

ИЗОТОПНЫЕ СООТНОШЕНИЯ КИСЛОРОДА КАК ИНДИКАТОР ГЕНЕЗИСА “БАЗАЛЬТОВЫХ” КОРУНДОВ

С.В. Высоцкий, В.В. Яковенко, А.В. Игнатьев, А.А. Карабцов

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

Поступила в редакцию 23 июня 2007 г.

Приводятся результаты исследования изотопов кислорода в корундах и ассоциирующих минералах из лампрофиров Його (штат Монтана, США), плагиоклаз-корундового включения из щелочного базальта (Тункинская впадина, Россия) и современного аллювия щелочно-базальтового вулкана Подгелбаночный (Приморье, Россия). Показано, что все сапфиры, происхождение которых связывается с мафическими магматическими породами, обладают близким изотопным составом (вариации $\delta^{18}\text{O}$ – в пределах 2.5‰, большинство значений попадает в интервал от +4.5‰ до +7.0‰ относительно SMOW). В этот же интервал укладываются и изотопные соотношения кислорода как ассоциирующих с корундами минералов (оливинов, пироксенов, слюд и пр.), так и вмещающих пород. Это свидетельствует о том, что кристаллизация сапфира происходит в процессе эволюции родоначальной основной магмы. Однако существуют и ксеногенные корунды, для которых базальтовая магма является всего лишь транспортным агентом от места образования к земной поверхности. Они имеют существенно другой изотопный состав кислорода, не равновесный с вмещающими их лавами, и другую генетическую природу.

Ключевые слова: изотопы кислорода, корунд, сапфир, Його-Галч, Тункинская впадина, вулкан Подгелбаночный, Россия, США.

ВВЕДЕНИЕ

Ювелирные корунды имеют различное происхождение. Их коренные месторождения связаны с пегматитами, лампрофирами, плагиоклазитами, мраморами или силикатными эндоскарнами [5]. Однако одним из наиболее важных типов в промышленном отношении являются россыпные, остаточные и коренные месторождения, пространственно связанные с кайнозойскими щелочными базальтами [10, 13]. Пояс таких месторождений протянулся вдоль всего восточного побережья Тихого океана [3].

Все известные модели образования “базальтовых” сапфиров сводятся либо к гипотезе ксенокристовой (чужеродной) их природы, либо к гипотезе мегакристового (родственного базальтам) происхождения сапфиров. Первая предполагает образование в глубинных (не базальтовых) породах и захват их в виде ксенокристаллов базальтовой магмой, поднимающейся к поверхности [3, 9, 14, 17]. Согласно второй, кристаллизация сапфира происходит из расплава в процессе эволюции базальтовой магмы [5, 6, 16].

Одним из доказательств ксеногенной природы “базальтовых” благородных корундов считается их обрастание шпинелевыми корками (“рубашками”), 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.

Решение вопроса о генезисе “базальтовых” сапфиров без привлечения дополнительных независимых методов не представляется возможным. И одним из таких методов может служить определение изотопного состава кислорода в минералах. Как было показано ранее [7, 8], сапфиры разного генезиса обладают специфическим отношением изотопов кислорода, которое остается постоянным при постороннем воздействии, если только не трансформируется структура и состав минерала.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Авторами были исследованы сапфиры из лампрофиров Його (штат Монтана, США), плагиоклаз-

корундового включения из щелочного базальта (Тункинская впадина, Иркутская область, Россия) и современного аллювия щелочно-базальтового вулкана Подгелбаночный (Приморье, Россия). Все они обнаружены в ассоциации со щелочными основными породами и были окружены рубашкой шпинели, т.е. подвергались реакционному взаимодействию с расплавом.

