DOI: 10.30695/zrmo/2019.1482.07

ЗРМО, № 2, 2019
Zapiski RMO, N 2, 2019

А. В. МУРОМЦЕВА, д. чл. Н. И. ПОНОМАРЕВА,**
*В. Н. БОЧАРОВ,** О. М. ЖИЛИЧЕВА****

СРАСТАНИЯ КОРУНДА И ШПИНЕЛИ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТУРЕЙН-ТАУНГ (МЬЯНМА)

** Институт Наук о Земле СПбГУ,*
199178, Санкт-Петербург, 10-я линия В. О., 33—35;
e-mail: muranna19@gmail.com, n_ponomareva@mail.ru
*** РЦ Геомодель, Научный Парк СПбГУ,*
198504, Петергоф, Санкт-Петербург, Ботаническая ул., 17
**** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,*
119017, Москва, Старомонетный пер., 35, строение 2

Статья посвящена результатам изучения особенностей срастания корунда и шпинели и условиям образования уникальных корунд-шпинелевых агрегатов из месторождения Турейн-Таунг в Мьянме.

В работе приведен химический состав корунда и шпинели, прослежено влияние примеси железа на цвет шпинели и на параметры ее кристаллической решетки на основе рентгенодифракционного анализа. С помощью цветной катодолюминесценции детально изучена поверхность корунда на контакте со шпинелью и показано, что процессу нарастания шпинели предшествовала резорбция поверхности корунда. С помощью микрозондового анализа и рамановской спектроскопии изучены минеральные и флюидные включения в этих минералах.

На основе анализа минеральных равновесий в системе Al—Mg—O—CO_2—H_2S—C определены оптимальные активности магния и кальция, фугитивность углекислого газа, равные соответственно $a_{Mg} = 10^{-5}$, $a_{Ca} = 10^{-1}$ и $f_{CO_2} = 10^{-4}$. Установлено, что шпинель в корунд-шпинелевых агрегатах образовалась при температуре около 400 °C после частичного растворения протокристалла корунда высокотемпературными растворами, содержащими магний и кальций. Процесс протекал при увеличении pH минералообразующей среды (> 3.5) и снижении окислительно-восстановительного потенциала (Eh ≤ –0.3 В).

Ключевые слова: корунд, шпинель, срастания, конкреция, агрегат, рамановская спектроскопия, катодолюминесценция, цветная катодолюминесценция, месторождение Турейн-Таунг, условия образования, флюидные включения, минеральные включения.

A. V. MUROMTSEVA, N. I. PONOMAREVA,* V. N. BOCHAROV,***
*O. M. ZILICHEVA.**** INTERGROWTHS OF CORUNDUM AND SPINEL FROM THE THUREIN-TAUNG DEPOSIT (MYANMAR)

** Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*
*** Research Park of the Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*
**** Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography,*
Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia

The article displays data on formation conditions and features of unique corundum-spinel aggregates from the Thurein-Taung deposit in Myanmar (Burma). Chemical composition of corundum and spinel is given, and there is traced the effect of iron admixture on the coloring of spinel and parameters of its crystal lattice on the base of X-ray diffraction analysis. The surface of corundum on contact with spinel was studied in detail with aid of the color cathodoluminescence; it is shown that the process of overgrowing by spinel was preceded by resorption of corundum surface. Mineral and fluid inclusions in these minerals have been studied with use of microprobe analysis and the Raman spectroscopy. The temperatures of homogenization have been determined for liquid carbon dioxide in fluid inclusions inside corundum. On the base of mineral equilibria analysis in the Al—Mg—O—CO_2—H_2S—C system there were determined the optimal activities of magnesium and calcium and the fugacity of carbon dioxide. They are equal to $a_{Mg} = 10^{-5}$; $a_{Ca} = 10^{-1}$ and

f_{CO_2} = 10^{-4}. It was found that corundum-spinel aggregates formed at temperature about 400 ºC as a result of partial dissolution of corundum protocrystal by high-temperature solutions containing Mg and Ca. Crystallization of the spinel took place with increasing pH (>3.5) and a decrease of redox potential (Eh ≤ –0.3 V).

Keywords: corundum, spinel, intergrowths, concretion, aggregate, Raman spectroscopy, cathodoluminescence color, Thurein-Taung deposit, formation conditions, fluid inclusions, mineral inclusions.

Настоящая статья посвящена исследованию срастаний корунда и шпинели (рис. 1) из Могока (Мьянма). Эти срастания представляют собой так называемые «сапфировые конкреции» по Т. Темелису (Themelis, 2008), встречающиеся исключительно на месторождении Турейн-Таунг в Мьянме. Фотографии конкреций корунда и шпинели и их распределение в зоне скарнирования на контакте ийолит-уртитовой дайки и диопсидсодержащих мраморов приведены в книге Т. Темелиса (Themelis, 2008). Однако, кроме фотографий этих уникальных агрегатов, в литературных источниках отсутствует их структурно-минералогическое описание, результаты минералого-геохимического изучения и нет информации о причинах возникновения таких срастаний. Это и определяет актуальность данного исследования.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Турейн-Таунг географически расположено в центральной части Мьянмы. Район месторождения приурочен к Могокскому метаморфическому поясу (рис. 2), богатому драгоценными камнями: рубином, сапфиром, шпинелью, перидотом и т. д. (Amer. Museum of Natural History, 2014). Он простирается приблизительно с юга на север страны на 1500 км в длину при ширине от 22 до 40 км (Kyaw, 2007; Themelis, 2008).

