

Санкт-Петербургский государственный университет

МУРОМЦЕВА Анна Валерьевна

Выпускная квалификационная работа

КОРУНД И ШПИНЕЛЬ МОГОКА (МЬЯНМА)

Основная образовательная программа магистратуры

«Геология»

Профиль «Геммология и экспертиза камня»

Научный руководитель: к.г.-м. н.,

доцент ПОНОМАРЕВА Наталья Игоревна

Рецензент: ведущий инженер ФГБУ ВНИИОкеангеология

ГОЛЫНСКАЯ Ольга Александровна

Санкт-Петербург

2018

Аннотация

Магистерская работа посвящена изучению особенностей срастания и условиям образования уникальных корунд-шпинелевых агрегатов из месторождения Турейн-Таунг в Мьянме (Бирме), которые впервые описаны и изучены. В работе приведён химический состав корунда и шпинели, прослежено влияние примеси железа на цвет шпинели и на параметры её кристаллической решётки 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 рамановской спектроскопии изучены минеральные и флюидные включения в этих минералах. Определены температуры гомогенизации жидкой углекислоты флюидных включений в корунде. На основе анализа минеральных равновесий в системе Al-Mg-O-CO₂-H₂S-C, оценены 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 около 400°C после частичного растворения протокристалла корунда высокотемпературными растворами, содержащими магний и кальций. Процесс протекал при увеличении кислотности-щёлочности ($pH \geq 3,5$) и снижении окислительно-восстановительного потенциала ($Eh \leq -0,3$ В).

Работа выполнена на кафедре минералогии в Институте Наук о Земле при Санкт-Петербургском Государственном Университете.

Annotation

The master diploma is dedicated to study of formation conditions and coalescence features of unique corundum-spinel aggregates from Thurein-Taung deposit in Myanmar (Burma). These aggregates are first described and studied. The chemical composition of corundum and spinel is given, the effect of iron impurity on the color of spinel and on the parameters of its crystal lattice on the basis of X-ray diffraction analysis is traced. The surface of corundum on contact with spinel was studied in detail by dint of color cathodoluminescence which is shown the process of preceded spinel growth by resorption of corundum surface.

Applying of Raman spectroscopy method explored mineral and fluid inclusions in these minerals. The temperatures of homogenization of liquid carbon dioxide of fluid inclusions in corundum are determined. The optimal activities of magnesium and calcium and the fugacity of carbon dioxide are equal to $a_{\text{Mg}}=10^{-5}$; $a_{\text{Ca}}=10^{-1}$ and $f_{\text{CO}_2}=10^{-4}$, based on the analysis of mineral equilibria in the Al-Mg-O-CO₂-H₂S-C system. It is found that corundum-spinel aggregates formed about 400°C as a result of partial dissolution of corundum protocystal by high-temperature solutions containing magnesium and calcium, which caused crystallization of the spinel with an increase of acidity-alkalinity ($\text{pH} \geq 3.5$) and a decrease in the redox potential ($E_h \leq -0,3 \text{ V}$).

The master diploma was implemented at Institute of Earth Sciences's Mineralogy Department at the St. Petersburg State University.

52 pages, 8 tables, 30 illustrations

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Общие сведения о корунде и шпинели.....	7
1.1. Корунд.....	7
1.2. Шпинель.....	9
Глава 2. Характеристика месторождения Турейн-Таунг (Могок, Мьянма).....	11
2.1. Географо-геологический очерк района месторождения Турейн-Таунг.....	11
2.2. Минералогическая характеристика месторождения Турейн-Таунг.....	15
Глава 3. Исследования корунд-шпинелевых агрегатов.....	20
3.1 Характеристика корунд-шпинелевых сростаний.....	20
3.2. Методы и результаты исследования корунд-шпинелевых агрегатов.....	24
3.2.1. Методы исследования.....	24
3.2.2. Результаты исследования корунд-шпинелевых агрегатов.....	28
Глава 4. Включения в корунде и шпинели.....	36
4.1 Определение состава минеральных включений.....	38
4.2. Исследование флюидных включений.....	43
Глава 5. Обсуждение результатов.....	44
Заключение.....	49
Список литературы.....	50

Введение

Магистерская диссертация посвящена изучению уникальных корунд-шпинелевых агрегатов из месторождения Турейн-Таунг (Thurein-Taung), привезённых П. Б. Соколовым в 2016 г. из Могока (Мьянма) и любезно предоставленных автору для исследований. В распоряжении автора было 5 образцов, представляющих собой срастания корунда и шпинели: шестоватые агрегаты шпинели, обрастающие кристаллы корунда.

Актуальность работы заключается в том, что такой прекрасный коллекционный материал – корунд-шпинелевые срастания – не изучены. Это связано, по-видимому, с уникальностью и редкостью объектов, и, во-вторых, с ограниченным доступом к месторождению для проведения геологических и минералогических исследований, поскольку въезд для иностранных геологов в Мьянму с начала 2017 года закрыт. Информация о минералогии месторождения Турейн-Таунг также практически отсутствует. Настоящая работа опирается на книгу американского геолога Теда Темелиса (Themelis, 2008), работавшего многие годы в Мьянме.

Цель работы: изучить корунд и шпинель, образующие срастания; понять причину образования таких агрегатов.

Задачи:

1. Проанализировать литературные источники для получения информации о срастаниях корунда и шпинели в природе.
2. Детально изучить состав корунд-шпинелевых агрегатов из месторождения Турейн-Таунг и характер границ между корундом и шпинелью.
3. Определить состав включений в корунде и шпинели на основе микронзондового анализа и рамановской спектроскопии.

Методы исследования. Для выполнения поставленных задач было сделано следующее:

- изучены литературные источники, посвященные минералогии корунда и шпинели;

– изготовлены двустороннеполированные пластинки (от 2x1 см до 1,5x3 см), охватывающие одновременно и ядро корунда в агрегате, и нарастающую на него шпинель;

– сфотографированы образцы и изучены сделанные из них пластинки с помощью поляризационного микроскопа Leica DM4500 P, снабженного цифровой камерой Leica DFC 495;

– изучен химический состав корундов и шпинелей в разных агрегатах;

– детально исследована граница и область контакта между корундом и шпинелью с помощью микроскопа Hitachi S-3400N с аналитической приставкой спектрометра Oxford Instruments X-Max 20; сканирующего лазерного конфокального микроскопа Leica TCS SP5 MP и цветной катодолюминесценции на рентгеновском микроанализаторе MS-46 французской фирмы «Самеса»;

– измерены параметры кристаллической решётки шпинели в агрегатах на монокристалльном дифрактометре Bruker Apex II;

– изучены включения в корунде и в шпинели с помощью рамановского спектрометра HoribaLabRamHR800;

– определена температура частичной гомогенизации углекислотно-водных включений в корунде на микроскопе Olympus BX53F с термостолком Linkam THMS600.

Полученные результаты были доложены на совещаниях Кратц-2017 в октябре 2017 года и ИГЕМ РАН в ноябре 2017 года и опубликованы.

Автор выражает благодарность: П.Б. Соколову, В.Н. Бочарову, Н.С. Власенко, О.М Жиличевой., А.А. Золотарёву млад., С.Ю. Янсон, К.А. Бенкелу, М.В. Никитиной за помощь и консультации в процессе выполнения данной работы, а также выражает отдельную благодарность научному руководителю Н.И. Пономарёвой.