Изотопный анализ кислорода проводился в ДВГИ ДВО РАН на высоковакуумной установке с модифицированным лазерным методом разложения с помощью BrF_5 [15]. Проба минералов весом 2–3 мг помещалась в многоярдную высоковакуумную камеру и нагревалась инфракрасным CO_2 -лазером (MIR-30) в атмосфере BrF_5 . Выделенный кислород после очистки от остатков реактива собирался в ампулы на сорбенте (мономолекулярные сита $5 \text{ \AA}$). Изотопный состав кислорода определялся на масс-спектрометре Finnigan MAT-252 с двойной системой напуска изотопов. Выделение кислорода из одной пробы повторялось 2–3 раза. Полученная воспроизводимость лучше чем $\pm 0.2\%$. Стандартный газ был откалиброван по шкале SMOW, используя NBS-28 ($^{18}\text{O}=10.9\%$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Лампрофировая дайка Його из штата Монтана, США, является единственной магматической породой, которая длительное время разрабатывалась для добычи ювелирных сапфиров. По данным Г. Мейера и Р. Митчелла [12], средний количественно-минеральный состав лампрофиров включает вкрапленни-

ки флогопита (38%), диопсида (12%), титансодержащего магнетита (4%) и апатита (менее 1%). Микрокристаллы клинопироксена образуют поликристаллические агрегаты в основной массе. Основная масса (около 45%) состоит из хлорита, серпентина, кальцита и очень редких кристаллов калиевого полевого шпата. Кроме того, имеются карбонатные включения, которые считаются фрагментами известняков карбоновой формации Мэдисон.

Изучение образца лампрофиров Його показало, что состав минералов крайне неоднороден и фиксирует многостадийность их образования. На первом этапе кристаллизовался диопсид с железистостью около 10 ат. %, слагающий ядра большинства фенокристаллов. Клинопироксены этого этапа обогащены хромом, магнием и натрием, при относительно пониженных содержаниях титана и кальция (табл. 1). Это свидетельствует о начале кристаллизации при относительно высоких температурах и давлениях. Однако на процесс магматической кристаллизации, вероятно, накладывается процесс скарнообразования, связанный с ассимиляцией вмещающих известковых пород. В результате образуются крупные вкрапленники клинопироксена, имеющие ярко выраженную зональность (рис.1). В них выделяется до трех зон (кроме ядра), причем одна из них обогащена алюминием (табл. 1). Концентрация алюминия в этой зоне в два раза превышает его содержание в ядре, достигая 6 вес. % Al_2O_3 . В более мелких, незональных или слабо зональных, зернах концентрация оксида алюминия достигает 9–10 вес. %. Одновременно в глиноземистых пироксенах понижается содержание крем-

Таблица 1. Состав минералов лампрофира Його.

	Диопсид					Флогопит		Корунд	
	центр	край	центр	зона1	зона2	центр	край	центр	край
SiO_2	53.50	47.14	52.23	53.96	49.31	32.99	35.24	-	-
TiO_2	0.26	1.73	0.32	0.33	1.47	6.63	3.74	-	-
Al_2O_3	2.91	9.20	3.93	2.93	6.14	17.08	16.9	99.13	99.54
Cr_2O_3	1.71	-	-	0.55	-	-	-	-	-
FeO	3.37	7.00	8.00	3.56	5.80	8.13	8.22	0.40	0.67
MnO	-	-	0.39	-	-	-	-	-	-
MgO	17.10	11.84	14.00	17.22	13.60	17.51	19.17	-	-
CaO	20.04	23.29	20.28	20.70	23.64	0.95	-	-	-
Na_2O	0.99	-	0.80	0.80	-	0.54	0.46	-	-
K_2O	-	-	-	-	-	7.9	9.33	-	-
Сумма	99.89	100.20	99.94	100.05	99.96	92.73	93.06	99.53	100.21
f	9.9	24.9	24.3	10.4	19.3	20.6	19.4		

Примечание. Анализы минералов выполнены в ДВГИ ДВО РАН на микроанализаторе JXA-8100. Здесь и далее: про- черк – ниже предела обнаружения, f= $\text{Fe}_{\text{обш}}/(\text{Fe}_{\text{обш}}+\text{Mg}_{\text{обш}})$, ат. %

ния и увеличиваются концентрации железа и кальция, т.е. состав расплава сдвигался в сторону его десициации и увеличения глиноземистости. Вероятно, в это время и происходила массовая кристаллизация корунда и флогопита. Первый поглощал из расплава избыток алюминия, второй – щелочей, магния и железа.

На заключительном этапе эволюции лампрофира Його происходило реакционное минералообразование, выразившееся в кристаллизации кайм вокруг сапфира (шпинелевой), клинопироксена (акмитовой) и флогопита (хлоритовой).