Могокский метаморфический район — это средне-кайнозойский орогенический пояс, который подвергся значительной эрозии. Он образован метамор-

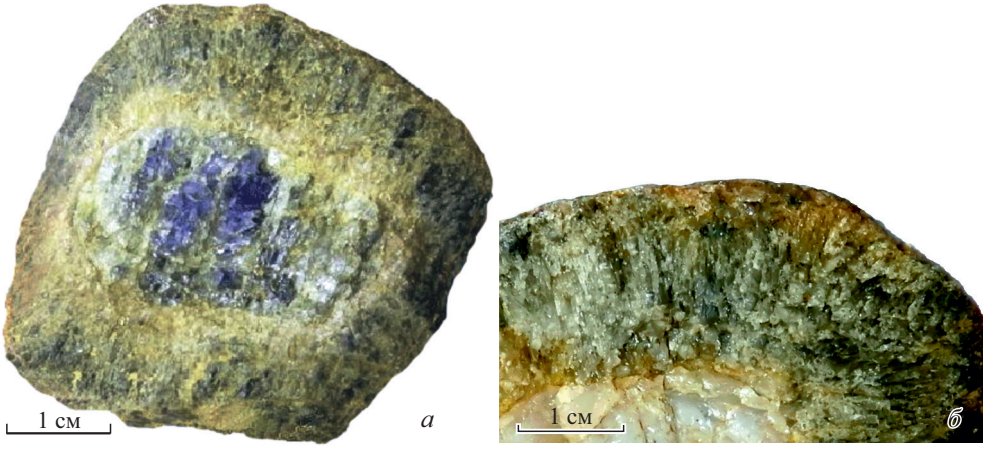

Рис. 1. «Сапфировая конкреция» (месторождение Турейн-Таунг, Мьянма): шестоватый агрегат шпинели обрастает сапфир (*а*) или лейкосапфир (*б*).

Fig. 1. «Sapphire nodule» (Tureyn-Taung deposite, Myanmar): spinel columnar aggregate overgrowing sapphire (*a*) or leucosapphire (*б*).

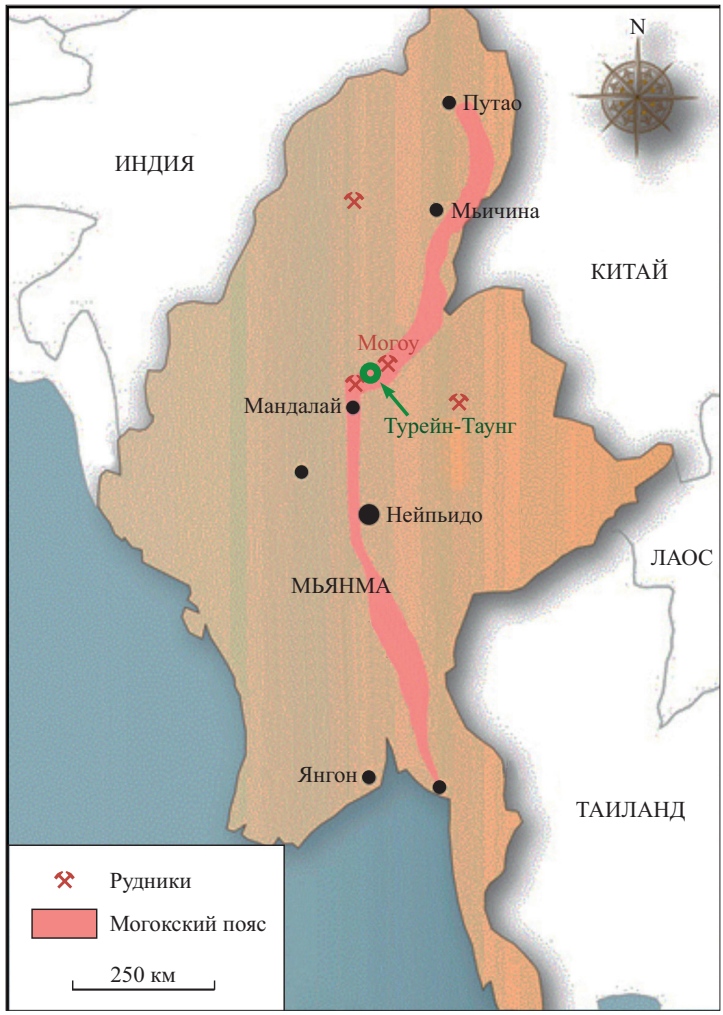

Рис. 2. Расположение месторождения Турейн-Таунг на территории Мьянмы (Themelis, 2008).

Fig 2. The location of the Tureyn-Taung deposit in Myanmar (Themelis, 2008).

фическими породами, представленными преимущественно слюдяными сланцами, мраморами, карбонат-силикатными породами, гнейсами и небольшим количеством кварцитов. Метаморфические породы часто прорываются магматическими телами, такими как сиениты, лейкограниты, перидотит-дуниты, а также пегматитовыми дайками (Mitchell, 2017).

Территория месторождения Турейн-Таунг сложена метаосадочными породами — различными мраморами и карбонатно-силикатными породами, перемежающимися с гранат-биотитовыми, лейкократовыми и редко встречающимися силлиманит- и кордиеритсодержащими гнейсами.

Метаосадочные породы прорваны телами лейкогранитов, сложенными преимущественно щелочными полевыми шпатами и кварцем с черным турмалином и биотитом.

Исследования, проводимые Геологической службой Горнодобывающего министерства Мьянмы, позволили установить еще в конце 60-х годов XX в.,

что месторождение корунда области Турейн-Таунг относится к скарнированным мраморам и связано с ийолит-уртитовой дайкой, прорывающей диопсид-содержащие мраморы.

В работе Т. Темелиса (Themelis, 2008) дана подробная геологическая характеристика месторождения, описан состав ийолит-уртитовой дайки, внедрившейся в метаосадочные породы, вмещающих ее диопсидовых мраморов и зоны скарнирования — контакта между ними, где в измененных участках дайки ийолит-уртитов в глиноподобном материале были установлены одиночные или в виде скоплений «сапфировые конкреции».

ХАРАКТЕРИСТИКА КОРУНД-ШПИНЕЛЕВЫХ АГРЕГАТОВ

Изученные срастания корунда и шпинели, или «сапфировые конкреции», (рис. 1, *а*, *б*) представляют собой ядро, образованное кристаллом корунда, и шестоватый агрегат шпинели, обрастающий его.

