

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

Изотопный состав кислорода как индикатор генезиса рубинов и сапфиров

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

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

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

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

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

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

Однако хорошие драгоценные камни встречаются редко и ценятся дорого. Многие геммологические характеристики (чистота, прозрачность, цветовой оттенок и др.), а следовательно, и стоимость драгоценных камней зависят от типа первичного месторождения и его географического положения. Поскольку коренные месторождения корунда связаны с различными породами (пегматитами, лампрофитами, плагиоклазитами, мраморами, силикатными эндоскарнами), для самоцветов из россыпей очень важно определить тип родоначального месторождения.

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

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

Материалы и методы исследования

Рассмотрены результаты исследования изотопных соотношений кислорода в корундах преимущественно из месторождений России (рис. 1), охватывающих большинство выделенных генетических классов [9]. Мы исследовали два типа месторождений: корунды и ассоциирующие минералы из коренных месторождений и корунды и ассоциирующие минералы из россыпей. Изотопный анализ кислорода проводили в ДВГИ ДВО РАН на высоковакуумной установке с лазерным методом разложения [8]. Для нагрева образца использован инфракрасный CO_2 -лазер (MIR-30). Изотопный состав кислорода определяли на массах 32 и 34 с помощью масс-спектрометра Finnigan MAT-253. Стандартный газ откалиброван по шкале SMOW с использованием NBS-28 ($^{18}\text{O} = 10,9\text{‰}$). Внешняя погрешность метода менее чем $\pm 0,2\text{‰}$.

Корунды из миаскитовых и сиенитовых пегматитов. В России наиболее известны цветные корунды, найденные в миаскитовых и сиенитовых пегматитах, которые залегают в сиенитах и гнейсах Ильменских гор Уральского хребта. Форма пегматитовых тел четко видна с раздувами и пережимами или линзовидная с апофизами [13]. Обычная длина жил 10-15 м, мощность 0,5-1,5 м. В корундово-полевошпатовых пегматитах наиболее обычны призматические, бочонковидные и остродипирамидальные кристаллы корунда длиной 2-8 см, реже 20-39 см. Преобладают голубовато-серые, бронзово-серые, темно-серые его разновидности. Окраска корунда комбинированная: аллохроматическая из-за минеральных микровключений и

идиохроматическая с хромоформными центрами Fe и Ti (синяя, голубая, желтая). Отмечены сростания корунда с биотитом, мусковитом и полевым шпатом. Часто корунды разбиты трещинами, по которым развиваются мусковит и биотит.

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

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



Рисунок 1. Расположение месторождений изученных корундов в России

массы. Корунды либо окружены каймой молочно-белого плагиоклаза, либо заключены в слюдистый агрегат. Они обладают темно-красным цветом, содержание Cr_2O_3 достигает 3,2 масс. %. Кристаллы рубина повсеместно содержат включения хромшпинелидов и слюды.

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

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

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

Корунды из метаморфических пород. Наиболее известные метаморфогенные месторождения цветных корундов в России находятся в северной Карелии. Корундовая минерализация здесь обычно приурочена к зоне контакта кислых (метаморфических или магматических) пород с основными породами и прослеживается в виде дискретных проявлений на протяжении нескольких сотен километров. Метаморфические комплексы относятся к полициклическим и полихронным образованиям амфиболитовой, реже гранулитовой фации повышенных давлений. Возраст пород протолита оценивается почти в 3,0 млрд лет, а корундовых проявлений в 1,9-1,8 млрд лет [1,4, 15].

Корунды из россыпей на базальтах. Цветные корунды этого класса взяты из аллювиально-делювиальных россыпей Приморья, где они впервые найдены в 1980-е годы в золотоносных россыпях [7]. При дальнейших исследованиях корунды обнаружены в туфах щелочных кайнозойских базальтов и аллювиальных отложениях водотоков, размывающих палеовулканические аппараты [6]. Возраст базальтов варьирует в интервале 14,5-7,5 млн лет [12]. Преобладают синие и зеленые

корунды, довольно часто встречаются желтые и розовые разновидности. Форма крупных кристаллов (более 1 см) преимущественно уплощенная, среди более мелких обычны призматические, бочонковидные и остропирамидальные разновидности.