Глава 1. Общие сведения о корунде и шпинели

1.1. Корунд

Широко известные драгоценные камни синий сапфир и красный рубин представляют собой прозрачные красиво окрашенные разновидности корунда. Название минерала происходит от санскритского «корвинда», а его благородных разновидностей – от латинских «sapphires» и «guber», означающих «синий» и «красный» соответственно.

Наряду с жемчугом и алмазами рубин и синий сапфир являются неперменным украшением династических регалий – корон, скипетров–символов государственной власти и могущества императоров, королей и царей. С появлением фасетной огранки, существенно усилившей яркий блеск и цвет драгоценных камней, сапфир широко применяется в качестве вставок в ювелирных изделиях. В настоящее время, как и прежде, природный синий сапфир и особенно рубин ценятся чрезвычайно высоко. Они идут во вставки в дорогие ювелирные изделия и являются эквивалентом валюты (Банк, 1978; Корнилов, Солодова, 1987).

К сапфирам относятся не только традиционные голубые или синие разновидности благородного корунда, но и зеленые, желтые, фиолетовые, розовые, бесцветные, т. е. любые по цвету, за исключением красных (рис.1).

Химическая формула корунда - Al_2O_3 , он имеет тригональную сингонию. Корунд распространен довольно широко и встречается в разнообразных по составу и происхождению горных породах (Киевленко и др., 1982).

Хорошие кристаллы встречаются в сиенитах, сиенит-пегматитах, нефелиновых сиенитах, то есть в магматических породах, пересыщенных алюминием и недосыщенных кремнием (Булах, Кривовичев, Золотарев, 2008). Наиболее крупные скопления корунда приурочены к метаморфическим горным породам. Кристаллы ювелирного корунда можно найти в некоторых гнейсах и в мраморах.

Как породообразующий минерал он наблюдается в некоторых кристаллических сланцах и роговиках высоких ступеней метаморфизма, скарнированных мраморах, вторичных кварцитах, корундовых сиенит-пегматитах и плагиоклазитах.



Рисунок 1. Гексагональный кристалл сапфира на биотите (Transvaal, South Africa). Размер – около 6 см (Wesley B., 2017)

В виде второстепенного и акцессорного минерала корунд присутствует в перидотитах, щелочных и нефелиновых сиенитах, гранитах, гранитных пегматитах, базальтах, андезитах, трахитах и других магматических породах. Ввиду высокой твердости и устойчивости к выветриванию корунд является обычным минералом россыпей. К наиболее важным коренным источникам, при разрушении которых создаются крупные россыпные месторождения драгоценного корунда, относятся рубиноносные мраморы и скарны, а также сапфиноносные базальты, эндоскарны, плагиоклазиты и тремолититы в магнезиальных мраморах. Крупнейшие россыпи сапфира разрабатываются на востоке Австралии, в Таиланде и Кампучии.

Связь некоторых аллювиальных россыпей сапфира со скарнами, развитыми на контакте тел сиенитов с кальцит-доломитовыми мраморами, например, установлена в Шри-Ланке. В Мьянме источниками россыпей сапфира являются «полевошпатовые» жилы, под которыми, вероятно, подразумеваются сапфиноносные плагиоклазиты, а в некоторых случаях – сапфиноносные сиенитовые пегматиты (Шуман, 1986).

У корунда существуют разновидности в зависимости от примесей-хромофоров: без примесей – прозрачные или белые лейкосапфиры, с хромом – красный рубин, с железом и титаном – синие сапфиры.

1.2. Шпинель

Шпинель (рис. 2) принадлежит к числу драгоценных камней и известна так же давно, как рубин или сапфир (Банк, 1978; Корнилов, Солодова, 1987; Булах и др., 2008).

Кристаллохимическая формула шпинели - $MgAl_2O_4$. Изоморфные примеси – Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, Cr, Zn и другие.

Цвет шпинели может быть разным в зависимости от хромофоров, но идеально чистое вещество должно быть бесцветным.

Кроваво-красную шпинель нередко принимают за рубин из-за большого сходства окраски, яркого блеска и высокой твердости. Установлено, что красная и розовая окраска шпинели обусловлена примесью Cr^{3+} , замещающего Al^{3+} в октаэдрических позициях, зеленая и бурая - Fe^{2+} (в зависимости от общего количества железа и соотношения его валентностей), а фиолетовые и красно-бурые тона - одновременным присутствием хрома и железа (Балицкий и др., 1984).

Шпинель - довольно распространенный в природе минерал. Она широко развита в глубокометаморфизованных глиноземистых породах - кристаллических сланцах и гнейсах, а также в доломитовых или магнезитовых мраморах. Кроме того, она встречается в контактовых роговиках, ультраосновных породах, пегматитах и различных метасоматических образованиях, таких как магнезиальные скарны, образовавшиеся по магнезитовым мраморам на контакте с мигматизированными гнейсами и другими алюмосиликатными породами. В скарнах ювелирная шпинель ассоциирует с флогопитом, форстеритом, хондродитом, серпентином и кальцитом (Киевленко и др., 1982).



Рисунок 2. Шпинель (Choudhary, Golecha, 2007)

Шпинель образуется в виде хороших кристаллов и зёрен в метаморфических высокомагнезиальных породах, например, как один из минералов диопсидо-флогопито-кальцитовых метасоматитов в архейских гнейсах и сланцах. Минеральная ассоциация всех месторождений – кальцит и магнезиальные силикаты: диопсид, форстерит, флогопит.

Шпинель устойчива к процессам выветривания и накапливается в россыпях. Основной ее источник - россыпные месторождения, возникшие главным образом за счет шпинеленосных магнезиальных скарнов. Ювелирная шпинель обычно сопутствует рубину в скарновых месторождениях, как, например, в Верхней Бирме (Шуман, 1986).

Глава 2. Характеристика месторождения Турейн-таунг (Могок, Мьянма)

2.1 Географо-геологический очерк района месторождения Турейн-Таунг

Месторождение Турейн-Таунг географически расположено в центральной части Мьянмы, одной из стран обширного региона Юго-Восточной Азии, также более известной как Бирма, переименованной после военного переворота в 1989 году (Васильев, 2009). Мьянма расположена в Юго-Восточной Азии в западной части полуострова Индокитай. Она граничит с Индией на северо-западе, с Бангладеш на западе, с Китаем на северо-востоке, с Лаосом на востоке и с Таиландом на юго-востоке. На юге и юго-западе страна омывается водами Бенгальского залива и Андаманского моря (рис. 3).



Рисунок 3. Схема расположения месторождения Турейн-Таунг на территории Мьянмы (Themelis, 2008)

Район месторождения приурочен к Могокскому метаморфическому (каменному) поясу (рис. 3), который известен с древнейших времён благодаря обилию драгоценных камней: рубину, шпинели, сапфиру, аквамарину, перидоту и т.д. (American Museum of Natural History, 2014). Он простирается приблизительно с юга на север страны на 1500 километров в длину и от 22 до 40 километров в ширину (Themelis, 2008).

