

МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНОЙ ШПИНЕЛИ В МРАМОРАХ РАЙОНА ЛУК ЙЕН (ВЬЕТНАМ): МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ С УЧАСТИЕМ КОРУНДА И ШПИНЕЛИ

© 2024 г. почетный член В. Г. Кривовичев¹ *, К. А. Кукса¹,
д. чл. П. Б. Соколов², С. Е. Гутыряк¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²ООО “СОКОЛОВ”,

ул. Гатчинская, 11, лит. А, пом. 7Н, Санкт-Петербург, 197136 Россия

*e-mail: v.krivovichev@spbu.ru

Поступила в редакцию: 11.09.2023 г.

После доработки: 30.10.2023 г.

Принята к публикации: 27.12.2023 г.

Проведен термодинамический анализ модельных систем $\text{Na}-\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Al}-\text{Si}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Si}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ для определения условия образования шпинели и корунда в доломитсодержащих мраморах. Рассмотрены минеральные равновесия с участием доломита, кальцита, шпинели, корунда, паргасита, гидроксилкиногумита и диаспора. Построена диаграмма мультисистемы в координатах $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$, анализ которой показал существенное влияние химических потенциалов воды и углекислоты в минералообразующей среде на устойчивость корунда и шпинели в мраморах. Рассмотрены условия образования шпинели при метаморфизме протолита, состоящего из обогащенных магнием карбонатных отложений с линзами минералов эвапоритов и примесью терригенного материала (смектитами, гидроксидами алюминия и др.). Определены условия замещения шпинели корундом в процессе ретроградного метаморфизма в зависимости от мольной доли CO_2 во флюиде и температуры при давлении 5 кбар.

Ключевые слова: шпинель, корунд, месторождения шпинели в мраморах, эвапориты, анализ минеральных парагенезисов, Лук Йен, Вьетнам

DOI: 10.31857/S0869605524010034, **EDN:** GZDEEJ

1. ВВЕДЕНИЕ

Месторождение Лук Йен в провинции Йен Бай Северного Вьетнама было открыто в середине 70-х годов прошлого века (Huong et al., 2012). Кальцит-доломитовые и известково-силикатные мраморы месторождения в течение двух последних десятилетий являются объектом исследования петрологов (Garnier et al., 2005, 2006, 2008; Giuliani et al., 2003, 2014, 2017, 2020). Столь пристальный интерес к этим породам обусловлен не только присутствием в них крупных кристаллов рубина, но и разноокрашенной благородной шпинели ювелирного качества, в том числе и уникальной синей “кобальтовой” шпинели (Senoble, 2010; Chauvire et al., 2015; Sokolov et al., 2019).

Большинство работ было посвящено определению особенностей химического состава шпинели этих месторождений (Peretti, Günther, 2003; Sutthirat et al., 2008; Malsy, Klemm, 2010; Huong et al., 2018; Long et al., 2018) для выявления типохимических признаков, позволяющих отличить ее от аналогичных шпинелей, поступающих на ювелирный рынок из других месторождений. Ряд исследований касался также природы окраски шпинели (Häger et al., 2013; Chauvire et al., 2015; D'Ippolito et al., 2015), оценки возраста вмещающих мраморов (Garnier et al., 2005), а также минералогии, геохимии и вопросов генезиса шпинели и рубина месторождения Лук Йен (Garnier et al., 2002, 2008; Giuliani et al., 2003, 2014, 2017; Кукса и др., 2019; Fallick et al., 2019; Кривовичев и др., 2022; Krivovichev et al., 2022, 2023).

Согласно имеющимся оценкам исходные карбонатные породы месторождения, обогащенные терригенным глинистым и органическим веществом, были метаморфизованы при температуре ~620–670 °C и давлении 2.6–3.3 кбар (см. обзор в работе Garnier et al., 2008), что привело к образованию рубинсодержащих парагенезисов на регрессивном этапе метаморфизма, в том числе за счет разложения и замещения образовавшейся ранее шпинели.

Целью настоящей статьи является анализ некоторых минеральных равновесий с участием шпинели и корунда, установленных при изучении минеральных ассоциаций месторождения Лук Йен. В качестве конкретной геологической основы использованы наблюдения особенностей минерального состава в месторождениях шпинели и корунда в мраморах не только района Лук Йен (Вьетнам), но и других аналогичных месторождений Урала и Центральной Азии. Так, согласно многочисленным наблюдениям взаимоотношений минералов в мраморах было установлено (Kissin, 1994; Garnier et al., 2008; Giuliani et al., 2014; Кисин и др., 2016; и др.), что в подавляющем большинстве случаев образование корунда в этих образованиях происходит в результате замещения шпинели при регрессивном метаморфизме. Однако открытым остается вопрос о времени и механизме формирования первичной шпинели, т.е. той шпинели, которая образовалась при прогрессивном метаморфизме и которая затем замещалась корундом при понижении температуры и давления.

2. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛУК ЙЕН

В геологическом строении Северного Вьетнама принимают участие метаморфические породы, образование которых связано с коллизией Индийской и Евразийской плит в кайнозой (Chauvire et al., 2015). Территория провинции Йен Бай, в пределах которой находится месторождение Лук Йен, сформирована двумя крупными геологическими структурами – зоной Ло Гам на северо-востоке и хребтом Дэй Нуи Кон Вой на юго-западе, которые разделены разломом Рэд Ривер (Huong et al., 2018). Зона Ло Гам в северной части сложена, главным образом, слюдяными сланцами, гнейсами и мигматитами позднепротерозойского-раннекембрийского возраста, чередующимися с прослоями кварцитов и мраморов (Garnier et al., 2002). В южной части зоны развиты преимущественно блочные кальцит-доломитовые мраморы с флогопитом, клиногумитом, корундом и шпинелью (Long et al., 2004; Long, Giuliani, 2013). Местами мраморы интенсивно дислоцированы и прорваны разнообразными интрузивными породами; на контакте интрузивных тел с мраморами отмечаются диопсид-гранатовые известковые скарны (Кукса и др., 2019).