Хотя Г. Мейер и Р. Митчелл [12] считают, что сапфиры в дайке Його – случайный продукт, поднятый лампрофировой магмой из неизвестного фунда-

мента, они не отрицают возможности совместного образования корунда и флогопита. В этом отношении очень показательны данные изотопии кислорода в этих минералах (табл. 2). Как видно, полученные значения очень близки между собой (5.6–6.0 ‰). Поскольку температура образования флогопита в лампрофирах Його минимум 900 °С [12], а температура кристаллизации корунда не ниже (исходя из температуры его плавления), фракционирование изотопов кислорода в данном случае очень мало. Поэтому полученные данные свидетельствуют об изотопном равновесии и генетическом родстве корунда и флогопита.

В исследованном образце присутствовали карбонаты двух типов. Первый тип, белого цвета, образован смесью кристаллов кальцита и доломита, которые залечивают мелкие трещины в породе. Вторым, коричневым, формирует жёлобы, мелкие фрагменты неправильной формы и состоит из смеси кристаллов кальцита, доломита, арагонита и кварца. Они отличаются не только по минеральному составу, но и по изотопии кислорода и углерода (табл. 2), что свидетельствует о генетическом различии этих двух типов карбонатных включений как друг от друга, так и от минералов вмещающей лампрофировой магмы.

Плагноклазово-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 [1]. Включение имело грубозернистую структуру, состояло из плагноклаза и корунда, в качестве аксессуаров отмечались циркон и рудные минералы. Размер зерен серовато-синего корунда достигал 1.5–2 см. Авторы считали включение в базальте ксеногенным, фрагментом "...корового интрузивного тела ультраосновного состава".

Наши исследования небольшого фрагмента этого включения показали, что оно имеет сложное

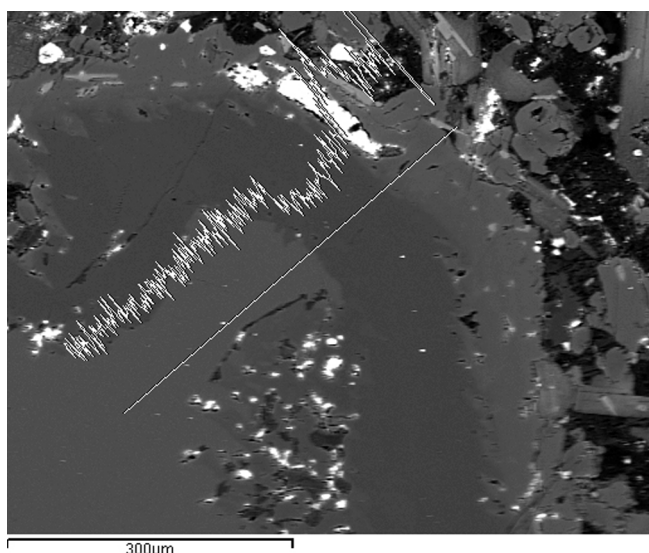


Рис. 1. Изменение концентраций Al_2O_3 в зональном диопсиде из лампрофира Його. Максимальные концентрации алюминия приурочены ко второй (от ядра) зоне.

Таблица 2. Состав изотопов кислорода в изученных корундах и ассоциирующих минералах.

Страна	Месторождение	Образец	Минерал	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW), ‰	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB), ‰
США	Його-Галч (штат Монтана)	АМ-1	сапфир	5.6 ± 0.2	
			флогопит	6.0 ± 0.2	
			карбонат коричневый	17.5 ± 0.2	1.06
			карбонат белый	14.5 ± 0.2	-2.86
Россия	вулкан Подгелбаночный (Приморский край)	П-2	сапфир зеленый	6.4 ± 0.2	
		П-3	сапфир синий	5.5 ± 0.2	
		П-4	оливин	5.0 ± 0.2	
		П-5	шпинель	4.8 ± 0.2	
Россия	р. Хабок, Тункинская впадина (Иркутская область)	159-72	базальт	6.1 ± 0.2	
			корунд	9.1 ± 0.2	