Могокский метаморфический район это средне-кайнозойский орогенический пояс, который подвергается значительной эрозии из-за выветривания. Он образован метаморфическими породами, состоящими преимущественно из слюдяных сланцев, мраморов, карбонат-силикатных пород, гнейсов и небольшого количества 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 (M_1 и M_2 на рис. 4), содержащими рубин, сфен, диопсид, шпинель, графит, флогопит, хондродит, апатит, форстерит, перемежающимися с гранат-биотитовыми и лейкократовыми гнейсами и редко встречающимися силлиманит- и кордиеритсодержащими гнейсами.

Метаосадочные породы прорваны телами лейкогранитов, сложенных преимущественно щелочными полевыми шпатами и кварцем с чёрным турмалином и биотитом. В десяти километрах от месторождения Турейн-Таунг на северо-восток установлены выходы щелочных и щелочно-полевошпатовых сиенитов с сапфиром.

Как показано на рис. 4, на карте месторождения на месте выхода мраморов показан значок, отвечающий скарнам. По-видимому, месторождение относится к скарнированным мраморам, образовавшимся на контакте дайки и метаосадочных пород.

Исследования, проводимые Геологической службой Горнодобывающего Министерства Мьянмы (The Ministry of Mines), установили ещё в конце 1960-ых годов, что корунд области Турейн-Таунг приурочен к уртит-ийолитовой дайке, расположенной в метаосадочных породах (мраморах) (Куав, 2007) (рис. 5).

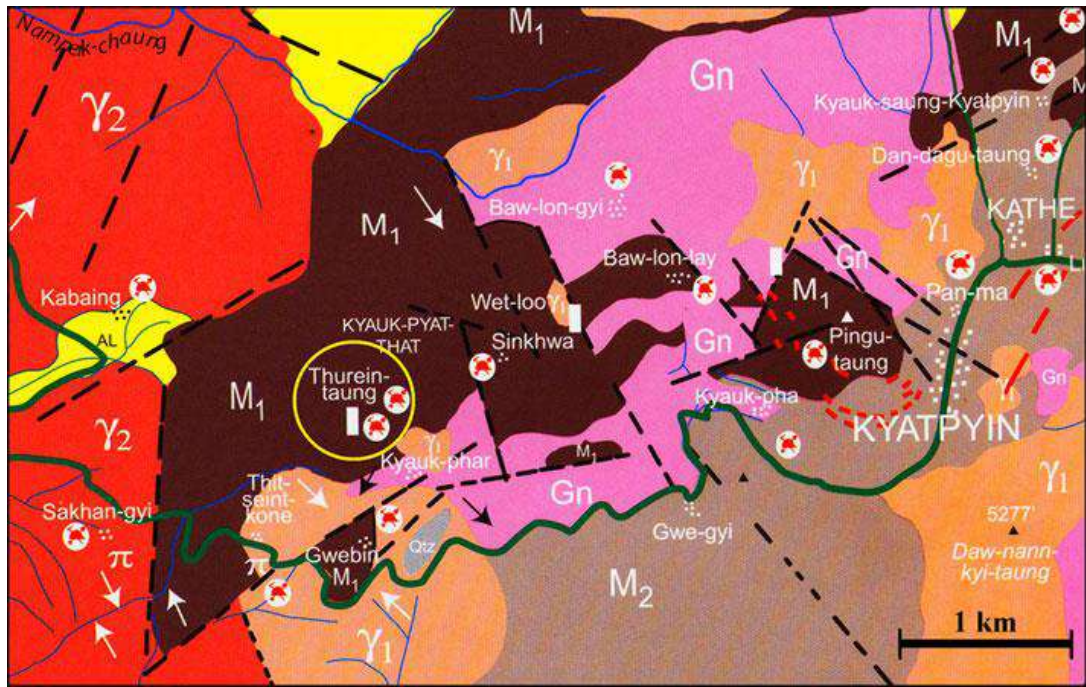


Рисунок 4. Геологическая карта магматических и метаосадочных пород Могока.
 Жёлтым кругом обозначено месторождение Турейн-Таунг (Themelis, 2008)

Таблица 1

Легенда к рисунку 4 (Themelis, 2008)

AL	Аллювий		
γ_1	Лейкограниты, сложенные щелочным полевым шпатом и кварцем с чёрным турмалином, гранатом и биотитом		
γ_2	Биотитовые граниты, сложенные преимущественно кварцем, щелочным полевым шпатом, биотитом с апатитом и цирконом		
M ₁	Мрамор (M ₁), содержащий: рубин, сфен, диопсид, шпинель, графит, флогопит, хондрит, скаполит, пирит		
M ₂	Мрамор (M ₂), содержащий: графит, флогопит, и карбонатно-силикатные породы, с апатитом, форстеритом, диопсидом, шпинелью, гранатом, хондритом		
Gn	Гранат-биотитовые и лейкократовые гнейсы; также редко встречающиеся силлиманитовые и кордиеритовые гнейсы		
	Скарн, содержащий драгоценные камни		Разрабатываемые месторождения