Результаты

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

Обсуждение результатов

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

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

Минералы, образовавшиеся в результате высокоградиентного метаморфизма осадочных пород, такие как корунды из сиенито-гнейсов Урала и Тажеранского массива, обладают более высоким $\delta^{18}\text{O}$ в интервале +9,1 +11,9 ‰. Эта специфика изотопии кислорода помогает определить происхождение минерала, даже когда он транспортируется из недр Земли базальтовой магмой в виде полевошпат-корундовых включений [4]. Как показали более ранние исследования [19], корунды не меняют отношения изотопов кислорода в результате кратковременного воздействия высоких температур.

Высокоградиентный метаморфизм карбонатных пород приводит к образованию в них ряда минералов, в том числе рубинов и сапфиров, обладающих довольно высоким $\delta^{18}\text{O}$. Интервал изменения $\delta^{18}\text{O}$ в корундах находится здесь в пределах +19 +24 ‰ относительно SMOW [19, 20]. Эти закономерности объясняются тем, что изотопный состав кислорода флюида в равновесии с корундом был буферирован изотопным составом кислорода вмещающих пород во время роста кристаллов, когда происходило взаимодействие вода-порода [19, 20]. Этим процессом можно объяснить высокие положительные значения $\delta^{18}\text{O}$ в корундах из

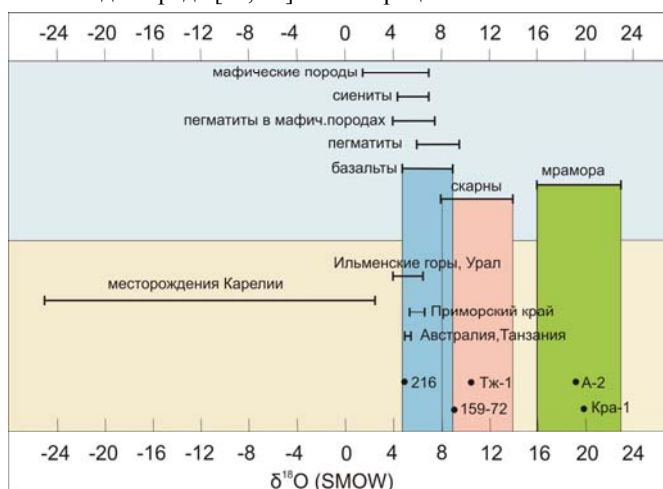


Рисунок 2. Соотношение изотопов кислорода в корундах основных промышленных месторождений мира (а) и в изученных корундах (б)

мраморов и низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ в корундах из десилицированных пегматитов в мафических породах. Отсюда следует, что количество флюида в процессе роста корундов было очень незначительно и весь он очень быстро приходил в равновесие с вмещающими породами.

Совсем иная картина наблюдается в северной Карелии, где обнаружены корунды, обладающие самыми низкими на сегодняшний день значениями $\delta^{18}\text{O}$ на Земле. Они образовались в результате высокоградного метаморфизма пропилитизированных осадочно-вулканогенных толщ 1,9-1,8 млрд лет назад [5,15,18]. Проведенные ранее исследования показали, что в формировании протолита в корундоносных месторождениях принимали участие гляциальные воды, полностью преобразовавшие ранний мезо-неоархейский

субстрат в низкотемпературные глиноземистые метасоматиты [5]. Для этого необходим очень большой объем воды с легким составом изотопов, а гидротермальная ячейка должна действовать длительное время. Метасоматоз, вероятно, происходил в период древнейшего гурунского оледенения, пик которого приходится на 2,3 млрд л.н. В дальнейшем эти породы подверглись высокотемпературному метаморфизму (1,9-1,8 млрд л.н.) метаморфизму.

Изотопный состав кислорода в исследованных корундах

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

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

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

Заключение

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

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

Корунды, образовавшиеся в результате метаморфизма осадочных или карбонатных пород, обогащены изотопом $\delta^{18}\text{O}$ по сравнению с магматогенными корундами. В них $\delta^{18}\text{O}$ составляет от +8-9 до +20-23 ‰. Корунды северной Карелии образовались в результате высокотемпературного метаморфизма древних пропилитизированных пород. В процессе метаморфизма новообразованные минералы унаследовали изотопные характеристики протолита. Отношение $\delta^{18}\text{O}$ в них составляет от -22,5 до +2,8 ‰. Эти значения остаются неизменными на протяжении почти 2 млрд лет.

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

ЛИТЕРАТУРА

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