Разноокрашенная благородная шпинель встречается в мелко-среднезернистых кальцит-доломитовых мраморах с симплектитовой структурой. В качестве второстепенных минералов с шпинелью ассоциируют форстерит, амфибол ряда тремолит – паргасит, клиногумит и гидроксилклиногумит (реже хондродит-норбергит), графит, пирит и пирротин. В то же время разновидности корунда (как рубин, так и лейкосапфир) содержатся преимущественно в кальцитовых мраморах совместно с паргаситом,

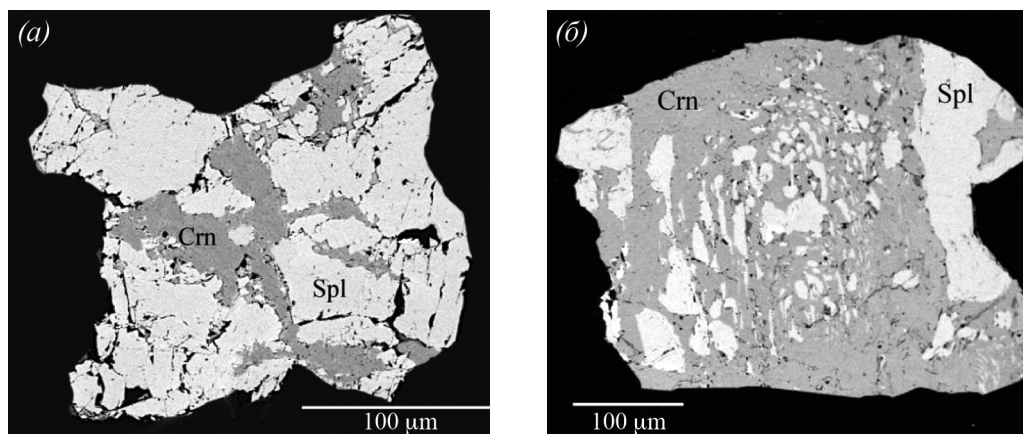


Рис. 1. Замещение шпинели (Spl) корундом (Crn) по краям и трещинкам индивидов (а, обр. V-9-1е), часто с реликтами шпинели в новообразованном корунде (б, обр. V9-2б). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Fig. 1. Corundum replacing spinel along edges and cracks of grains (а, sample V-9-1е), often with spinel relics in newly formed corundum (б, sample V9-2б). Back-scattered electron images.

флогопитом, анортитом, турмалином, маргаритом, пиритом, рутилом и графитом. Рубин, как правило, образует хорошо оформленные кристаллы или скопления кристаллов ярко-красного цвета, тогда как для неокрашенного корунда характерны бесформенные выделения, землистые массы и структуры замещения и нарастания на зерна шпинели. Корунд возникал здесь как реакционный минерал, сначала замещая индивиды шпинели с краев и по тонким трещинам (рис. 1, а), а на конечной стадии образуя практически полные псевдоморфозы по шпинели (рис. 1, б).

3. МЕТОДЫ

3.1. Физико-химический анализ парагенезисов. Для оценки основных параметров минералообразующей среды, определяющих условия образования шпинели и корунда в доломитсодержащих мраморах, был проведен анализ природных парагенезисов с целью выявления зависимости минерального состава пород от физико-химических условий их формирования (Коржинский, 1957; Жариков, 2005; Spear, 1995; Bucher, Rodney, 2011).

В качестве модельных были выбраны две системы: (1) $\text{Na}-\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Al}-\text{Si}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ и (2) $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Si}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$.

В рамках первой системы охарактеризованы продукты метаморфических преобразований наиболее распространенных пород исходного субстрата (карбонатных осадков с линзами эвапоритов и примесью терригенного материала). Основными минералами, которые формируют наиболее распространенные ассоциации в мраморах месторождения Лук Йен, являются доломит, кальцит, паргасит, форстерит, шпинель, корунд и минералы группы гумита.

Вторая система рассмотрена с целью выяснения условий образования и замещения шпинели корундом на прогрессивном и регрессивном этапах метаморфизма соответственно. Эта система включает (при избытке кальцита) четыре минерала (шпинель, корунд, доломит и диаспор). Диаспор установлен в виде реликтов в индивидах шпинели и корунда и, по мнению многих исследователей, является одним из возможных источников алюминия в протолите.

Анализ модельных систем основывался на фундаментальных принципах Д.С. Коржинского (1957, 1973): наличии мозаичного или локального равновесия между минералами и дифференциальной подвижности компонентов. Этот подход был успешно использован для моделирования процессов минералообразования при формировании метаморфических и метасоматических пород.

2.2. *Расчет минеральных равновесий.* Определенные сведения об условиях протекания химических реакций были получены путем анализа минеральных равновесий с использованием термодинамических данных. При оценке равновесных температур и мольных долей CO_2 (X_{CO_2}) при постоянном давлении использовались алгоритмы расчетов и термодинамические константы минералов, H_2O и CO_2 , приведенные в опубликованных работах (Булах, Кривовичев, 1985; Булах и др., 1995; Доливо-Добровольский, Гульбин, 2002).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

При построении качественной диаграммы (μ_{CO_2} – $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$) системы Na–Ca–Mg–Al–Si– CO_2 – H_2O предполагалось, что паргасит месторождения Лук Йен определяет основные особенности химического состава амфибола в богатых алюминием участках мрамора. Он был найден здесь в ассоциации с доломитом, шпинелью, форстеритом, корундом и гидроксилклиногумитом. Образование паргасита обусловлено присутствием в протолите эвапоритов (Спиридонов, 2000; Garnier et al., 2008; Giuliani et al, 2018; Кривовичев и др., 2022), которые являются наиболее вероятным источником натрия. В связи с этим натрий, входящий в состав паргасита, отнесен нами к обособленным компонентам. Оксид титана, который входит в состав ильменита, титанита и рутила, также можно рассматривать как обособленный компонент. Объединяя феррические компоненты (FeO и MgO), получаем три инертных компонента: (Mg,Fe)O, Al_2O_3 и SiO_2 , которые определяют минеральный состав пород. Оксид кальция является избыточным компонентом, поскольку кальцит присутствует во всех парагенезисах.

Таким образом, число минералов (фаз) в модельной системе равно шести (гидроксилклиногумит, паргасит, форстерит, доломит, шпинель и корунд), количество инертных компонентов – трем, два компонента (CO_2 и H_2O), вызывающие преобразования исходных пород, являются вполне подвижными. Температуру и давление принимаем за постоянные внешние факторы равновесия. Графически минеральные равновесия в такой системе можно изобразить для условия $P = P_{\text{фл}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}$. Поэтому мы подробно анализируем поведение моновариантных равновесных линий реакций на диаграмме в координатах двух вполне подвижных компонентов (μ_{CO_2} , $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$).