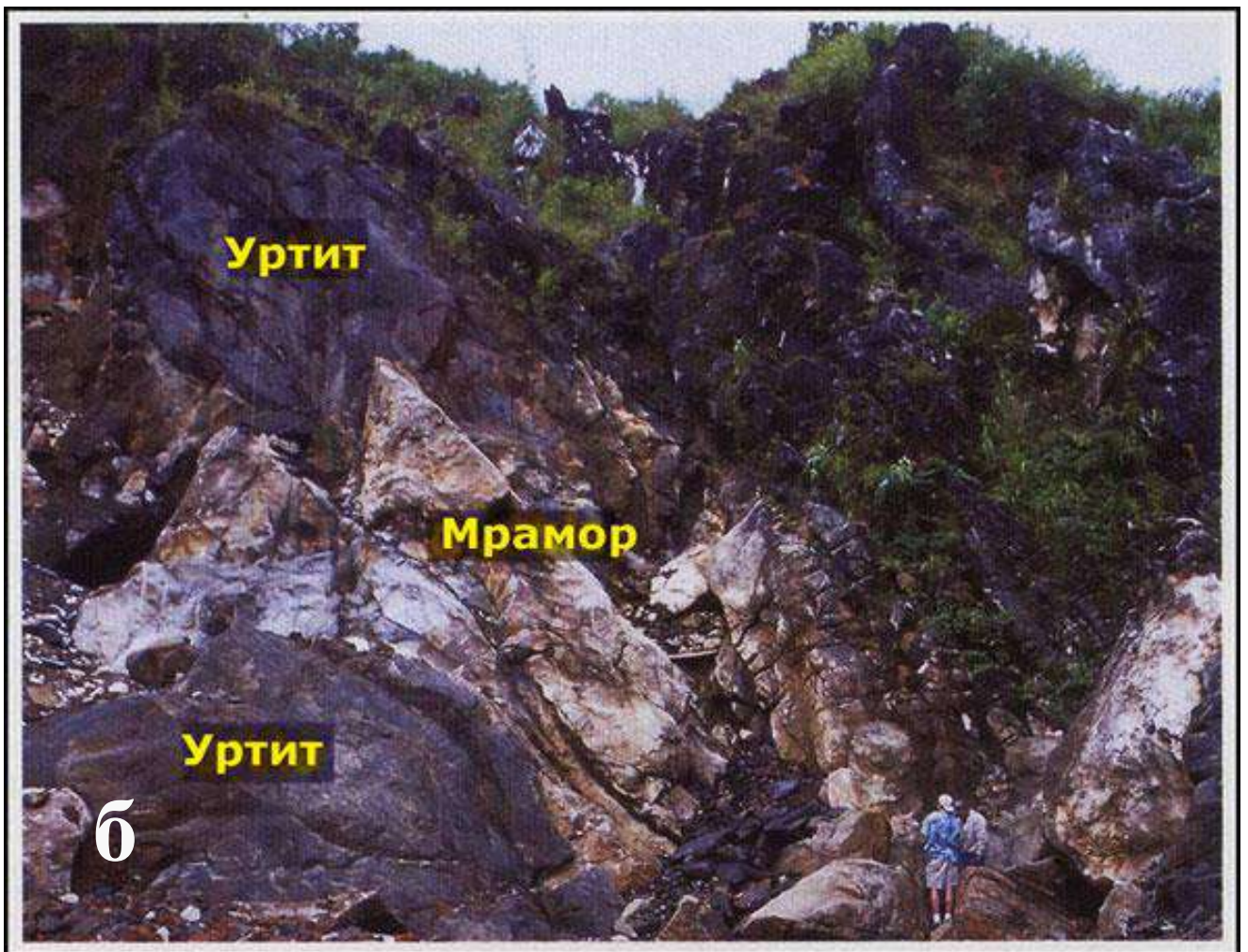
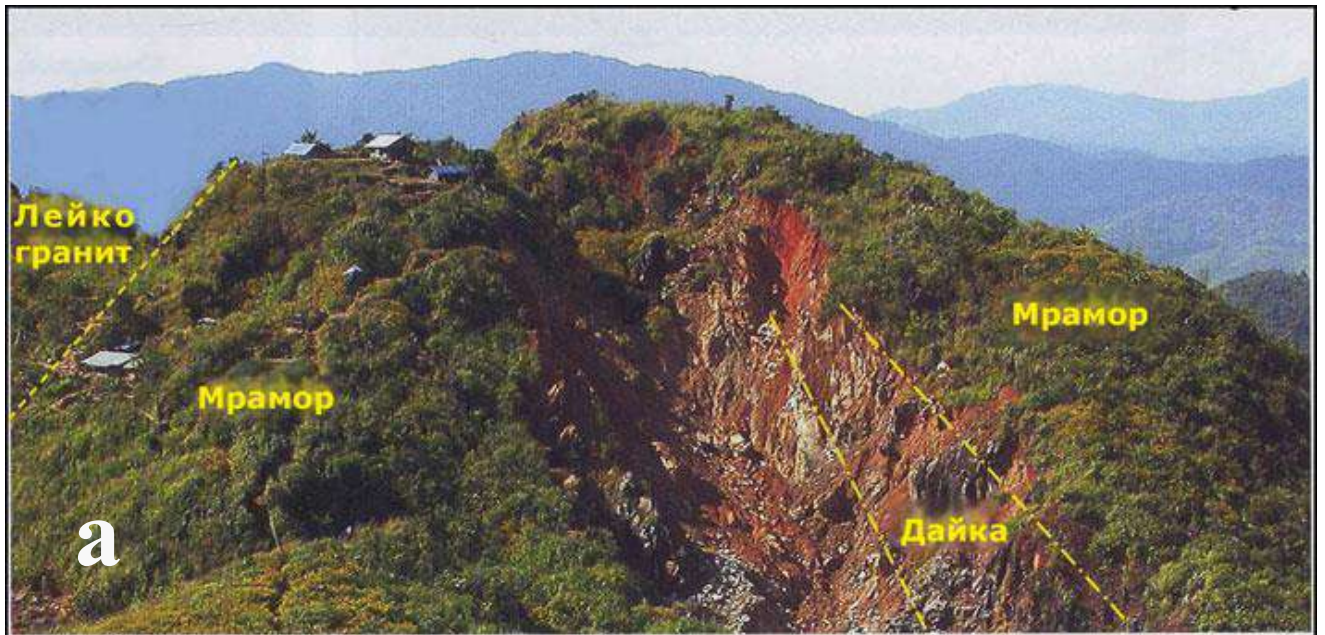


Рисунок 5. а – общий вид карьера с йолит-уртитовой дайкой, вскрытой в его стенке, на месторождении Турейн-Таунг. Штриховыми линиями показаны условные границы между телом лейкогранита и мрамором, и между дайкой и вмещающим мрамором;
 б – йолит-уртитовая дайка в стенке карьера (Themelis, 2008)

2.2. Минералогическая характеристика месторождения Турейн-Таунг

Проявления корунда на месторождении Турейн-Таунг представляют собой сапфировые «конкреции» по Т. Темелису, встречающиеся исключительно в Мьянме, на месторождении Турейн-Таунг (рис. 6). При этом эти срастания корунда и шпинели никем до сих пор не изучались. Единственное упоминание об образовании тонкой каёмки шпинели вокруг сапфира из месторождения Його-Галч есть в работе В.В. Яковенко (2013).



Рисунок 6. Распределение сапфировых агрегатов (конкреций) в дайке месторождения Турейн-Таунг (Themelis, 2008)

Фотографии корунд-шпинелевых агрегатов и их распределение в дайке на месторождении Турейн-Таунг приведены в книге Т. Темелиса, и показано их место в схематической модели формирования месторождения на контакте диопсидовых мраморов и ийолит-уртитовой дайки, внедрившейся в метаосадочные породы (рис. 7).



Рисунок 7. Примерная модель формирования месторождения Турейн-Таунг на контакте ийолит-уртитовой дайки с метаосадочными породами (мраморами карбонатно-силикатными). Цифрами отмечены номера образцов, взятых из соответствующего участка (Themelis, 2008)

Образцы корунд-шпинелевых сростаний, предоставленные автору для исследований, не позволяют судить о минеральном составе вмещающих их пород, поскольку они представляют собой конкреции, «желваки», ядро которых сложено корундом, а периферическая их часть – шестоватым агрегатом шпинели. Поэтому ниже приведена краткая минералогическая характеристика месторождения по данным Т. Темелиса (2008).

На рис. 7 отмечены номера образцов, отобранных в процессе документации месторождения, а на рис. 7а приведены их фотографии и дано описание пород, взятых из контактовой зоны и на некотором удалении от ийолит-уртитовой дайки.

Мрамор (рис. 7а, обр. 1), находящийся на некотором удалении от скарнированной зоны, сложен в основном кальцитом и содержит в качестве второстепенных минералов: графит, флогопит, скаполит, пирит.

Диопсидовый мрамор вблизи ийолит-уртитовой дайки представлен карбонатно-силикатными породами. Он из кальцита (около 80%), диопсида (5%), скаполита (3%), амфибола (2%); хондродита, флогопита, сфена (титанита) и брусита (вместе 5%). Здесь же отмечаются ксенолиты магматической породы - ийолит-уртитовой дайки (рис. 7а, обр 2, 3 и 4).

Уртитовая часть дайки сложена в основном нефелином (около 70% от общего объёма), коричневой роговой обманкой, эгирином, авгитом, промежуточным полевым шпатом, кальцитом. Акцессорные минералы: биотит, циркон и магнетит.