строение. В нем присутствует плагиоклаз разного состава. Плагиоклаз, образующий крупные зерна, по размеру сопоставимые с зернами корунда, имеет состав An_{36} . В контакте плагиоклаза с базальтом образуется тонкая (200–300 мкм) кайма слабо раскристаллизованного стекла, а с корундом базальт контактирует через кайму плеонаста (табл. 3, рис. 2). Зерна корунда разбиты трещинами, залеченными более основным плагиоклазом (An_{40-50}), содержащим небольшое количество железа в своем составе. Корунд на контакте с этим плагиоклазом в ряде случаев окружен тонкой каемкой шпинели, которая выходит за пределы трещины и бронирует корунд на контакте с базальтом. Вероятно, этот более основной плагиок-

лаз – вторичный, образовавшийся в результате проникновения базальтового расплава внутрь включения по мелким трещинам. Судя по установленным взаимоотношениям, плагиоклаз-корундовый сросток, оказавшись в расплаве щелочного базальта, испытал частичное подплавление. Т. е. предположение о ксенокристовой природе включения в данном случае подтверждается. Об этом же свидетельствуют и данные анализа изотопного состава кислорода корунда и базальта, которые различаются на три промилле (табл. 2).

Взаимоотношения корундов из аллювия вулкана Подгелбаночный (Приморье) с окружающими щелочными базальтоидами достоверно не установлены. Однако кристаллы сапфиров ассоциируют в современной аллювии с мегакристами гиацинта, санидина, титанавгита, керсутита, флогопита, глиноземистой шпинели, магнезиального ильменита, титаномагнетита и граната, которые присутствуют в жерловых и пирокластических фациях вулкана [2]. Предполагается, что они образовались в жерле базальтового вулкана в результате газовой эпитаксии и затем были эксгумированы при извержении [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 2, $\delta^{18}O$ для всех изученных сапфиров, кроме Тункинского, находится в пределах от +5.5 до +6.4‰ относительно SMOW. Близкие значения были получены для ассоциирующих минералов и вмещающего базальта – +4.8 ‰–+6.1 ‰, что свидетельствует об их генетическом единстве. В то же время, явно ксеногенные карбонаты из лампрофиров дайки Його имеют на 8–10‰ более тяжелый изо-

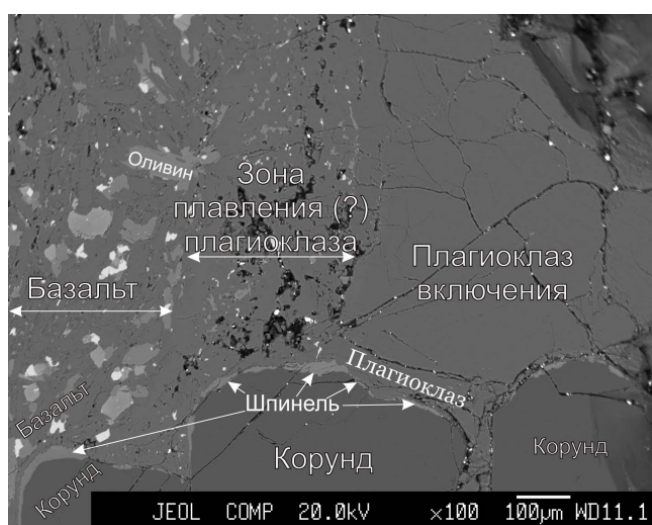


Рис. 2. Контакт плагиоклазово-корундового включения и щелочного базальта Тункинской впадины.

Таблица 3. Состав минералов плагиоклазово-корундового включения из щелочного базальта Тункинской впадины.

	Минералы включения						Минералы базальта		
	Плагиоклаз		Корунд		Шпинель каймы		Плагиоклаз	Оливин	Пироксен
SiO ₂	58.88	59.00	-	-	-	-	55.37	37.59	49.32
TiO ₂	-	-	-	-	-	0.4	-	-	2.06
Al ₂ O ₃	25.62	25.54	98.09	99.09	62.28	60.52	27.64	-	4.03
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21
FeO	-	-	1.45	1.43	22.42	26.47	0.61	26.12	8.75
MnO	-	-	-	-	0.24	0.28	-	0.33	0.14
MgO	-	-	-	-	14.18	11.53	-	35.38	13.08
CaO	7.63	7.44	-	-	-	-	10.35	0.25	21.11
Na ₂ O	6.62	6.69	-	-	-	-	5.14	-	0.48
K ₂ O	0.96	1.16	-	-	-	-	0.49	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-	-	0.18	-
Сумма	99.71	99.83	99.54	100.52	99.12	99.20	99.6	37.59	49.32
% An	(37)	(36)			47.0	56.4	(51)	29.3	27.3