Ядра конкреций представлены сапфиром (рис. 1, *а*; 3, *а*, *б*), либо лейкосапфиром (рис. 1, *б*; 3, *в*). Шестоватые агрегаты шпинели характеризуются различными окрасками: серовато-бурой (рис. 1, *а*) синевато-серой (рис. 1, *б*), розовато-серой (рис. 3, *а*, *б*), коричневой (рис. 3, *в*), темно-фиолетовой (рис. 3, *г*).

Поверхность срастаний корунда и шпинели детально изучалась в полированных пластинках, изготовленных таким образом, чтобы они охватывали корундовое ядро, границу со шпинелью и периферию шпинелевого агрегата.

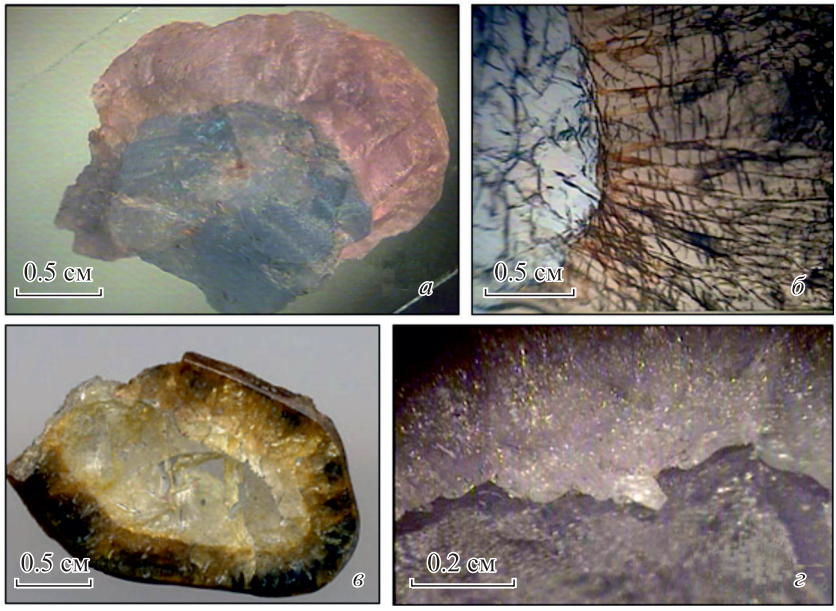

Рис. 3. Обрастание сапфира (*а*) и лейкосапфира (*б*, *в*) шестоватыми агрегатами разноокрашенной шпинели. Маркирование границы минералов при заполнении шпинелью трещин и неровностей на поверхности корунда (*г*).

Fig. 3. The overgrowth of sapphire (*а*) and leucosapphire (*б*, *в*) with columnar aggregates of variously colored spinel. Marking the border of minerals when spinel is filled with cracks and irregularities on the surface of corundum (*г*).

Микроскопическое изучение поверхности срастаний корунда и шпинели показало, что граница между ними неровная, извилистая (рис. 1, 3). Шпинель часто образует заливы по трещинам и неровностям в корунде, маркируя границу (рис. 3, *г*). Ранее В. В. Яковенко (2013) при изучении корунда из месторождения Його-Галч в США отмечала обрастание его тонкой шпинелевой каемкой, шириной около 4 мкм, которая повторяла контуры сапфира, образуя заливы по трещинам и неровностям.

Для детального исследования корунда и шпинели, поверхности их срастания, а также включений в них был использован комплекс современных методов изучения вещества.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сканирующая электронная микроскопия (SEM). Исследование состава образцов проводилось в Научном парке СПбГУ, РЦ «Геомодель» на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S3400N с энергодисперсионным спектрометром Oxford X Max-20. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 1.5 нА, экспозиция на точку 30 с. В качестве стандартов использовались аттестованные природные и синтетические материалы. Поверхность полированных образцов напылялась углеродом.

Электронная микроскопия. Детальное изучение характера границы минералов в агрегате и микроанализ присутствующих фаз проводились в РЦ «Микроскопии и микроанализа». Исследования выполнялись на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с аналитической приставкой — спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 для энергодисперсионного анализа (ЭДС). Прибор оснащен детекторами вторичных (SE) и обратнорассеянных (BSE) электронов, автоматизированным столиком и системой автоматической настройки. Использование приставок EDX, WDX и EBSD дает информацию об элементном составе и кристаллической структуре. Разрешение до 10 нм (ускоряющее напряжение 3 кВ, изображение во вторичных электронах).

Рентгенодифракционные методы исследования. Определение параметров структуры шпинели выполнено в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» методом рентгеноструктурного анализа на монокристальном дифрактометре Bruker Apex II, оснащенном плоским детектором отраженных рентгеновских лучей типа CCD.

Цветная катодолюминесценция. Катодолюминесцентные исследования корунда и шпинели проведены О. М. Жиличевой на рентгеновском микроанализаторе MS-46 французской фирмы «Cameca», оптическая система которого модернизирована и адаптирована под CCD-цифровую камеру высокого разрешения фирмы «Видеоскан» (Россия) модель 285/Ц/П-USB (SONYICX285AQ, цветная, ТЭ-охлаждаемая) в Лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН. Управляющее ПО «Videoscan Viewer». Преимущество этой катодолюминесцентной установки состоит в возможности использования двух волновых спектрометров для идентификации фаз и непосредственной визуализации цвета КЛ в точке падения электронного зонда.

Возбуждение люминесценции в образцах осуществлялось электронным пучком при облучении в вакууме при комнатной температуре. Регистрацию

ЦКЛ проводили в режиме растра 300 × 300 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 5 нА. Время экспозиции одного кадра в режиме сканирования составляло 60 с. В связи с конструктивным ограничением площади формирования изображения и стабильностью характеристик зонда регистрировали серию кадров с шагом 0.25 × 0.35 мкм.