Расчет уравнений химических реакций (табл. 2), определяющих положение линий моновариантного равновесия, производился для теоретических (нормативных) составов минералов (табл. 1), химизм которых наиболее близок к их природным аналогам. Построенная диаграмма полностью представлена на рис. 2. Следует отметить, что три реакции – 7, 9 и 12 (табл. 2) – на диаграмме отсутствуют, поскольку неинвариантные точки [Hchu], [Crn] и [Fo] являются метастабильными.

Образование гидроксилклиногумита в системе Na–Ca–Mg–Al–Si– CO_2 – H_2O контролируется тремя реакциями (5, 4 и 14, синяя сплошная линия на рис. 2), в результате которых он полностью разрушается при уменьшении химического потенциала H_2O ($\mu_{\text{H}_2\text{O}}$).

Моновариантные сингулярные равновесия реакций 2 и 3 (табл. 1) контролируются только химическим потенциалом CO_2 во флюиде. При увеличении μ_{CO_2} (и X_{CO_2}) шпинель заменяется ассоциацией корунд + доломит в соответствии с реакциями 2 и 3 (красная линия на рис. 2). Эта моновариантная линия делит диаграмму на две

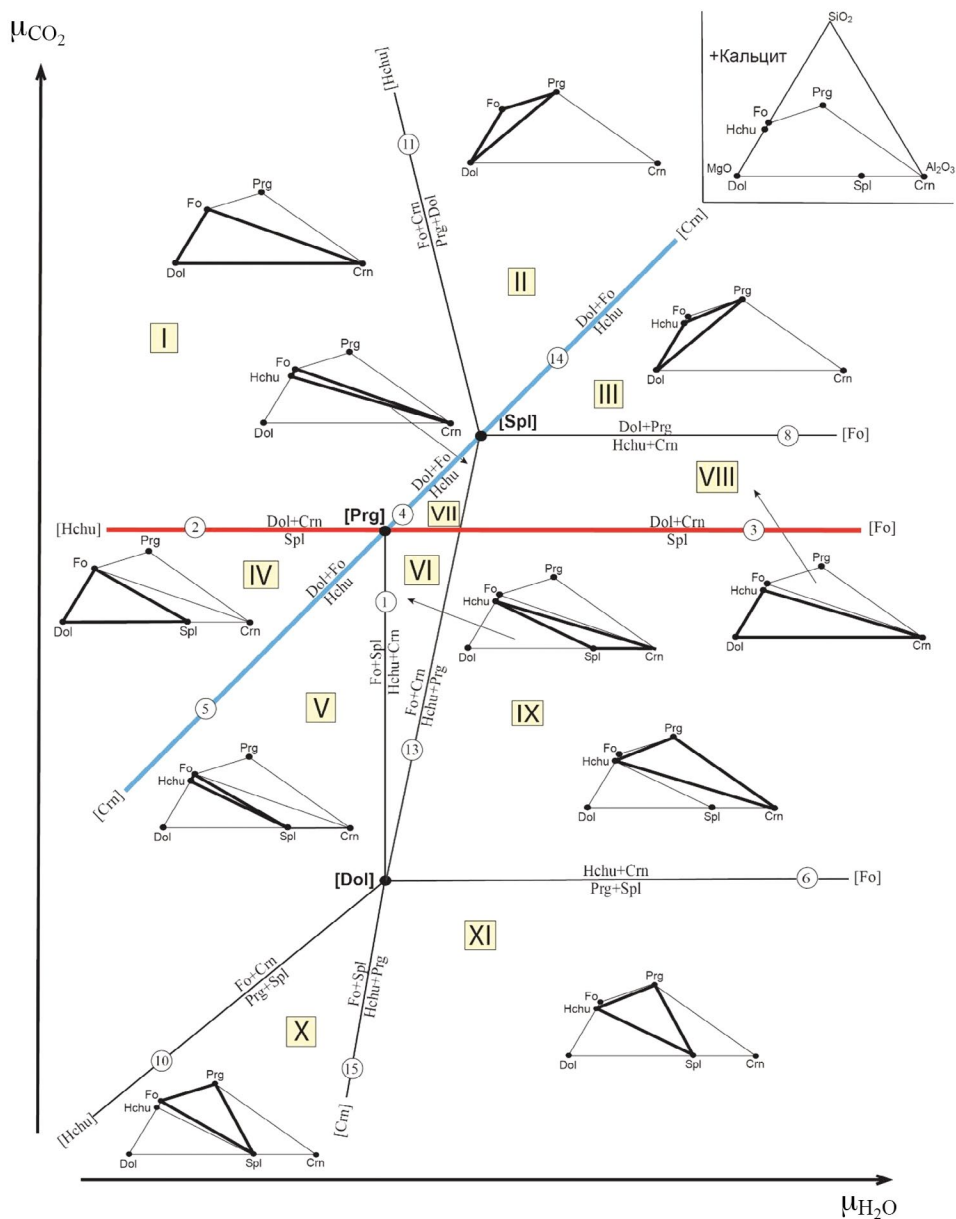


Рис. 2. Диаграмма $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ для минеральных парагенезисов гидроксилклинохумита в системе $\text{Na}-\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Al}-\text{Si}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. I, ..., XI – стабильные дивариантные поля; цифры в кружочках – номера реакций в табл. 2. Жирными линиями в треугольниках выделены характерные парагенезисы, которые устойчивы только в этой области диаграммы, что определяется линиями моновариантных равновесий, ограничивающих каждое поле.

Fig. 2. Qualitative $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ diagram for mineral parageneses of hydroxylclinohumite in the system $\text{Na}-\text{Mg}-\text{Al}-\text{Si}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. I, ..., XI are stable divariant fields; the numbers in circles indicate the reaction numbers in Table 2. Bold lines in triangles highlight characteristic parageneses that are stable only in this field of the diagram, which follows from the equations of univariant reactions that limit each field.