Породы ийолитовой части главным образом состоят из плагиоклаза и нефелина (около 50% от общего объёма), желтовато-коричневой роговой обманки и диопсида. В качестве акцессорных минералов установлены авгит, скаполит, циркон и пирит (Куау, 2007).

Зона контакта диопсидового мрамора с ийолит-уртитовой дайкой (скарновая зона) сложена агрегатом слюды, изменённого кальцита и графита, а также калиевым полевым шпатом. Здесь же установлены кристаллы сапфира - «сапфировые конкреции» (по Т. Темелису) (рис. 7а, обр. 5 и 6).

Полный список минералов, установленных в диопсидовом мраморе, ийолите и уртите приведен в табл. 2 (Куау, 2007; Themelis, 2008).



Образец 1. Мрамор, не содержащий драгоценных камней. Размер 31 мм



Образец 2. Реликт магматической породы в диопсидовом мраморе. Размер 44 мм



Образец 3. Порода, слагающая дайку, с минеральной ассоциацией: слюда, графит, кальцит. Размер 29 мм



Образец 4. Агрегат сапфира, слюды, кальцита, графита, полевого шпата. Размер 52 мм



Образец 5. Агрегат слюды, изменённого кальцита и графита на контакте с «сапфировой конкрецией». Размер 47 мм



Образец 6. Сапфир в калиевом полево шпате из скарновой зоны. Размер 83 мм

Рисунок 7а. Образцы пород, слагающих мрамора, не затронутые процессами скарнирования, а также образцы пород из зоны контакта диопсидового мрамора с ийолит-уртитовой дайкой (Themelis, 2008)

Минералы, слагающие ийолит–уртитовую дайку и диопсидовый мрамор на контакте с ней (Куав, 2007;Themelis, 2008)

Порода	Уртит-ийолитовая дайка		Диопсидовый мрамор
	Уртит	Ийолит	
Минералы	Роговая обманка $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe,Al})_5[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	Роговая обманка $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe,Al})_5[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	Кальцит CaCO_3
	Эгирин $\text{Na,Fe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Диопсид $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Диопсид $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$
	Нефелин $(\text{Na,K})\{\text{AlSiO}_4\}$	Нефелин $(\text{Na,K})\{\text{AlSiO}_4\}$	Скаполит $\text{Na}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_3\text{Cl} - \text{Ca}_4[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]_3[\text{SO}_4,\text{CO}_3]$
	Авгит $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$	Плагиоклаз $\text{Na}\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\} - \text{Ca}\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\}$	Амфибол (антофиллит) $(\text{Mg,Fe})_7 [\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$.
	Кальцит CaCO_3	Авгит $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$	Хондродит $\text{Mg}_5[\text{SiO}_4]_2\text{F}_2$
	Биотит $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\} \cdot (\text{F,OH})_2$	Скаполит $\text{Na}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_3\text{Cl} - \text{Ca}_4[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]_3[\text{SO}_4,\text{CO}_3]$	Флогопит $\text{KMg}_3\{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\} \cdot (\text{F,OH})_2$
	Циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$	Циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$	Брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$
	Магнетит FeFe_2O_4	Пирит FeS_2	Сфен (титанит) $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$

Глава 3. Исследования корунд-шпинелевых агрегатов

3.1. Характеристика корунд-шпинелевых сростаний

Имеющиеся у автора образцы представляют собой корунд-шпинелевые сростания или «сапфировые агрегаты», похожие по Т. Темелису (2008) на конкреции (рис. 8): корунд в виде ядра, а шестоватый агрегат шпинели обрастает его. Такие образования по данным Т. Темелиса (2008) установлены в изменённых участках дайки ийолит-уртитов, где они в виде скоплений или одиночных конкреций были найдены в глиноподобном материале.

Им выделено два типа таких «сапфировых агрегатов»:

Тип А. Агрегат состоит из одиночного кристалла сапфира, заключённого в белый глиноподобный материал;

Тип Б. Агрегат образован несколькими кристаллами сапфира, которые также заключены в белый глиноподобный материал.

Исследуемые в работе образцы могут быть отнесены к конкрециям типа А (рис. 8-11).



Рисунок 8. Корунд-шпинелевая «конкреция» из месторождения Турейн-Таунг (Мьянма)

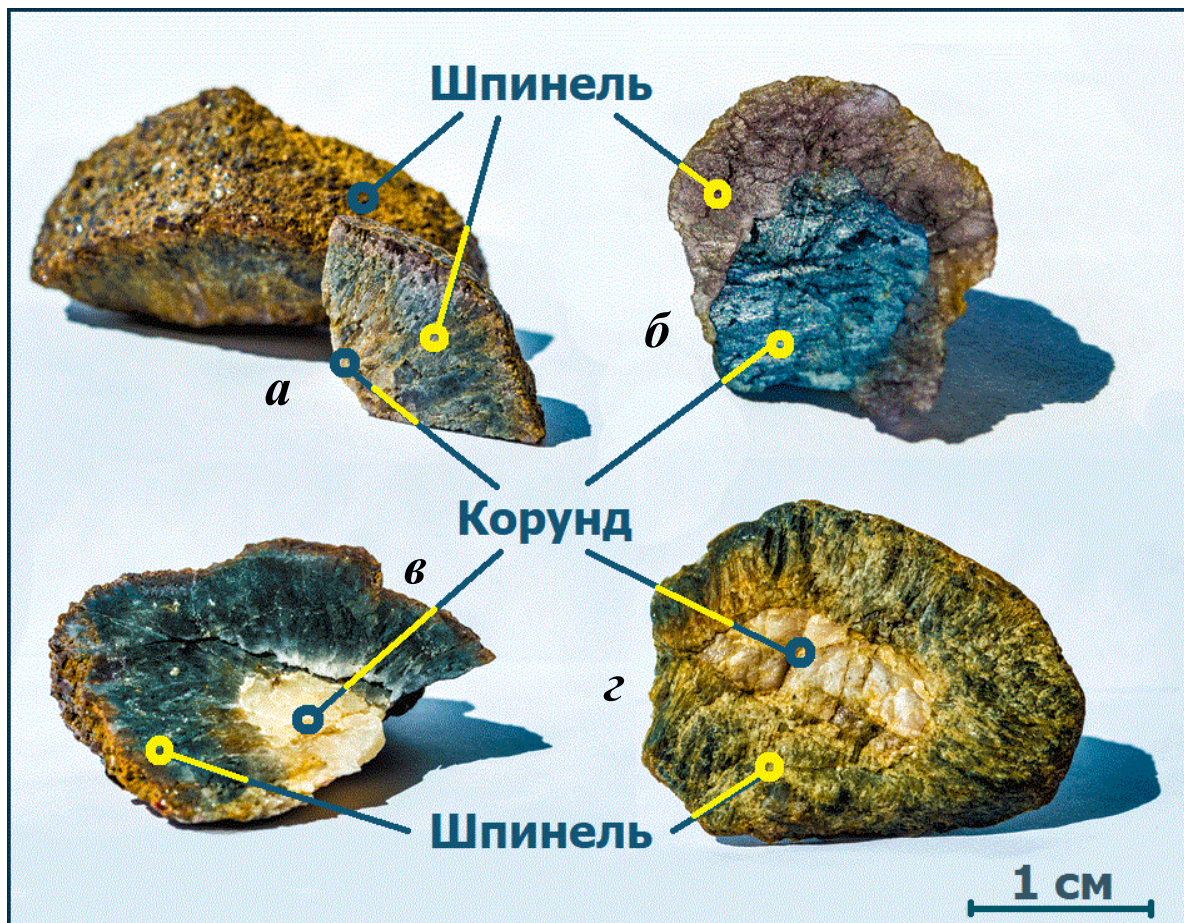


Рисунок 9. Корунд-шпинелевые «конкреции» из месторождения Турейн-Таунг (Мьянма). а, в, г – ядро конкреций представлено лейкосапфиром; б – ядро конкреции – сапфир