Рамановская спектроскопия для изучения включений в корунде и шпинели проведена в РЦ «Геомодель» В. Н. Бочаровым на рамановском спектрометре Horiba LabRam HR800 при 50-кратном увеличении объектива. Регистрация спектров комбинационного рассеяния выполнена в спектральном диапазоне 4000—100 см$^{-1}$. Источником возбуждения служил аргоновый лазер 514.5 нм с мощностью 1—50 мВт. Калибровка прибора осуществлялась по Si-эталону (520.7 см$^{-1}$). Использовалась дифракционная решетка 1800 ш/мм, диаметр конфокального отверстия 300 мкм. Время накопления данных от 2 до 10 с с количеством повторов от 2 до 15. Мощность лазера изменялась в пределах 5—50 мВт. Обработка полученных спектров осуществлялась через программу Labspec, а также с использованием программы Origin. Расшифровка спектров производилась через электронную базу сайта RRUFF. Во время съемок участки и шпинели, и корунда довольно сложно поддавались обработке в связи с сильно излучаемой флуоресценцией, которая выражалась на получавшемся спектре в виде шумов, трудно подлежащих обработке. Для устранения этой проблемы съемка одного и того же включения проводилась неоднократно до тех пор, пока совмещение получившихся спектров не выдавало более или менее четкую линию.

Гомогенизация флюидных включений. Гомогенизация флюидных включений проводилась с помощью микроскопа Olympus BX53f, снабженного термокамерой Linkam THMS600. Измерения проводились при 50-кратном увеличении объектива в интервале температур 22.7—350 °С. Скорость нагрева 10 °С/мин. Погрешность измерений ±7 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Микрозондовый анализ корунда — сапфира и лейкосапфира — из конкреций (рис. 1, 3) показал, что независимо от окраски минерал обладает однообразием состава: в нем не обнаружены элементы-примеси. В отличие от корунда, в шпинели постоянно фиксируется железо, содержание которого в разных агрегатах варьирует от 0.1 до 1.5 мас. % (табл. 1), при этом вариаций содержания от центральной зоны конкреции к ее периферии в пределах одного агрегата не установлено.

Параметры кристаллической решетки шпинели, определенные в разных участках шпинелевого агрегата, мало между собой различаются (табл. 2). Выявлена тенденция увеличения параметра *a* шпинели при переходе от границы с корундом к периферии агрегата.

Цветная катодолюминесценция. Корунд-шпинелевый агрегат в вакууме при комнатной температуре подвергался воздействию электронным пучком, при этом четко обнаруживались все неровности границы между этими минералами, поскольку корунд проявляет люминесценцию огненно-рыжего цвета разной насыщенности, а шпинель практически не светится (рис. 4). Она имеет тусклое темно-зеленое, темно-коричневое либо темно-синее све-

Таблица 1

Средний состав шпинели из корунд-шпинелевых агрегатов

Average composition of the spinel from corundum-spinel aggregates

№ образца	Цвет шпинели	*n*	Содержание компонентов, мас. %		
			MgO	Al_2O_3	FeO
ММ-38а	Сиренево-серый	16	27.18 ± 0.13	71.40 ± 0.27	1.43 ± 0.16
ММ-33	Голубовато-серый	4	28.33 ± 0.09	71.50 ± 0.25	0.18 ± 0.01
ММ-5	Темно-серый	7	27.12 ± 0.14	71.88 ± 0.38	0.45 ± 0.02
ММ-38б	Желтовато-бурый	6	27.21 ± 0.5	71.87 ± 0.55	0.92 ± 0.05

Коэффициенты в кристаллохимической формуле

№ образца	Mg	Al	Fe^{2+}
ММ-38а	0.97	2	0.03
ММ-33	1	2	0
ММ-5	0.96	2.02	0.01
ММ-38б	0.96	2.01	0.02

Примечание. *n* — количество определений. Анализы выполнены Н. С. Власенко.

чение, что, по-видимому, обусловлено присутствием микропримеси железа, которое препятствует возбуждению минерала (Жиличева, 2010). По контакту между корундом и шпинелью иногда фиксировались минеральные фазы (рис. 4).

Метод цветной катодолюминесценции позволяет предположить, что нарастание шпинели происходило на неровную резорбированную поверхность кристалла корунда.

Детальное исследование фаз на границе между корундом и шпинелью было выполнено на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N. Для изучаемой шпинели характерны многочисленные включения графита в виде чешуек, табличек, часто ориентированных перпендикулярно плоскости поли-

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки шпинели

Unit cell parameters of spinel

Образец	Параметры, Å	Al*	Mg*	R-фактор, %
Обр. 1 — шпинель на границе с корундом	a = 8.0818(5) V = 527.87(6)	1	1	1.25
Обр. 2 — центральная часть шпинелевого агрегата	a = 8.0825(3) V = 528.00(3)	1	1	2.07
Обр. 3 — внешняя зона шпинелевого агрегата	a = 8.0892(3) V = 529.32(3)	1	1	1.45

Примечание. Определение параметров структуры шпинели выполнено А. А. Золотарёвым мл.; * — заселенности позиции Al и Mg равны единицам во всех образцах; R-фактор — параметр уточнения.

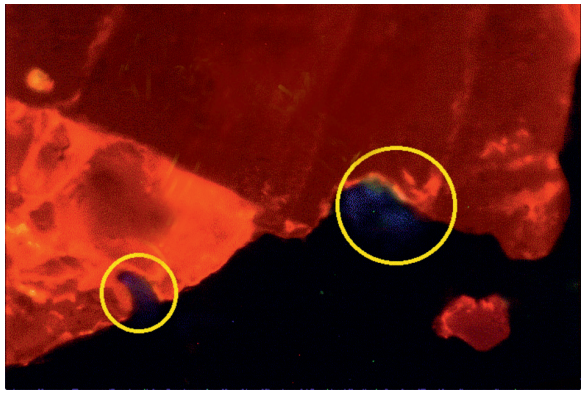

Рис. 4. Цветная катодолюминесценция корунда и шпинели после воздействия на образец пучком электронов: возбужденный корунд ярко-красного цвета; черное поле — шпинель. Желтыми кружками обведены минеральные фазы между корундом и шпинелью. Ширина поля изображения — 300 мкм.