топный состав кислорода, чем изученные “базальтовые” корунды. Более тяжелый изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O} = +9.1\text{‰}$) имеет и корунд во включении из щелочного базальта Тункинской впадины. Это свидетельствует о том, что данные минералы не равновесны с вмещающими их лавами и имеют другую генетическую природу, т.е. являются ксеногенными.

Как видно из рис. 3, изотопный состав кислорода может служить достаточно надежным критерием определения генетической природы корундов. Все сапфиры, происхождение которых связывается с мафическими магматическими породами, обладают близким изотопным составом (вариации $\delta^{18}\text{O}$ в пределах 2.5‰ , большинство значений – в интервале $+4.5\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < 7.0\text{‰}$ относительно SMOW). В этот же интервал укладываются и изотопные соотношения как ассоциирующихся с корундами минералов (оливинов, пироксенов, слюд), так и вмещающих пород. Отсюда следует, что мафические лавы (базальты, лампрофиры и пр.) являются материнскими для мегакристаллов сапфира, так же как и для других, менее экзотичных минералов (оливинов, пироксенов, слюд и пр.), т.е. кристаллизация сапфира происходит в процессе эволюции родоначальной магмы. К таковым относятся сапфиры месторождений дайки Його и вулкана Подгелбаночный.

В то же время, существуют и ксеногенные корунды, для которых базальтовая магма является всего лишь транспортным агентом от места образования к земной поверхности. Их генезис может быть разным. Для плагиоклазово-корундового включения из базальта Тункинской впадины можно предполагать метаморфогенную природу. Возможно, источником таких включений являются породы типа корундоносных сиенит-пегматитов, из-

вестных в Тажеранском щелочном массиве на западном побережье оз. Байкал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотопный состав кислорода “базальтовых” корундов колеблется в пределах $+4.5\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < 7.0\text{‰}$ относительно SMOW, что совпадает с полем значений изотопных составов кислорода магматических минералов (оливина, плагиоклаза, пироксенов и пр.). В это поле попадают и корунды из россыпей Приморья. Поскольку изотопный состав кислорода зависит от условий образования минерала и не зависит от способа его транспортировки на дневную поверхность, это свидетельствует о генетической связи корунда с базальтоидными магмами или их дифференциатами.

Авторы глубоко признательны В.Г. Семенову, предоставившей для исследования фрагмент плагиоклазово-корундового включения из Тункинской впадины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Волянюк Н.Я., Семенова В.Г., Лахно Т.А. Включение плагиоклазово-корундовой породы – плюмазита из базальтов Тункинской впадины // Вопросы петрографии и минералогии основных и ультраосновных пород Восточной Сибири. Иркутск, 1974. С. 5–11.
2. Высоцкий, С. В., Щека С.А., Нечаев В.П. и др. Первая находка сапфиров в кайнозойских щелочно-базальтовых вулканах Приморья // Докл. РАН. 2002. Т. 387, № 6. С. 806–810.
3. Высоцкий С.В., Щека С.А., Баркар А.В., Нечаев В.П. Приморье – фрагмент Восточно-Азиатского сапфириноносного пояса? // Вестн. ДВО РАН. 2003. № 6. С. 57–66.
4. Высоцкий С.В., Баркар А.В. Сапфиры Приморья. Владивосток: Дальнаука, 2006, 112 с.
5. Киевленко Е.Я., Сенкевич Н.Н., Гаврилов А.П. Геология месторождений драгоценных камней. М.: Недра, 1982. 279 с.
6. Ферсман А. Е. Пегматиты. М. - Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 712 с.
7. Яковенко В.В., Высоцкий С.В., Игнатьев А.В. Происхождение сапфиров Приморья по изотопным данным // Тезисы докладов “Четвертый международный минералогический семинар: теория, история, философия и практика минералогии”, Сыктывкар, 2006. С. 209–210.
8. Giuliani G., Fallic A., Garnier V., et al. Oxygen isotope composition as a tracer for the origins of rubies and sapphires // Geology. 2005. V. 33. P.249–252.
9. Gubelin E. Die Lagerstätten der Rubine und Saphire Thailands. // Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Edelsteinkunde. 1965. N 53. P. 27–29.
10. Guo J.F., O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Corundum from basaltic terrains: a mineral inclusion approach to the enigma // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 122. P. 368–386.
11. Hu Shiling K-Ag age and some characters of strontium, oxygen isotopes in Cenozoic Udalianchi basalts, northerneast