Основываясь на цвете ядра агрегатов, можно сказать, что корунд в них является либо сапфиром (рис. 8, 9,б; 11а,б), либо лейкосапфиром (рис. 9а,в,г; 10, 11в). Шестоватые агрегаты шпинели характеризуются различными окрасками: серо-коричневой (рис. 8, 9г, 10), тёмно-фиолетовой (рис. 9б, 11а,г), коричневой (рис. 11в), серо-синей (рис. 9а,в). Макроскопические наблюдения позволяют выявить значительное увеличение размера зёрен шпинели от центра к периферии агрегата: от 0,5-1 мм на границе с корундом, до 0,5-1 см во внешней зоне его (рис. 10).

Для детального исследования сростаний корунда и шпинели были изготовлены двустороннеполированные пластинки из разных корунд-шпинелевых агрегатов. Пластинки охватывали корундовое ядро, границу со шпинелью и периферию агрегата. Первичные исследования поверхности сростаний корунда и шпинели под биноклем показали, что граница между ними неровная, волнистая (рис. 11). Шпинель часто образует заливы по трещинам и неровностям в корунде, маркируя её, что делает их границу чёткой (рис. 11, г). Это свидетельствует о том, что прежде, чем началось нарастание шпинели на

корунд, последний подвергся резорбции, то есть говорит о реакционном взаимодействии минерала с раствором, отражая тем самым изменения физико-химических условий кристаллизации. К такому же выводу пришла и В.В. Яковенко в своей работе (2013).



Рисунок 10. Увеличение размеров зёрен шпинели по направлению её роста: от границы с корундом до внешней зоны конкреции

Обрастание корунда шпинелевой каймой или «рубашкой» шириной около 4 мкм было отмечено В.В. Яковенко для образцов из месторождения Його-Галч в США, где каемка повторяет контуры сапфира, образуя заливы по трещинам и неровностям. По химическому составу шпинель, обрастающая корунд, относится к глиноземистым разновидностям (плеонаст). Более магнезиальная шпинель находится в «заливах» внутри корунда, а железистая - непосредственно на контакте корунда и вмещающей породы (Яковенко, 2013).

Корунд-шпинелевые сростания можно рассматривать как псевдоморфозы шпинели по корунду (Краснова, Петров, 1997). Как показано этими авторами для сростаний такого типа, корунд в данном случае является протокристаллом, который обрастает параллельно-шестоватым агрегатом шпинели, образуя шаровидный агрегат - конкрецию (рис. 12).

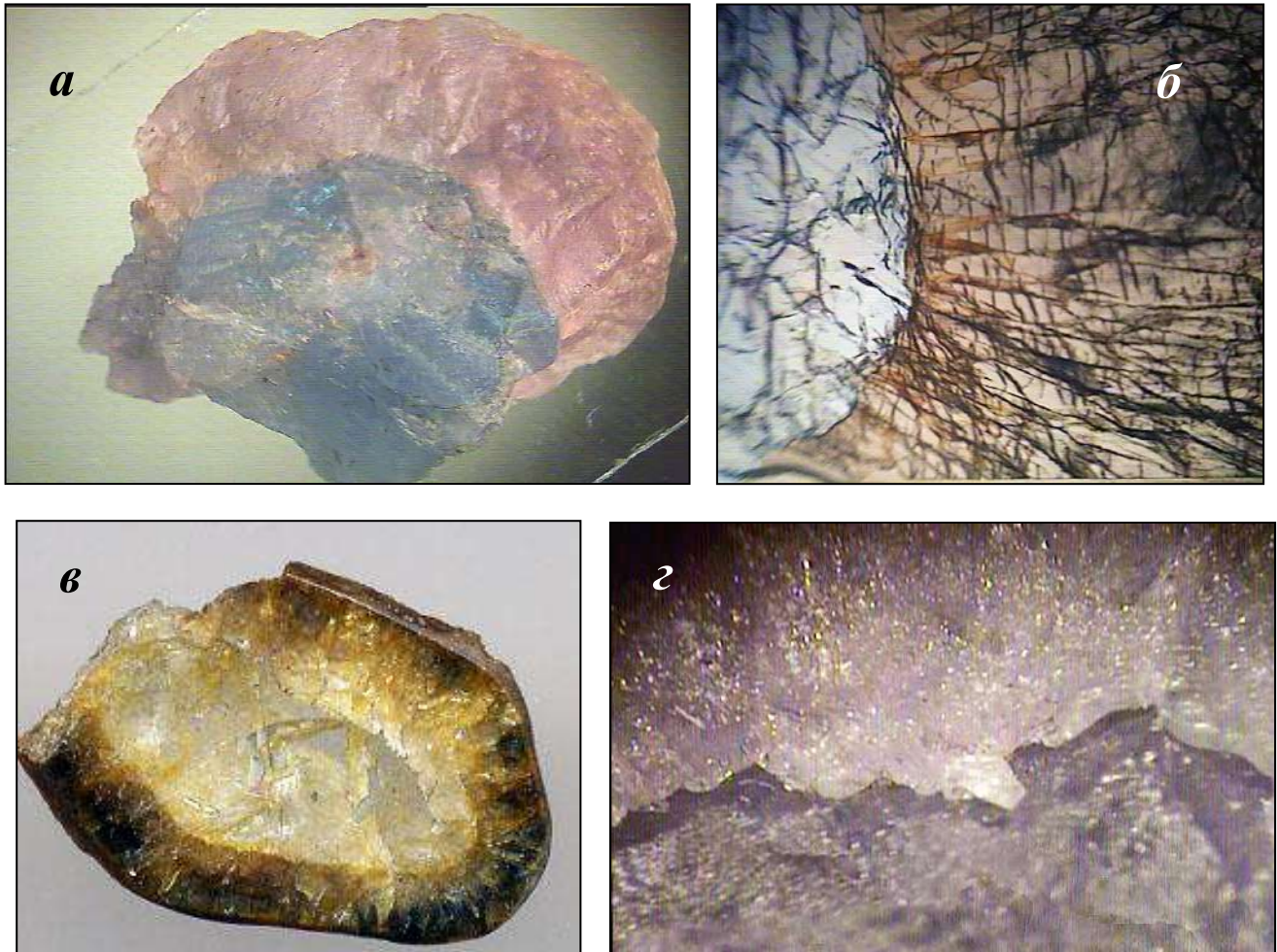


Рисунок 11. Обрастание сапфира (а) и лейкосапфира (б, в) шестоватыми агрегатами шпинели. Маркирование границы минералов при заполнении шпинелью трещин и неровностей на поверхности корунда (г)

По терминологии Гликина А.Э. и Синай М.Ю. (цитируется по Красновой Н.И. и Петрову Т.Г., 1997) такие агрегаты являются контурными псевдоморфозами или периморфозами. Они формируются в системах с всаливанием при снижении температуры. В этом случае в более высоком по температуре 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 и сопутствующее этому некоторое укрупнение выпавших индивидов нового протокристалла (рис.12).