Таблица 1. Теоретические составы минералов, использованные при расчете уравнений химических реакций, приведенных в табл. 2 и 3

Table 1. Crystallochemical formulas of minerals (end members of solid-solutions) used for calculating chemical reaction equations given in Tables 2 and 3

Минерал	Символ	Формула
Гидроксилкиногумит	Hchu	$Mg_9(SiO_4)_4(OH)_2$
Паргасит	Prg	$NaCa_2(Mg_4Al)_{25}(Al_2Si_6O_{22})(OH)_2$
Форстерит	Fo	Mg_2SiO_4
Доломит	Dol	$CaMg(CO_3)_2$
Шпинель	Spl	$MgAl_2O_4$
Корунд	Crn	Al_2O_3
Диаспор	Dsp	$Al(OH)_3$

Таблица 2. Уравнения химических реакций, протекающих на линиях моновариантных равновесий в системе Na–Ca–Mg–Al–Si–H₂O–CO₂

Table 2. Equations of chemical reactions occurring on lines of univariant equilibria in the system Na–Ca–Mg–Al–Si–H₂O–CO₂

№	Обозначение	Реакция
1	[PrgDol]	$4Fo + Spl + H_2O = Hchu + Crn$
2	[PrgHchu]	$Dol + Crn = Spl + (Cal) + CO_2$
3	[PrgFo]	$Dol + Crn = Spl + (Cal) + CO_2$
4	[PrgSpl]	$Dol + 4Fo + H_2O = Hchu + (Cal) + CO_2$
5	[PrgCrn]	$Dol + 4Fo + H_2O = Hchu + (Cal) + CO_2$
6	[FoDol]	$3Hchu + 22Crn + 4(Cal) + 2Na^+ = 2Prg + 19Spl + 4CO_2 + 2H^+$
7	[FoHchU]	$Dol + Crn = Spl + (Cal) + CO_2$
8	[FoSpl]	$19Dol + 2Prg + 2H^+ = 3Hchu + 3Crn + 23(Cal) + 15CO_2 + 2Na^+$
9	[FoCrn]	$22Dol + 2Prg + 2H^+ = 3Hchu + 3Spl + 26(Cal) + 18CO_2 + 2Na^+$
10	[HchuDol]	$2Prg + 16Spl + 4CO_2 + 2H^+ = 12Fo + 19Crn + 4(Cal) + 3H_2O + 2Na^+$
11	[HchuSpl]	$2Prg + 16Dol + 2H^+ = 12Fo + 3Crn + 20(Cal) + 3H_2O + 12CO_2 + 2Na^+$
12	[HchuCrn]	$2Prg + 19Dol + 2H^+ = 12Fo + 3Spl + 23(Cal) + 2H_2O + 15CO_2 + 2Na^+$
13	[SplDol]	$76Fo + 3Crn + 4(Cal) + 19H_2O + 2Na^+ = 16Hchu + 2Prg + 2H^+ + 4CO_2$
14	[SplCrn]	$Dol + 4Fo + H_2O = Hchu + (Cal) + CO_2$
15	[DolCrn]	$88Fo + 3Spl + 4(Cal) + 22H_2O + 2Na^+ = 19Hchu + 2Prg + 4CO_2 + 2H^+$

Примечание. Уравнения обозначаются не участвующими в реакции минералами.

части (рис. 2). В верхней части стабилен только корунд в ассоциации с форстеритом, паргаситом и доломитом (поля I и II), а с увеличением активности воды корунд ассоциирует с гидроксилкиногумитом, который замещает форстерит и паргасит (поля III, VII и VIII).

Таблица 3. Уравнения химических реакций, протекающих на линиях моновариантного равновесия в системе Ca–Mg–Al–H₂O–CO₂

Table 3. Equations of chemical reactions occurring on lines of univariant equilibria in the system Ca–Mg–Al–H₂O–CO₂

№	Обозначение	Реакция
1	[Crn]	Dol + 2Dsp = Spl + (Cal) + CO ₂ + 3H ₂ O
2	[Dsn]	Dol + Crn = Spl + (Cal) + CO ₂
3	[Dol]	2Dsp = Crn + 3H ₂ O
4	[Spl]	2Dsp = Crn + 3H ₂ O

Из диаграммы следует, что при низких активностях CO₂ и H₂O (ниже красной сплошной линии) шпинель равновесно сосуществует с форстеритом и доломитом (поле IV), а при увеличении содержания алюминия возможна ассоциация корунд + шпинель. При низкой активности CO₂ с увеличением $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ гидроксилкиногумит встречается в ассоциации со шпинелью и корундом (поля V, VI, IX, X и XI) (ниже красной линии).

Таким образом, диаграмма $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ наглядно иллюстрирует устойчивость основных минералов мраморов (кальцит $\pm$ доломит во всех парагенезисах) в зависимости от химических потенциалов H₂O и CO₂ в минералообразующей среде. К сожалению, в настоящее время отсутствуют термодинамические данные для гидроксилкиногумита, поэтому приходится ограничиться рассмотрением этой качественной диаграммы.

Как отмечалось выше, при обсуждении генезиса корунда и шпинели в мраморах наиболее интересными являются наблюдаемые возрастные взаимоотношения этих минералов в месторождениях данного типа. Согласно нашим наблюдениям и литературным данным (Kissin, 1994; Garnier et al., 2008; Giuliani et al., 2014; Кисин и др., 2016 и др.) в мраморах (включая район Лук Йен, Вьетнам) часть выделений корунда образуется на регрессивной стадии метаморфизма, обволакивая зерна шпинели или формируя прожилки, пересекающие ее индивиды.

Взаимоотношения корунда и шпинели рассмотрим в рамках системы Ca–Mg–Al–H₂O–CO₂, которая по существу является бинарной системой, поскольку CaO выступает избыточным компонентом (во всех рассматриваемых парагенезисах присутствуют кальцит или доломит). Компоненты MgO и Al₂O₃ принимаем за инертные, а H₂O и CO₂ – за вполне подвижные компоненты.

Как и для предыдущей системы, расчет уравнений химических реакций для линий моновариантного равновесия производился для теоретических (нормативных) составов минералов (табл. 1). Уравнения химических реакций приведены в табл. 3.

Устойчивость корунда и шпинели в рассматриваемой системе в зависимости от химических потенциалов воды и CO₂ в минералообразующей среде наглядно иллюстрируется двумерной качественной диаграммой в координатах двух вполне подвижных компонентов ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$) (рис. 3). Проанализируем поведение линий моновариантного равновесия реакций на этой диаграмме при $P_{\text{общ}} = \text{const}$ ($P_{\text{общ}} \neq P_{\text{фл}}$) и $T = \text{const}$.