Fig. 4. Color cathodoluminescence of corundum and spinel after exposure to the sample with an electron beam: excited corundum of bright red color; black field is spinel. Yellow circles outlines the mineral phases between corundum and spinel. Image field width — is equal 300 microns.

рованной пластины и поэтому имеющих форму «палочек» (рис. 5). Такие «палочки» также часто маркируют границу между шпинелью и корундом. Кроме этого, на границе между этими минералами присутствуют фазы, которые не удалось идентифицировать.

Следует отметить, что при исследовании агрегатов методом сканирующей электронной микроскопии фиксировалось постоянное присутствие кремния в шпинели вдоль всей линии сканирования и повышенное его количество на границе между минералами.

Изучение включений. Микроскопическое изучение корунда позволило установить в нем многочисленные минеральные и флюидные включения.

Минеральные сингенетические включения характеризуют, как правило, парагенетическую ассоциацию изучаемого минерала и представлены кри-

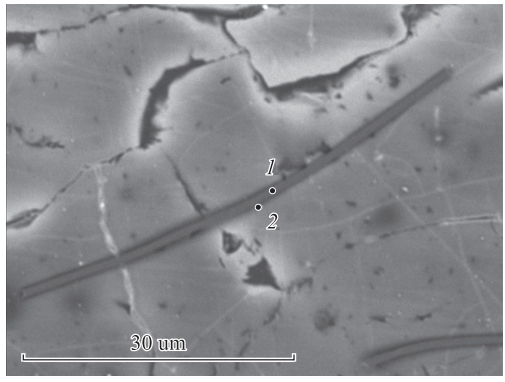

Рис. 5. Графитовая табличка (*1*), выходящая на поверхность шпинели (*2*) и ориентированная перпендикулярно плоскости полированной пластины.

Fig. 5. Graphite plate (*1*) facing the surface of the spinel (*2*) and oriented perpendicular to the plane of the polished plate.

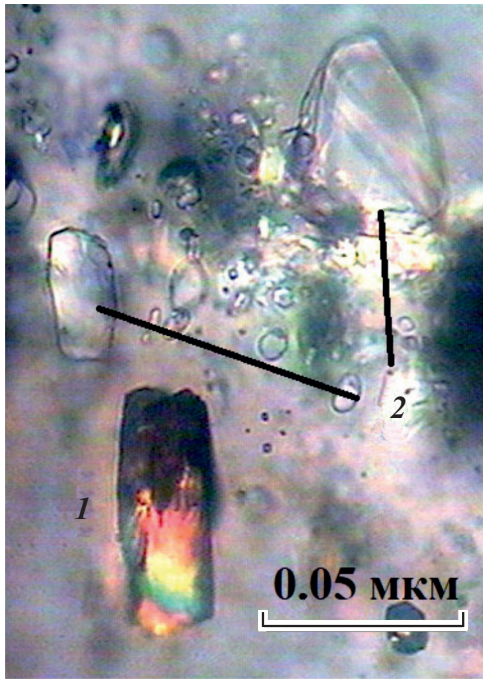

Рис. 6. Минеральные включения в корунде: магнезит (*1*) и кальцит (*2*).

Fig. 6. Mineral inclusions in corundum: magnesite (*1*) and calcite (*2*).

сталликами минералов (рис. 6). Состав включений в корунде и шпинели определялся с помощью рамановской спектроскопии. Список установленных минеральных включений приведен в табл. 3. Такие минералы, как манасеит, доусонит и иелемит, в корунде на месторождении Турейн-Таунг выявлены впервые.

Таблица 3

Список минеральных включений, установленных в корунде и шпинели

List of mineral inclusions revealed in corundum and spinel

Минеральное включение	Формула	Минеральное включение	Формула
В корунде		Кальцит	$CaCO_3$
Пирит	Fe 0.881 S2	*Доусонит	$NaAl(CO_3)(OH)_2$
Алюмогётит	(Fe, Al) OOH	Нефелин	$Na\{AlSiO_4\}$
Бадделеит	ZrO_2	Бёмит	AlO(OH)
Апатит	$Ca_5(PO_4)_3$ (OH)	*Иелемит	$Ca_4Al_6(SO_4)O_{12}$
Рутил	TiO_2	Циркон	$Zr[SiO_4]$
*Манасеит (гидротальки́т)	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}$ $4H_2O$	В шпинели	
Ангидрит	$CaSO_4$	Магнезит	$MgCO_3$
Касситерит	SnO_2	Графит	C

Примечание. * — минералы, установленные на месторождении впервые.

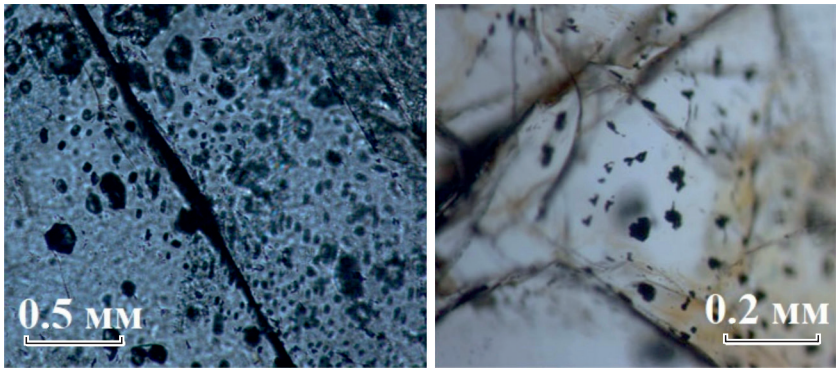

Рис. 7. Многочисленные включения графита в шпинели вблизи границы с корундом (в проходящем свете).