В случае обменных реакций с осаждением нерастворимого продукта вне протокристалла образование периморфоз происходит по этой же схеме (рис. 12).



Рисунок 12. Виды периморфоз (Краснова, Петров, 1997)

При формировании периморфоз рост индивидов направлен от поверхности протокристалла наружу - в сторону окружающего раствора, как у обычных псевдоморфоз.

3.2. Методы и результаты исследования корунд-шпинелевых агрегатов

3.2.1. Методы исследования

Сканирующая электронная микроскопия (SEM). Для изучения состава исследуемых образцов корунда и шпинели были изготовлены плоско-полированные пластинки. Исследование состава образцов проводилось Н.С. Власенко и В.В.Шиловских в Научном Парке СПбГУ, РЦ «Геомодель» на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S3400N с энергодисперсионным спектрометром Oxford X Max-20. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20кВ, ток 1,5 нА, экспозиция на точку 30 сек. В качестве стандартов использовались аттестованные природные и синтетические материалы. Перед проведением исследования поверхность полированных образцов напылялась углеродом.

Электронная микроскопия. Детальное изучение характера границы минералов в агрегате и микроанализ присутствующих фаз проводилось в РЦ Микроскопии и микроанализа под руководством С.Ю. Янсон. Исследования выполнялись на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с аналитическими приставками спектрометр Oxford Instruments X-Max 20 для энерго-дисперсионного 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 (3 кВ ускоряющее напряжение, SE).

Ускоряющее напряжение от 300 В до 30 кВ. Максимальный размер исследуемого образца должен быть не больше 200 мм диаметр и 55 мм в высоту. Аналитическая приставка позволяет определить любые элементы от бериллия, обеспечивает стабильный результат при скорости счета до 100000 импульсов в секунду, гарантирует стабильность положения пика ± 1 эВ. Гарантированное разрешение: на линии $K\alpha$ Mn 127 эВ на линии $K\alpha$ C 56 эВ. Точность анализа – 1 весовой процент. Перед анализом было произведено графитовое напыление на полированную пластинку.

Сканирующая лазерная конфокальная микроскопия. Исследование проводилось под руководством К.А. Бенкена на приборе Leica DMI6000CS с моторизованным XY-столиком и модулем автофокусировки по Z-оси. Перемещение препарата по осям X/Y 120/120 мм с точностью 3 мкм, по оси Z – 1.5 мм, шаг – 3 нм. Источник света - галогеновая лампа мощностью 150 Вт, флуоресцентный осветитель с гибким световодом и регулировкой яркости, замена лампы без необходимости юстировки. Источники лазерного излучения, длина (длины) волны, максимальная мощность выходная/ в фокальной плоскости: Ar 458/476/488/514 нм, <200/<30, Ar 458/476/488/514 нм, <500/<125, HeNe, 543 нм, <1.5/ <0.5, HeNe, 633 нм, <15/ <4. Был использован сухой не иммерсионный 10-кратный объектив.

Сканер тандемный (для высокого разрешения) и резонансный (для высокой скорости) сканеры. Стандартный сканер имеет максимальное разрешение – 8196 x 8196 пикселей, поле зрения – 22 мм. Диапазон скоростей сканирования линии – 1-2800 Гц. Частота обновления кадра: 512x512 пикселей – 5 Гц, 512x16 пикселей – 50 Гц. Диапазон изменения масштаба изображения – 1.0-64x. Поворот поля сканирования – 200° в обоих направлениях.

Резонансный сканер имеет максимальное разрешение – 1024x 1024 пикселей, поле зрения – 15 мм. Диапазон скоростей сканирования линии – 8-16 кГц. Частота обновления кадра: 512x512 пикселей – 28 Гц, 512x16 пикселей – 290 Гц. Диапазон изменения масштаба изображения – 1.7-64x. Поворот поля сканирования – 200° в обоих направлениях. Система светоделиителя сканера: позволяет использовать для возбуждения флуоресценции любое сочетание лазерных линий с селективностью 2 нм. Одновременно отделяет до 8 линий лазеров.

Рентгенодифракционные методы исследования. Определение параметров структуры шпинели выполнено А.А. Золотарёвым млад. в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» методом рентгеноструктурного анализа на монокристалльном дифрактометре Bruker Apex II, оснащённом плоским детектором отражённых рентгеновских лучей типа CCD (Bruker, 2014).

Цветная катодолюминесценция. Катодолюминесценция (КЛ) – метод возбуждения вещества потоками электронов, при котором возникает химический процесс в твёрдом теле (люминофоре) при его бомбардировке электронами, которые движутся с высокими скоростями. Этот метод позволяет исследовать оптические и электронные свойства неорганических материалов, таких как полупроводники, люминофоры, керамика и минералы (Reed, 1996).

Метод характеризуется высокой чувствительностью к изменениям электронной структуры материала (примесными структурным дефектам), даёт возможность исследовать изменение люминесцентных свойств материалов по глубине от 10-20 нм до нескольких микрон. Проведённая катодолюминесценции не монохроматическая, а цветная: показывает изображение, цвет и яркость которого в каждой точке соответствуют реальным яркостным и цветовым характеристикам катодолюминесцентного изучения, испускаемого соответствующим участком образца.

Катодолюминесцентные исследования корунда и шпинели проведены О.М. Жиличевой на рентгеновском микроанализаторе MS-46 французской фирмы «Самеса», оптическая система которого модернизирована и адаптирована под CCD-цифровую камеру высокого разрешения фирмы «Видескан» (Россия) модель 285/Ц/П-USB (SONYICX285AQ, цветная, ТЭ-охлаждаемая) в лаборатории ЛАМВ ИГЕМ РАН. Управляющее ПО «Videoscan Viewer».

В отличие от серийно производимых типов детекторов КЛ, предлагаемая схема, разработанная в ООО «Глаукон» (Россия), позволяет получать изображения катодолюминесценции в реальных цветах. Возбуждение люминесценции в образцах осуществлялось электронным пучком при облучении в вакууме при комнатной температуре. Регистрацию ЦКЛ проводили в режиме растра 300x300 мкм при ускоряющем напряжении 20кВ и токе 5 нА. Время экспозиции одного кадра в режиме сканирования составляло 60с. В связи с конструктивным ограничением площади

формирования изображения и стабильностью характеристик зонда регистрировали серию кадров с шагом $0,25 \times 0,35$ мкм.

Преимущество этой катодолюминесцентной установки состоит в возможности использования двух волновых спектрометров для идентификации фаз и непосредственной визуализации цвета КЛ в точке падения электронного зонда.

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-эталоны ($520,7$ см⁻¹). Использовалась дифракционная решетка 1800 ш/мм, диаметр конфокального отверстия 300 мкм. Время накопления данных от 2 до 10 сек. с количеством повторов от 2 до 15 . Мощность лазера варьировалась в пределах $5-50$ мВт. Зондирующий лазерный пучок фокусировался на образце через встроенный микроскоп Olympus BX-41 с объективами $10\times$ или $50\times$. Пятно фокуса на образце имеет диаметр 2 мкм. Встроенная видеокамера позволяет получить фотографию конкретного места регистрации спектра на образце. Рассеянный свет собирается тем же объективом и поступает на входное отверстие спектрометра и далее на дифракционную решетку с числом штрихов на мм 1800 . Разрешающая спектральная способность прибора $2-3$ см⁻¹.