Из диаграммы (рис. 3) следует, что образование шпинели может происходить при пониженной активности CO₂ в ходе реакции диаспора и доломита с выделением H₂O

и CO_2 (реакция 1, поля II $\rightarrow$ IV). Если в протолите удвоенное число молей диаспора больше числа молей доломита, то в ходе реакции 1 доломит исчезает, а оставшийся диапор разлагается с образованием корунда, т.е. в поле III теоретически устойчивы два парагенезиса доломит + шпинель и шпинель + корунд. С увеличением μ_{CO_2} шпинель разлагается с образованием корунда, и в поле I устойчив парагенезис доломит + корунд.

Полученная прогнозная качественная диаграмма позволяет перейти к анализу физико-химических условий формирования корунда и шпинели на количественной основе. Расчетные уравнения для реакций, приведенных в табл. 3, будут иметь следующий вид.

Для реакции 1:

$$\begin{aligned} \lg X_{\text{CO}_2} (1 - X_{\text{CO}_2})^3 = \\ = - \frac{\Delta_r G_{T,P=1} + \Delta_r V_{\text{ТВ}} P_{\text{общ}}}{2.3026 RT} - \\ - \lg \gamma_{\text{CO}_2} P_{\text{общ}} - 3 \lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{общ}}, \end{aligned}$$

где $\Delta_r G_{T,P=1}$ – изобарный потенциал реакции при заданной T и $P = 1$ бар; $\Delta_r V_{\text{ТВ}}$ – объемный эффект реакции между твердыми веществами; $P_{\text{общ}}$ – давление;

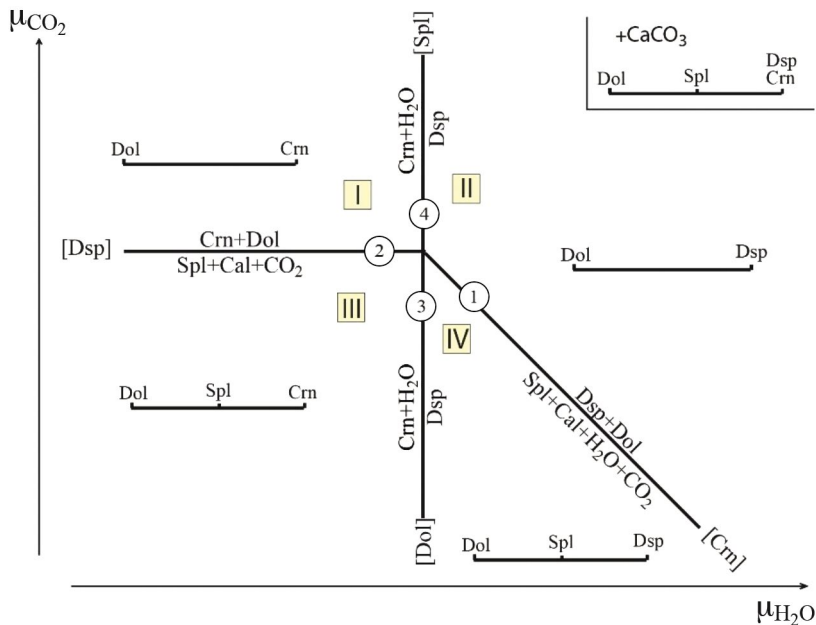


Рис. 3. Устойчивость корунда, шпинели, диаспора и доломита в мраморах в зависимости от химических потенциалов μ_{CO_2} и $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$. Здесь и на рис. 4 цифры в кружках отвечают номерам реакций в табл. 3.

Fig. 3. The stability of corundum, spinel, diaspor, and dolomite in marbles, depending on the chemical potentials μ_{CO_2} and $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$. Here and in Fig. 4, the numbers in circles correspond to the reaction numbers in Table 3.

$\gamma_{\text{CO}_2}, X_{\text{CO}_2}$ — коэффициент фугитивности и мольная доля CO_2 во флюиде соответственно; $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ — коэффициент фугитивности H_2O .

Для реакции 2:

$$\lg X_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta_r G_{T,P=1} + \Delta_r V_{\text{ТВ}} P_{\text{обш}}}{2.3026RT} - \lg \gamma_{\text{CO}_2} P_{\text{обш}}.$$

Для реакций 3 и 4:

$$\lg(1 - X_{\text{CO}_2}) = -1/3 \frac{\Delta_r G_{T,P=1} + \Delta_r V_{\text{ТВ}} P_{\text{обш}}}{2.3026RT} - \lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{обш}}.$$

На диаграмме в координатах $X_{\text{CO}_2} - T$ (рис. 4) показаны моновариантные кривые, которые отвечают условиям равновесий для шпинели, корунда, кальцита, доломита и диаспора в месторождении Лук Йен при давлении 5 кбар.

Соответственно, общий ход процесса кристаллизации этих минералов на рассматриваемом месторождении представляется в следующем виде.

При прогрессивном метаморфизме протолита, состоящего из доломитсодержащих карбонатных отложений с линзами эвапоритов и примесью терригенного материала (смектитов, гидрооксидов алюминия и т.д.) с повышением температуры в результате реакций дегидратации образуется флюид с низким содержанием CO_2 . При температуре около 425 °С (точка *a* на рис. 4, а) диаспор реагирует с доломитом с образованием шпинели и кальцита. При этой температуре реакция протекает до тех пор, пока не исчезнет одна из реагирующих фаз (доломит или диаспор). Поскольку доломит, как и кальцит, в рассматриваемых мраморах является избыточным минералом, то более вероятно исчезновение диаспора. Красная стрелка иллюстрирует ход процесса с повышением температуры. Теоретически при избытке диаспора в протолите в точке *b* при температуре около 450 °С возможна его дегидратация с образованием корунда (реакция 3, табл. 3).

Таким образом, возможно образование шпинели на начальных стадиях метаморфизма протолита, состоящего из гидроксилсодержащих минералов, образующихся в коре выветривания алюмосиликатных пород.