Fig. 7. Numerous inclusions of graphite in spinel near the border with corundum (in transmitted light).

В отличие от корунда шпинель содержит единичные кристаллики магнезита и многочисленные таблички графита, отчего она кажется очень темной (рис. 7). Флюидные включения в шпинели нами не установлены.

Флюидные включения в корунде представлены в основном жидко-газовыми углекислотно-водными включениями с большим содержанием жидкой углекислоты. Газовая фаза включений по данным рамановской спектроскопии представляет собой смесь CO_2 и H_2S (рис. 8).

Для оценки температуры образования был применен метод гомогенизации. Однако в ходе экспериментов полной гомогенизации включений получить не удалось, поскольку они взрывались до того, как газовая фаза заполнила всю вакуоль: гомогенизация проходила по второму типу в газовую фазу, что характерно для жидко-газовых включений (Ермаков, Долгов, 1979). Была установлена лишь температура частичной гомогенизации, равная в среднем 29 °C (гомогенизация жидкой углекислоты). Плотность ее соответствует 0.653 г/см^3 по таблице Амага (Пизнюр, 1986).

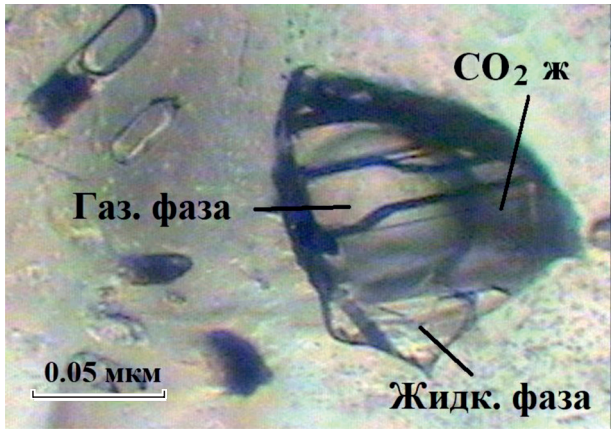

Рис. 8. Первичные жидко-газовые включения в корунде.

Fig. 8. Primary liquid-gas inclusions in corundum.

Таблица 4

Равновесия в системе Al—Mg—O—CO_2—H_2S—C

Equilibria in the system Al—Mg—O—CO_2—H_2S—C

Фазы и компоненты	Уравнения реакций
Cor—Sp	$Al_2O_3 + H_2O + Mg^{2+} = MgAl_2O_4 + 2H^+$
Calc—Anhd	$CaCO_3 + H_2S + 4H_2O = CaSO_4 + H_2CO_3 + 8H^+ + 8e$
C—CO_2	$C + 2H_2O = CO_2 + 4H^+ + 4e$
Yel—Cor—HSO_4^-	$3Al_2O_3 + 4Ca^{2+} + HSO_4^- + 3H_2O = Ca_4Al_6(SO_4)O_{12} + 7H^+$
Yel—Cor	$3Al_2O_3 + 4Ca^{2+} + H_2S + 7H_2O = Ca_4Al_6(SO_4)O_{12} + 16H^+ + 8e$
Sp—Yel	$3MgAl_2O_4 + 4Ca^{2+} + H_2S + 4H_2O = Ca_4Al_6(SO_4)O_{12} + 10H^+ + 3Mg^{2+} + 8e$
HSO_4^-	$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$
HS—SO_4^{2-}	$HS^- + 4H_2O = SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e$
H_2S—HS^-	$H_2S = HS^- + H^+$

Примечание. Cor — корунд, Sp — шпинель, Calc — кальцит, Anhd — ангидрит, C — графит, Yel — иелемит.

Условия образования срастаний корунда и шпинели. Все вышесказанное позволило предположить, что образованию шпинели предшествовало воздействие раствора на поверхность корунда. Этот процесс можно представить как результат реакции $Al_2O_3 + H_2O + Mg^{2+} = MgAl_2O_4 + 2H^+$.

Как установлено с помощью рамановской спектроскопии, в корунде во включениях присутствовали углекислый газ и сероводород, а в виде минеральных включений выявлены карбонаты, ангидрит и иелемит. По-видимому, температура формирования корунда, как это показано для ассоциации корунд + кальцит + CO_2, заключена в интервале 500—550 °C (Дюфур и др., 2007), а образование шпинели происходило при более низкой температуре.

Реакции, определяющие равновесные соотношения перечисленных минералов, приведены в табл. 4.

В шпинели отмечены многочисленные пластинки графита, но включения с CO_2 отсутствуют, следовательно, поле устойчивости шпинели, содержащей эти графитовые включения, должно быть ограничено линией равновесия графит—CO_2, положение которой определяется на основе расчета уравнения реакции: $C + 2H_2O = CO_2 + 4H^+ + 4e$.

Оценка параметров образования шпинели была произведена на основе известных методов химической термодинамики (Гаррелс, Крайст, 1968; Булах, Кривовичев, 1985). Термодинамические константы компонентов гидротермальных растворов, использованные при расчетах изобарных потенциалов химических реакций (табл. 4), взяты из справочников (Наумов и др., 1971).

Анализ минеральных равновесий, выполненный с помощью оригинальной программы, написанной в Visual Basic for Application для температур 400 °C и давления 1 кбар при различных активностях ионов магния, кальция, серосодержащих компонентов (в интервале 10^{-1}—10^{-5}), а также фугитивности CO_2 (10^{-3}—10^{-5}), позволил выявить оптимальные активности и фугитивности перечисленных компонентов.