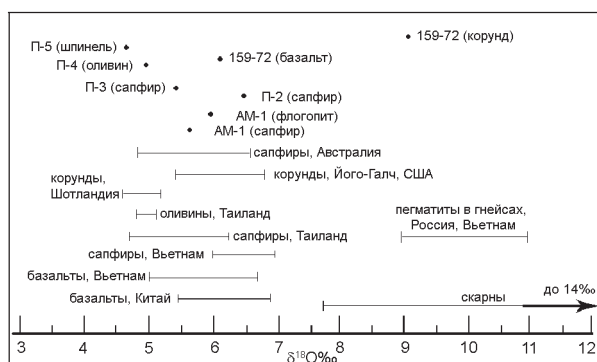


Рис. 3. Диапазон значений $\delta^{18}\text{O}$ некоторых корундов, ассоциирующих базальтов и базальтовых мегакристов.

Интервалы изотопных составов кислорода по [8, 11, 17]. Точками обозначены данные авторов.

- China // Petrological Research. 1983. V. 42. P. 22–31.
12. Meyer H., Mitchel R. Sapphire-bearing ultramafic lamprophyre from Yogo, Montana: a ouachitite // Canad. Mineralogist. V. 26. P. 81–88.
13. Oakes G.M., Barron L.M. Lishmund S.R. Alkali basalts and associated volcanoclastic rocks as a source of sapphire in eastern Australia // Australian Journal of Earth Sciences 1996. V. 43. P. 289–298.
14. Saurin E. Some gem occurrences in Cambodia // Rocks and Miner. 1957. V. 32. N 7–8. P. 397–398.
15. Sharp Z.D. A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides // Geochim. Cosmochim. Acta 1990. V. 101/ P. 3–19.
16. Sutherland F.L., Schwarz D., Jobbins E.A. et al. Distinctive gem corundum suites from discrete basalt fields: a comparative study of Barrington, Australia, and West Pailin, Cambodia, gemfields // J. Gemmol. 1998. V. 27. P. 65–85.
17. Tzen-Fu Yui, Chao-Ming Wu, Limtrakun P., Sricharn W. Oxygen isotope studies on placer sapphire and ruby in the Chanthaburi-Trat alkali basaltic gemfield, Thailand // Lithos. 2006. V. 86. P. 197–211.

Рекомендована к печати Н.А. Горячевым

S.V. Vysotskiy, V.V. Yakovenko, A.V. Ignatyev, A.A. Karabtsov

Oxygen isotope relations as an indicator of the “basalt” corundum genesis

Investigation results of oxygen isotopes in corundum and associated minerals from Yogo lamprophyres (Montana, USA), plagioclase-corrundum inclusion from alkaline basalt (Tunkin depression, Russia), and recent alluvium of Podgelbanochnyy alkaline-basaltic Volcano (Primorye, Russia). It is shown that all sapphires, whose origin is related to mafic magmatic rocks, have a nearly similar isotope composition (varying within 2.5‰), and most of them fall within a range of +4.5‰ to +7.0‰ relative to SMOW. Oxygen isotope relations of both corundum-associated minerals (olivine, pyroxene, mica, etc.) and enclosing rocks also fall within this range. This indicates that sapphire crystallization occurs in the course of evolution of parent basic magma.

However, xenogenic corundum also exists for which basaltic magma is a mere transport agent from the place of its origin to the Earth’s surface. It has an essentially different isotope composition, it is in nonequilibrium with the enclosing lavas, and is of unlike genetic nature.

***Key words:* oxygen isotopes, corundum, sapphire, Yogo Gulch, Tunkin depression, Podgelbanochnyy Volcano, Russia USA.**