Рассмотрим теперь процесс замещения шпинели корундом при регрессивном метаморфизме. На врезке (рис. 4, б) приведена кривая моновариантного равновесия реакции 2 (табл. 3). Предположим, что в равновесии со шпинелью и кальцитом находится флюид с $X_{\text{CO}_2} = 0.4$ (точка *c*). При понижении температуры до точки *d* состав флюида не изменяется, а в точке *d* шпинель начинает реагировать с кальцитом с образованием корунда и доломита. Поскольку реакция протекает с поглощением CO_2 , состав флюида изменяется с понижением температуры вдоль линии моновариантного равновесия. В точке *e* при $X_{\text{CO}_2} = 0.3$ шпинель полностью замещается корундом и дальнейшее понижение температуры отвечает равновесию ассоциации корунд + доломит и флюида состава $X_{\text{CO}_2} = 0.3$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные указывают на различные условия метаморфизма при образовании шпинель- и корундсодержащих парагенезисов в мраморах района Лук Йен. Возможность появления шпинели во многом определяется составом протолита, который должен представлять собой обогащенный магнием карбонатный осадок с линзами эвапоритов и примесью терригенного материала. Существенным является

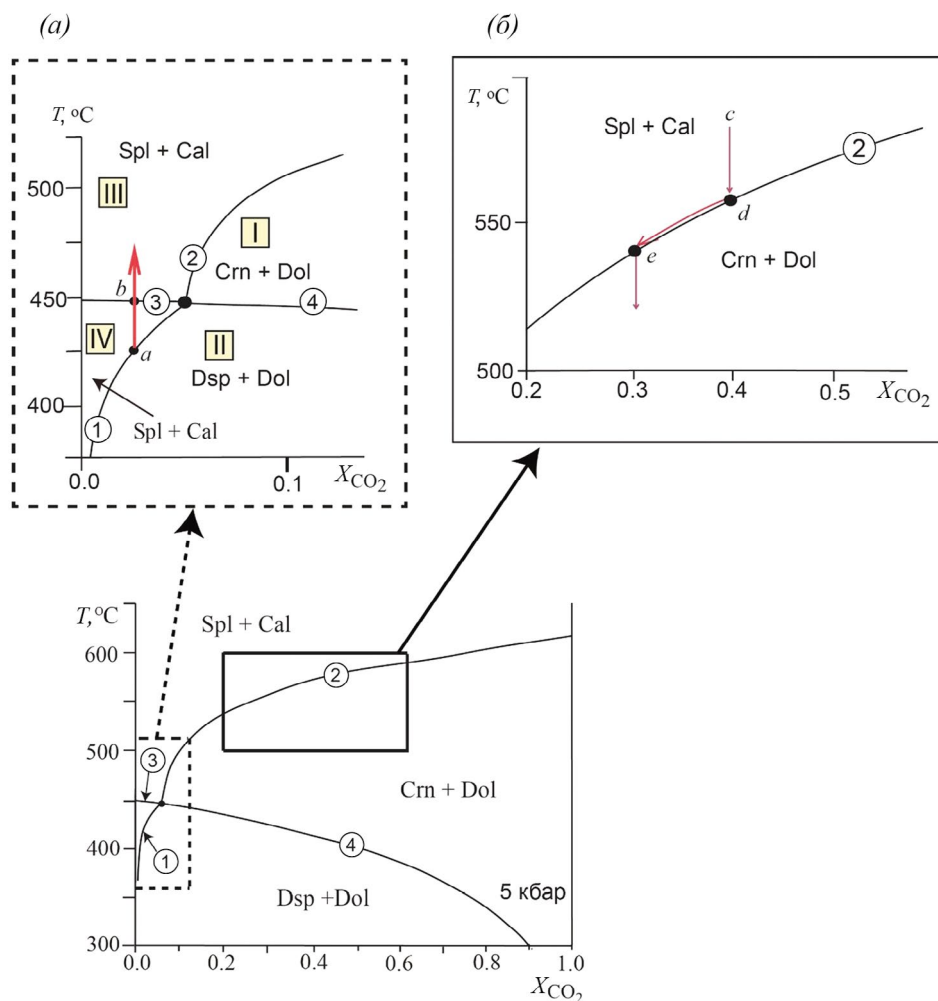


Рис. 4. Количественная $T - X_{\text{CO}_2}$ диаграмма, показывающая устойчивость корунда, шпинели, диаспора и доломита (при избытке кальцита) в мраморах в зависимости от температуры и мольной доли CO_2 во флюиде (X_{CO_2}) при давлении 5 кбар. *a* – образование шпинели при прогрессивном метаморфизме диаспоросодержащих мраморов; *б* – условия замещения шпинели корундом на регрессивном этапе метаморфизма.

Fig. 4. Quantitative $T - X_{\text{CO}_2}$ diagram showing the stability of corundum, spinel, diaspore, and dolomite (with an excess of calcite) in marbles depending on temperature and molar fraction of CO_2 in the fluid (X_{CO_2}) at a pressure of 5 kbar. *a*, spinel formation with progressive metamorphism of diaspore-bearing marbles; *b*, conditions for replacing spinel by corundum at the regressive stage of metamorphism.

то, что именно протолит является источником первичных метаморфических флюидов (Pêcher et al., 2002), образующихся в ходе дегидратации гидроксилсодержащих минералов (сметитов, диаспора, бёмита и т.д.), сформировавшихся в процессе глубокого выветривания алюмосиликатных пород. Шпинель образуется на прогрессивном этапе метаморфизма при участии первичных, практически не содержащих CO_2 , водных метаморфических флюидов. Совершенно другой эффект достигается

при ретроградном метаморфизме, когда шпинель замещается корундом. Реализация подобного сценария происходит на фоне понижения содержания CO_2 во флюиде в процессе замещения шпинели корундом с одновременным образованием доломита.

Формирование корунда при прогрессивном метаморфизме возможно, когда протолит практически не содержит магния. Дегидратация гидроксилсодержащих минералов алюминия приводит к образованию корунда.

По мере снижения температуры и давления происходит смена исходных пиковых парагенезисов шпинель + форстерит $\pm$ клиногумит на корунд + анортит + флогопит.

Полученные данные могут служить вещественной основой для построения количественных физико-химических моделей формирования месторождений шпинели и рубина в мраморах.