На рис. 9 представлена диаграмма полей устойчивости корунда и шпинели с учетом обнаруженных в них включений. Линия равновесия корунд—шпинель при активностях ионов магния и кальция, равных соответственно

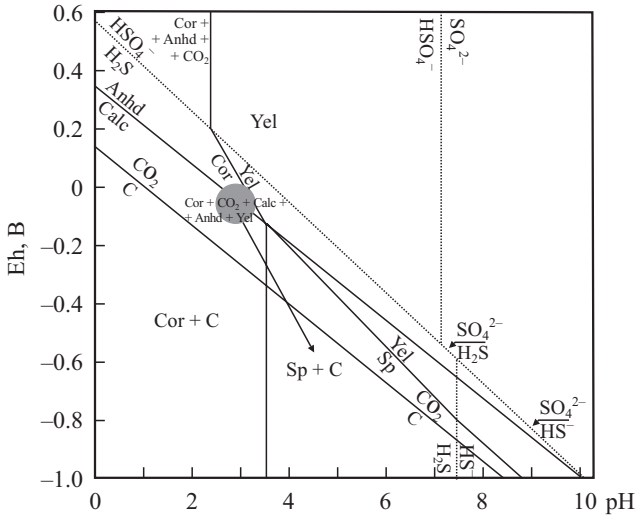

Рис. 9. Соотношение полей устойчивости шпинели, графита, корунда, иелемита, кальцита и ангидрита при температуре 400 °C и активностях компонентов: $a_{Mg^{2+}} = 10^{-5}$, $a_{Ca^{2+}} = 10^{-1}$, $f_{CO_2} = 10^{-4}$. Условные обозначения приведены в табл. 4.

Fig. 9. Stability fields of spinel, graphite, corundum, ye'elimite, calcite and andhydrite at a temperature of 400 °C and component activities: $a_{Mg^{2+}} = 10^{-5}$, $a_{Ca^{2+}} = 10^{-1}$, $f_{CO_2} = 10^{-4}$. The legend is given in table 4.

$a_{Mg} = 10^{-5}$, $a_{Ca} = 10^{-1}$, и фугитивности CO_2 10^{-4} проходит через pH = 3.5. Корунд устойчив в более кислой среде, шпинель — в менее кислой, при pH > 3.5. Как было сказано ранее, шпинель содержит в качестве включений большое количество пластинок графита, а эта ассоциация (шпинель + графит) устойчива в восстановительных условиях: Eh ≤ –0.3 В. Совместное сосуществование иелемита, ангидрита, кальцита с корундом, содержащим включения углекислоты, возможно в окислительных условиях (Eh > –0.1 В).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение срастаний корунда и шпинели с помощью различных методов показало, что граница между ними неровная, извилистая. При этом было отмечено заполнение шпинелью приграничных трещин в корунде. Особенно отчетливо это проявилось при цветной катодолюминесценции, в результате которой корунд интенсивно светился в отличие от практически не люминесцирующей шпинели. При этом катодолюминесценция позволила предположить, что на некоторых участках границы шпинель частично замещает корунд в виде темных, либо синих размытых пятен. Такие пятна синего цвета характерны для люминесценции соединений Al_2O_3 + MgO (Susumu et al., 2017).

Кроме того, на контакте минералов присутствуют микроскопические твердые фазы, зафиксировано появление графитовых табличек, сгруппированных вдоль границы и иногда выходящие на поверхность шпинели.

Все это позволяет предполагать частичное замещение, либо предварительную резорбцию корунда перед нарастанием на него шпинели, что, в свою очередь, говорит о неустойчивости его при воздействии более поздних минералообразующих растворов. Как уже было сказано, к такому же выводу при-

шла и В. В. Яковенко (2013), изучавшая сапфир на месторождении Його-Галч в США и установившая тонкую кайму шпинели, повторяющую контуры сапфира и образующую в нем заливы по трещинам.

Обрастание корунда шпинелью можно рассматривать как образование псевдоморфозы шпинели по корунду (Краснова, Петров, 1997). Как показано этими исследователями, для срастаний такого типа, корунд является протокристаллом, который обрастает параллельно-шестоватым агрегатом шпинели, образуя шаровидный агрегат — конкрецию (рис. 1). По терминологии А. Э. Гликина и М. Ю. Синай (1991) такие агрегаты являются контурными псевдоморфозами или периморфозами. Они формируются в системах с всаливанием при снижении температуры. В этом случае в более высоко температурном растворе начинает происходить растворение кристалла. При снижении температуры раствора происходит отложение по периферии кристалла нового протокристалла, после чего продвижение фронта замещения внутрь псевдоморфозы прекращается и начинается растворение протокристалла. При формировании периморфоз рост индивидов направлен от поверхности протокристалла наружу — в сторону окружающего раствора, как у обычных псевдоморфоз.

Изучение включений с помощью рамановского спектрометра показало, что в корунде присутствуют как минеральные, так и флюидные включения, в то время как в шпинели отмечены только минеральные. Флюидные включения в корунде представлены углекислотно-водными с большим содержанием жидкой углекислоты, а в газовой фазе, по данным рамановской спектроскопии, установлена смесь CO_2 и H_2S.

Минеральные включения в нем определены как: доусонит, манасеит, кальцит, иелимит, ангидрит, бадделеит, циркон, пирит и др.

В шпинели установлены многочисленные пластинки графита, расположенные по всему агрегату шпинели.

Изучение включений позволило представить процесс замещения корунда (содержащего CO_2 и ассоциирующего с карбонатами и сульфатами) ассоциацией шпинель + графит как результат следующей реакции: $Al_2O_3 + H_2O + Mg^{2+} = MgAl_2O_4 + 2H^+$.

Анализ минеральных равновесий для 400 °C показал, что линия равновесия между корундом и шпинелью соответствует pH = 3.5. При этом корунд устойчив в более кислой, а шпинель — в более щелочной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье приведены результаты исследований срастаний корунда и шпинели из месторождения Турейн-Таунг (Мьянма), не изученных до настоящего времени, хотя присутствие конкреций в ийолит-уртитовой дайке на контакте с диопсидсодержащими мраморами ранее было отмечено (Themelis, 2008). В этих конкрециях корунд представлен синим сапфиром, либо белым лейкосапфиром. Он образует ядро, а разноокрашенная шпинель обрастает его в виде шестоватых агрегатов. Корунд содержит в качестве минеральных включений кальцит, ангидрит, иелемит, бадделеит и др. Включения в шпинели представлены преимущественно графитом. В корунде выявлены флюидные включения с большим содержанием жидкой CO_2, а газовая фаза в них представляет собой смесь CO_2 и H_2S.

