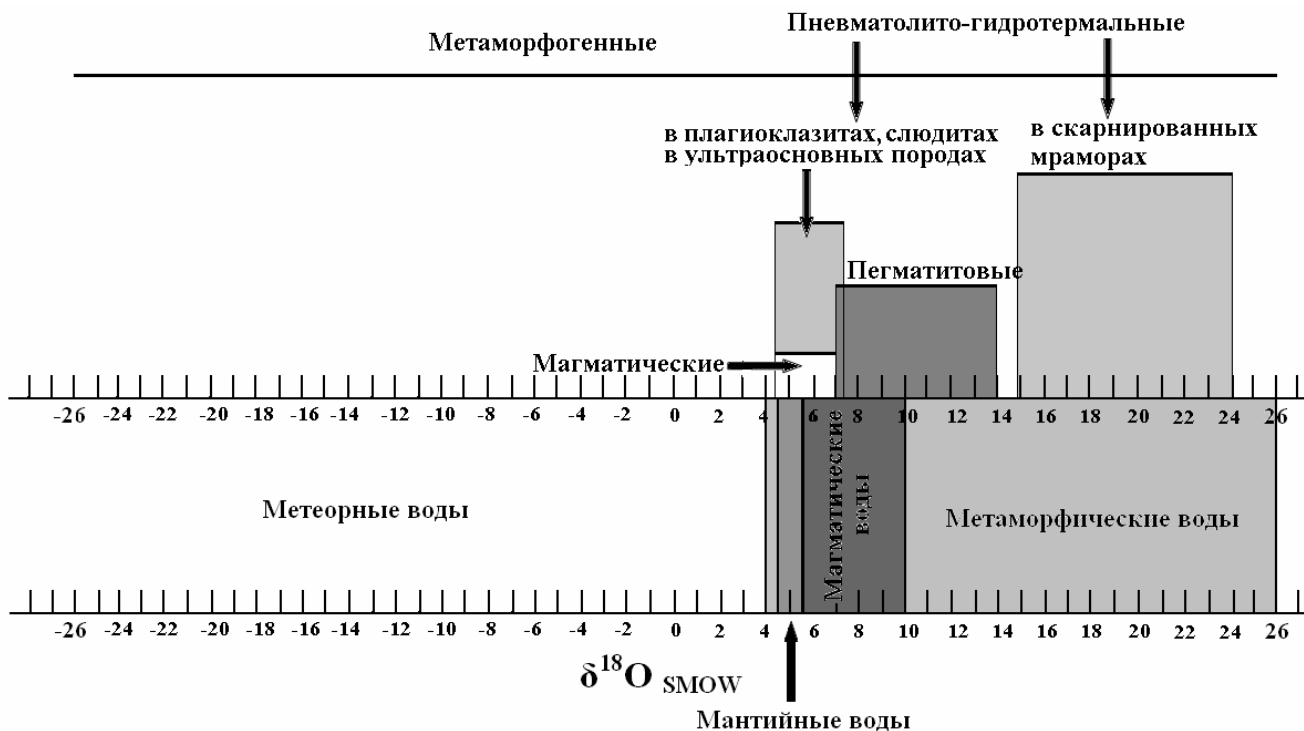


Рис. 17. Изотопный состав кислорода месторождений корундов различных генетических классов и вод различного происхождения (Поля магматических и метаморфических вод даны по [Taylor, 1979]). Поле мантии обрисовано по данным из [Mattey et al., 1994; Deloule et al., 1991]).

Как показали наши исследования, все корунды, происхождение которых связывается с мафическими магматическими породами, обладают близким изотопным составом (вариации в пределах 2.5‰) и большинство из них попадает в интервал от +4.5‰ $<\delta^{18}\text{O}<7.0\%$ относительно SMOW. В этот же интервал укладываются и изотопные соотношения как ассоциирующих с корундами минералов (оливинов, пироксенов, слюд), так и вмещающих пород. Отсюда следует, что мафические лавы (базальты, основные лампрофиры и пр.) являются материнскими для мегакристаллов корунда, так же как и для других, менее экзотичных минералов (оливинов, пироксенов, слюд и пр.), т.е. кристаллизация сапфира происходит в процессе эволюции родоначальной магмы.

Наши исследования показали, что все корунды, происхождение которых связывается с гранитными пегматитовыми месторождениями, попадают в интервал от +7.0‰ $<\delta^{18}\text{O}<+13.8\%$ относительно SMOW. В этот же интервал укладываются и изотопные соотношения как ассоциирующих с корундами минералов (кварц, ортоклаз, турмалин), так и собственно вмещающей породой в целом.

Таким образом, изотопный состав корундов, связанных с гранитными пегматитовыми месторождениями, определяется генетическим типом этих месторождений.

На примере, пегматитовых, метаморфических и пневматолито-гидротермальных месторождений, хорошо прослеживается воздействие, оказываемое водным флюидом и можно предположить природу этого флюида.

Ярким примером роли воды в формировании изотопного состава минералов, образовавшихся в результате метаморфизма, являются месторождения Кольского полуострова.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Высоцкий С.В., Игнатьев А.В., **Яковенко В.В.**, Карабцов А.А. Аномально легкий изотопный состав кислорода минералов корундоносных образований северной Карелии. Доклады РАН. 2008. Т. 423. № 1. С. 85 - 88.
2. Высоцкий С.В., **Яковенко В.В.**, Игнатьев А.В., Карабцов А.А. Изотопные соотношения кислорода как индикатор генезиса корунда. Тихоокеанская геология 2009. Т. 28. № 1. С. 66 - 71.
3. **Яковенко В.В.**, Высоцкий С.В., Игнатьев А.В. Изотопный состав кислорода как индикатор генетической природы корунда // XVIII Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П.Виноградова. 2007. С. 297 - 298.
4. **Яковенко В.В.**, Высоцкий С.В., Игнатьев А.В. Особенности изотопного состава кислорода корундов и ассоциирующих минералов северной Карелии // Всероссийская конференция Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения Северо-запада России . 2007. С. 469 - 472.
5. **Яковенко В.В.**, Высоцкий С.В., Игнатьев А.В. Происхождение сапфиров Приморья по изотопным данным // Четвертый международный минералогический семинар теория, история, философия и практика Сыктывкар, 2006. С. 209-210.
6. **Яковенко В.В.**, Высоцкий С.В., Игнатьев А.В. Изотопный состав кислорода как критерий генетической природы сапфиров Приморья // Современные проблемы геологии, геохимии и геоэкологии Дальнего Востока России Владивосток, 2006. С. 73-75.