Авторы благодарны проф. Ю.Л. Гульбину и проф. М.А. Иванову за ценные замечания и конструктивные советы при подготовке рукописи к печати.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 22-27-00172. Часть исследований была проведена на оборудовании ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Методы анализа состава вещества”, “Геомодель”, “Рентгенодифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Булах А.Г., Кривовичев В.Г. Расчет минеральных равновесий. Л.: Недра, **1985**. 182 с.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии. СПб.: Изд-во СПбГУ, **1995**. 265 с.
- Доливо-Добровольский В.В., Гульбин Ю.Л. Физическая химия геологических процессов. Методы физико-химических расчетов процессов минералообразования. СПб.: СПбГИ, **2002**. 70 с.
- Жариков В.А. Основы физической геохимии. М.: МГУ, **2005**. 654 с.
- Кисин А.Ю., Мурзин В.В., Томилина А.В., Притчин М.Е. Рубин-сапфир-шпинелевая минерализация в мраморах Среднего и Южного Урала: геология, минералогия, генезис // Геол. рудн. месторождений. **2016**. Т. 58 (4). С. 385–402.
- Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, **1957**. 184 с.
- Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, **1973**. 288 с.
- Кривовичев В.Г., Куksа, К.А., Соколов П.Б., Мараховская О.Ю., Климачева М.Е. Месторождения благородной шпинели в мраморах района Лук Йен (Северный Вьетнам): минеральные системы и некоторые вопросы генезиса // ЗРМО. **2022**. Т. 151. № 3. С. 37–49.
- Куksа К.А., Соколов П.Б., Мараховская О.Ю., Гуссиас Г.А., Браунком У. Минералогия, геохимия и вопросы генезиса благородной шпинели месторождения Лук Йен, Вьетнам // Минералогия. **2019**. Т. 5. № 3. С. 56–69.
- Спиридонов Э.М. Генетические типы месторождений драгоценных и поделочных камней. М.: МГУ, **2000**. 61 с.

Marble-Hosted Noble Spinel Deposits from the Luc Yen District (Vietnam): Mineral Equilibria Involving Corundum and Spinel

V. G. Krivovichev^{a,*}, K. A. Kuksa^a, P. B. Sokolov^b, and S. E. Gutryak^a

^aSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

^bSOKOLOV Co. Ltd., Saint Petersburg, Russia

*e-mail: v.krivovichev@spbu.ru

Thermodynamic analysis is carried out for the model systems: (1) Na–Ca–Mg–Al–Si–CO₂–H₂O and (2) Ca–Mg–Al–Si–CO₂–H₂O. In each systems the mineral equilibria involving dolomite, calcite, spinel, corundum, pargasite, hydroxylclinohumite, and diaspore are

considered. A diagram of the multisystem in coordinates $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$ is constructed. Analysis showed a significant influence of chemical potentials of water and carbon dioxide in the mineral-forming medium on stability of corundum and spinel in marbles. The conditions of the spinel formation during metamorphism of protolith consisting of carbonate sediments with evaporites lenses and terrigenous material (smectites, bauxites, etc.), are considered in detail. The conditions of the replacement of spinel by corundum during retrograde metamorphism are determined depending on the mole fraction of CO_2 in the fluid and temperature at pressure of 5 kbar.

Keywords: spinel, corundum, marble-hosted spinel deposits, evaporites, analysis of mineral parageneses, Luc Yen district, Vietnam

REFERENCES

- Bucher K., Rodney G. Petrogenesis of Metamorphic Rocks. Berlin, Heidelberg: Springer, **2011**. 428 p.
- Bulakh A.G., Krivovichev V.G. Calculation of mineral equilibria. Leningrad: Nedra, **1985**. 183 p. (in Russian).
- Bulakh A.G., Krivovichev V.G., Zolotarev A.A. Mineral Formulas. Thermodynamic Analysis in Mineralogy and Geochemistry. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University, **1995**. 265 p. (in Russian).
- Chauvire B., Rondeau B., Fritsch E., Ressigeac Ph., Devidal J.-L. Blue spinel from the Luc Yen district of Vietnam. *Gems Gemol.* **2015**. Vol. 51(1). P. 2–17.
- D'Ipollito V., Andreozzi G.B., Hålenius U., Skogby H., Hametner K., Günther D. Color mechanisms in spinel: Cobalt and iron interplay for the blue color. *Phys. Chem. Minerals.* **2015**. Vol. 42. P. 431–39.
- Dolivo-Dobrovolsky V.V., Gulbin Yu.L. Physical chemistry of geological processes. Methods of physico-chemical calculations of mineral formation processes. Saint Petersburg: Saint Petersburg State Mining Institute, **2002**. 70 p. (in Russian).
- Fallick A. E., Giuliani G., Rigaudier Th., Boyce A.J., Long Ph. V., Pardieu V. Remarkably uniform oxygen isotope systematics for co-existing pairs of gem-spinel and calcite in marble, with special reference to Vietnamese deposits. *Comp. Rend. Geosci.* **2019**. Vol. 351(1). P. 27–36.
- Garnier V., Giuliani G., Maluski H., Ohnenstetter D., Trinh P.T., Vinh H.Q., Long P.V., Tich V.V., Schwarz D. Ar–Ar ages in phlogopites from marble-hosted ruby deposits in northern Vietnam: evidence for Cenozoic ruby formation. *Chem. Geol.* **2002**. Vol. 188. P. 33–49.
- Garnier V., Ohnenstetter D., Giuliani G., Maluski H., Deloule E., Phan Trong T., Pham Van L., Hoàng Quang V. Age and significance of ruby-bearing marble from the Red River Shear Zone, northern Vietnam. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. P. 1315–1329.
- Garnier V., Maluski H., Giuliani G., Ohnenstetter D., Schwarz D. Ar–Ar and U–Pb ages of marble-hosted ruby deposits from Central and South-East Asia. *Canad. J. Earth Sci.* **2006**. Vol. 43. P. 509–532.
- Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A.E., Dubessy J., Banks D., Hoàng Q.V., Lhomme T., Maluski H., Pecher A., Bakhsh K.A., Pham V.L., Trinh P.T., Schwarz D. Marblehosted ruby deposits from Central and Southeast Asia: Towards a new genetic model. *Ore Geol. Rev.* **2008**. Vol. 34. P. 169–191.
- Giuliani G., Dubessy J., Banks D., Hoang Q.V., Lhomme T., Pironon J., Garnier V., Phan T.T., Pham V.L., Ohnenstetter D., Schwarz D. CO_2 – H_2S – COS – S_8 – $\text{AlO}(\text{OH})$ -bearing fluid inclusions in ruby from marble-hosted deposits in Luc Yen area, North Vietnam. *Chem. Geol.* **2003**. Vol. 194. P. 167–185.
- Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A.E., Groat L., Fagan A.J. The geology and genesis of gem corundum deposits. In: *Geology of Gem Deposits*. Ed. Groat L.A. Mineralogical Association of Canada Short Course 44. **2014**. P. 29–112.
- Giuliani G., Fallick A.E., Boyce A.J., Pardieu V., Pham V.L. Pink and red spinels in marble: trace elements, oxygen isotopes, and sources. *Canad. Miner.* **2017**. Vol. 55. P. 743–761.
- Giuliani G., Dubessy J., Ohnenstetter D., Banks D., Branquet Y., Feneyrol J., Fallick A.E., Martelat J.-E. The role of evaporites in the formation of gems during metamorphism of carbonate platforms: A review. *Miner. Deposita.* **2018**. Vol. 53. P. 1–20.
- Giuliani G., Groat L., Fallick A.E., Pignatelli I., Pardieu V. Ruby Deposits: A Review and Geological Classification. *Minerals.* **2020**. Vol. 10(7). N. 597.
- Häger T., Hauzenberger C., Lehmann C., Zimmer D., Khoi N.N., Tuan D.A., Huong L.T.-T., Hofmeister W. Causes of colour of natural untreated spinels from Vietnam in comparison to flame fusion and flux grown synthetics. In: *Proc. 33rd Int. Gemmol. Conf. Vietnam: Hanoi*, **2013**. P. 89–91.