Детальное изучение корунд-шпинелевых конкреций, изучение поверхности корунда в них позволило отнести их к контурным псевдоморфозам или периморфозам, которые формируются путем осаждения нового минерала по периферии растворяемого кристалла при остывании растворов (Гликин, Синай, 1991; Краснова, Петров, 1997).

Анализ минеральных равновесий для 400 °C позволил сделать вывод: ассоциация шпинель + графит устойчива в восстановительных условиях Eh ≤ –0.3 В и в менее кислой среде по сравнению с корундом, содержащим включения иелемита, ангидрита, кальцита и углекислоту. Для него характерны более кислая среда минералообразования (pH ≤ 3.5) и более окислительные условия (Eh > –0.1 В) при активностях магния и кальция, равных соответственно 10^{-5} и 10^{-1}, и фугитивности углекислого газа 10^{-4}. Следовательно, можно предположить, что замещение корунда, содержащего включения CO_2 (а также кальцит, иелемит, ангидрит), шпинелью с многочисленными пластинками графита происходит при повышении pH раствора и понижении окислительно-восстановительного потенциала.

Авторы выражают искреннюю благодарность П. Б. Соколову за предоставленный каменный материал из месторождения Турейн-Таунг (Мьянма), а также С. Ю. Янсон, А. А. Золотарёву мл., Н. С. Власенко, М. В. Никитиной за помощь при выполнении этой работы.

Список литературы

Булах А. Г., *Кривовичев В. Г.* Расчет минеральных равновесий. М.: Недра, **1985**. 318 с.

Гаррелс Р. М., *Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, **1968**. 367 с.

Гликин А. Э., *Синай М. Ю.* Морфолого-генетическая классификация продуктов замещения кристаллов // ЗВМО. **1991**. № 1. С. 3—17.

Дюфур М. С., *Кольцов А. Б.*, *Золотарев А. А.*, *Кузнецов А. Б.* Корундсодержащие метасоматиты Центрального Памира // Петрология. **2007**. Т. 15. № 2. С. 1—18.

Ермаков Н. П., *Долгов Ю. А.* Термобарогеохимия. М.: Недра, **1979**. 271 с.

Жиличева О. М. Люминесцентные свойства минералов по данным импульсной катодолюминесценции. Автореф. дис.... геол.-минерал. наук. М., **2010.** 25 с.

Краснова Н. И., *Петров Т. Г.* Генезис минеральных индивидов и агрегатов. Санкт-Петербург: Невский курьер, **1997**. 228 с.

Наумов Г. Б., *Рыженко Б. Н.*, *Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин М.: Атомиздат, **1971**. 238 с.

Пизнюр А. В. Основы термобарогеохимии. Львов: Изд-во Львов. ун-та, **1986**. 199 с.

Яковенко В. В. Изотопно-геохимическая систематика корундов и их генезис. Владивосток: ДВО РАН, **2013**. 22 с.

References

American Museum of Natural History / Ruby Land: The Gems and Geology of Myanmar's Mogok Stone Tract. — AMNH, **2014**. https://www.amnh.org/explore/news-blogs/from-the-field-posts/ruby-land-a-museum-expedition-to-mogok, free.

Bulakh A. G., *Krivovichev V. G.* Calculation of mineral equilibria. Moscow: Nedra, **1985**. 318 p. (*in Russian*).

Dufur M. S., *Koltsov A. B.*, *Zolotarev A. A.*, *Kuznetsov A. B.* Corundum-bearing metasomatic rocks in the Central Pamirs. *Petrology*. **2007**. Vol. 15. N 2. P. 151—177.

Ermakov N. P., *Dolgov Yu. A.* Thermobarogeochemistry. Moscow: Nedra, **1979**. 271 p. (*in Russian*).

Garrels R. M., *Christ C. L.* Solutions, minerals, and equilibria. New York: Harper and Row, **1965**. 450 p.

Glikin A. E., *Sinai M. U.* Morphological and genetic classification of crystal substitution products. *Zapiski RMO* (*Proc. Russian Miner. Soc.*). **1991**. N 1. P. 3—17 (*in Russian*).

Krasnova N. I., *Petrov T. G.* Genesis of mineral individuals and aggregates. Saint Petersburg: Nevsky Courier, **1997.** 228 p. (*in Russian*).

Mitchell A. Geological Belts, Plate Boundaries, and Mineral Deposits in Myanmar. Amsterdam: Elsevier, **2017**. 524 p.

Naumov G. B., *Ryzhenko B. N.*, *Khodakovskii I. L.* A handbook of thermodynamic quantities. Moscow: Atomizdat, **1971**. 238 p. (*in Russian*).

Piznjur A. V. Basics of thermobarogeochemistry. Lviv: Lviv University, **1986**. 199 p. (*in Russian*).

Imashuku S., *Ono K.*, *Shishido R.*, *Suzuki S.*, *Wagatsuma K.* Cathodoluminescence analysis for rapid identification of alumina and $MgAl_2O_4$ spinel inclusions in steels. *Mater. Charact.*, **2017**. Vol. 131. P. 210—216.

Themelis T. Gems and Mines of Mogok. Bangkok: Private Ed. T. Themelis, **2008**. 352 p.

Yakovenko V. V. Isotope-geochemical systematics of corundums and their genesis. Vladivostok: FEB RAS, **2013.** 22 p. (*in Russian*).

Zhilicheva O. M. Luminescent properties of minerals from pulsed cathodoluminescence data. PhD diss. syn. Moscow, **2010**. 25 p. (*in Russian*).

Поступила в редакцию
5 июля 2018 г.