- Huong L.T.-T., Häger T., Hofmeister W., Hauzenberger C., Schwarz D., Long P.V., Wehrmeister W., Khoi N.N., Nhung N.T. Gemstones from Vietnam: an update. *Gems Gemol.* **2012**. Vol. 48(3). P. 158–176.
- Huong L.T.-T., Haeger T., Phan T.-L. Study of impurity in blue spinel from the Luc Yen mining area, Yen Bai province, Vietnam. *Vietnam J. Earth Sci.* **2018**. Vol. 40. P. 47–55.
- Kissin A.J. Ruby and sapphire from the Southern Ural Mountains, Russia. *Gem. Gemol.* **1994**. Vol. 30. P. 243–252.
- Kissin A.J., Murzin V.V., Tomilina A.V., Pritchinn M.E. Ruby-sapphire-spinel mineralization in marble of the Middle and Southern Urals: geology, mineralogy, and genesis. *Geol. Ore Deposits*. **2016**. Vol. 58(4). P. 344–359.
- Korzhinskiy D.S. Physico-Chemical Basis of the Analysis of the Paragenesis of Minerals. Consultants Bureau, New York and Chapman & Hall: London, **1959**. 142 p.
- Korzhinskiy D.S. Theoretical Basis of Analysis of Mineral Para-Geneses. Moscow: Nauka, **1973**. 288 p. (in Russian).
- Krivovichev V.G., Kuksa K.A., Sokolov P.B., Marakhovskaya O.Y., Klimacheva M.E. Marble-hosted noble spinel deposits from Luc Yen district (Vietnam): Mineral systems and some aspects of genesis. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151(3). P. 37–49 (in Russian).
- Krivovichev V.G., Kuksa K.A., Sokolov P.B., Marakhovskaya O.Y., Zolotarev A.A., Bocharov V.N., Semenova T.F., Klimacheva M.E., Gussias G.A. Preiswerkite: A first occurrence in marble hosting gem spinel deposits, Luc Yen, Vietnam. *Minerals*. **2022**. Vol. 12. N 1024.
- Krivovichev V.G., Kuksa K.A., Sokolov P.B., Panikorovskii, T.L., Bocharov, V.N., Gussias G.A. First occurrence of titanian hydroxylclinohumite in marble-hosting gem spinel deposits, Luc Yen, Vietnam. *Minerals*. **2023**. Vol. 13. N 901.
- Kuksa K., Sokolov P., Marakhovskaya O., Gussias G., Brownscombe W. Mineralogy, geochemistry and genesis of the Luc Yen noble spinel deposit, Vietnam. *Mineralogy*. **2019**. Vol. 5(3). P. 56–69 (in Russian).
- Long P.V., Giuliani G., Garnier V., Ohnenstetter D. Gemstones in Vietnam: a review. *Australian Gemmol.* **2004**. Vol. 22(4). P. 162–168.
- Long P.V., Giuliani G. Update on gemstone mining in Luc Yen, Vietnam. *Gems Gemol.* **2013**. Vol. 49. P. 31–46.
- Long P.V., Giuliani G., Fallick A.E., Boyce A.J., Pardieu V. Trace elements and oxygen isotopes of gem spinels in marble from the Luc Yen – An Phu areas, Yen Bai province, North Vietnam. *Vietnam J. Earth Sci.* **2018**. Vol. 40(2). P. 165–177.
- Malsy A.-K., Klemm L. Distinction of gem spinels from the Himalayan mountain belt. *CHIMIA Intern. J. Chem.* **2010**. Vol. 64(10). P. 741–746.
- Pêcher A., Giuliani G., Garnier V., Maluski H., Kausar A.B., Malik R.M., Muntaz H.R. Geology and Geochemistry of the Nangimali ruby deposit area, Nanga-Parbat Himalaya (Azad Kashmir, Pakistan). *J. Asian Earth Sci.* **2002**. Vol. 21. P. 265–282.
- Peretti A., Günther D. Spinel from Namy. *Contrib. Gem.* **2003**. N 2. August. P. 15–18.
- Senoble J.B. Beauty and rarity – A quest for Vietnamese blue spinels. *In Color, Summer*. **2010**. P. 2–7.
- Sokolov P., Kuksa K., Marakhovskaya O., Gussias G.A. In search of cobalt blue spinel in Vietnam. *In Color, Summer*. **2019**. Vol. 43. P. 43–49.
- Spear F.S. Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths. Washington: Mineralogical Society of America, **1995**. 799 p.
- Spiridonov E.M. Gemstone deposits of the former Soviet Union. *J. Gemmol.* **1998**. Vol. 26(2). P. 11–124.
- Sutthirath C., Lapngamchana S., Pisutha-Arnond V., Khoi N.N. Petrography and some mineral chemistry of gem-bearing marble from Luc Yen deposit, northern Vietnam. In: *Proc. Int. Symp. Geosci. Resources and Environments of Asian Terranes (GREAT 2008)*. Bangkok, Thailand, 24–26 November, **2008**. P. 283–288.
- Zharikov V.A. Fundamentals of physical geochemistry. Moscow: Moscow State University, **2005**. 654 p. (in Russian).