Детектором служит CCD (couple charge device) матрица, которая охлаждалась до -70 градусов Цельсия с помощью термоэлектрического эффекта Пельтье. Управление спектрометром и обработка полученных спектров осуществляется через программу Labspec. Также для обработки спектров использовалась программа Origin. Расшифровка спектров производилась через электронную базу сайта RRUFF. Во время съёмок 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 съёмка одного и того же включения проводилась неоднократно до тех пор, пока совмещение получившихся спектров не выдавало более-менее чёткую 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 порядка ± 7 °С Визуализация процесса осуществляется с помощью программы, входящей в комплект с оборудованием. Исследования проводились под руководством В.Н. Бочарова.

3.2.2. Результаты исследования корунд-шпинелевых агрегатов

Микронзондовый анализ корунда – сапфира и лейкосапфира – из конкреций (рис. 8-10) показал, что независимо от окраски минерал обладает однообразием состава: в нём не обнаружены элементы–примеси. В отличие от корунда, в шпинели постоянно фиксируется железо, которое в разных агрегатах варьирует от 0,1 до 1,5 вес.% (табл. 3), при этом вариаций содержания железа от центральной зоны конкреции к её периферии в пределах одного агрегата не установлено.

Таблица 3

Средний состав шпинели из корунд-шпинелевых агрегатов

№№ образца	Цвет шпинели	n	Содержание компонентов в вес. %		
			MgO	Al ₂ O 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	Тёмно-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 кристаллохимических формулах					
			Mg	Al	Fe ²⁺
ММ-38а	Сиренево-серый		0,97	2	0,03
ММ-33	Голубовато-серый		1	2	0
ММ-5	Тёмно-серый		0,96	2,02	0,01
ММ-38б	Желтовато-бурый		0,96	2,01	0,02
Примечание: n - количество определений					

Параметры кристаллической решётки шпинели, определённые в разных участках шпинелевого агрегата, практически между собой не различаются. (табл. 4). Выявлена тенденция увеличения параметра a в шпинели при переходе от границы с корундом к периферии агрегата.

Таблица 4

Параметры кристаллической решётки шпинели

Образец	Параметры, в Å	Al*	Mg*	R- фактор в %
Обр.1 – шпинель на границе с корундом	$a = 8.0818(5)$ $V = 527.87(6)$	1	1	1.25
Обр.2 – середина 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. * - заселённости позиции Al и Mg равны единицам во всех образцах. R - фактор, параметр уточнения, ниже 5% уточнение считается очень хорошим				

Для детального изучения границы агрегатов и исследования поверхности корунда, обрастающего шпинелью, использовался метод катодолюминесценции. Для этого были изготовлены 5 двустороннеполированных пластинок из разных корунд-шпинелевых агрегатов. Пластинки охватывали корундовое ядро, границу со шпинелью и периферию агрегата. Перед изучением образцов было осуществлено их напыление графитовым слоем.

При облучении пластинки агрегата электронным пучком в вакууме при комнатной температуре была зафиксирована люминесценция корунда. Во всех образцах корунд отличается яркой люминесценцией огненно рыжего цвета разной насыщенности (рис. 13).

В отличие от корунда, шпинель практически не светится (рис. 14). Это связано, по-видимому, с тем, что в качестве микропримеси она содержит железо, которое препятствует возбуждению минерала (Жиличева, 2010).

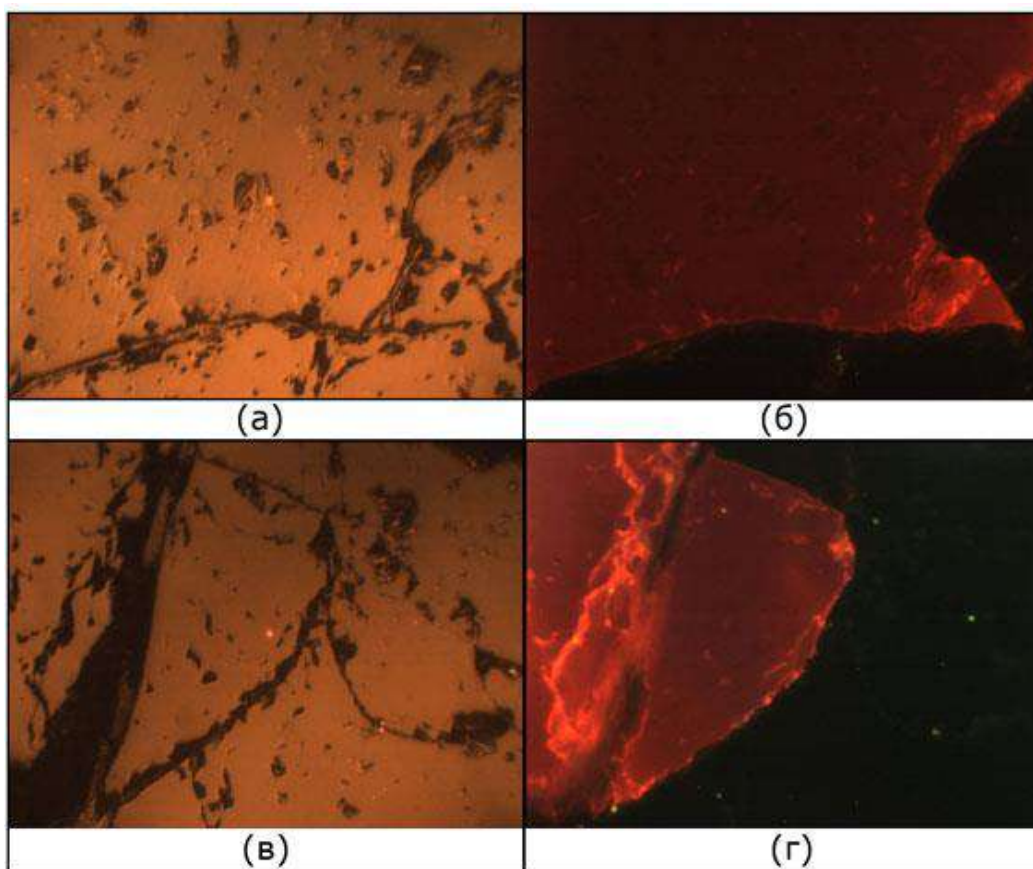


Рисунок 13. Возбуждение корунда методом катодолуминесценции. (а) и (в) – образец корунд-шпинелевого агрегата в отражённом свете до использования катодолуминесценции; (б) и (г) – участок агрегата после проведённого метода с уже возбуждённым корундом ярко-красного цвета и чёткой границей, разделяющей минералы.

Ширина поля изображения – 300 мкм

Однако, даже при его наличии, шпинель имеет тусклые тёмно-зелёное, тёмно-коричневое и тёмно-синее свечения, отличаясь от корунда разнообразием оттенков (рис. 15). Связано это с вариациями в содержании примеси железа в ней.

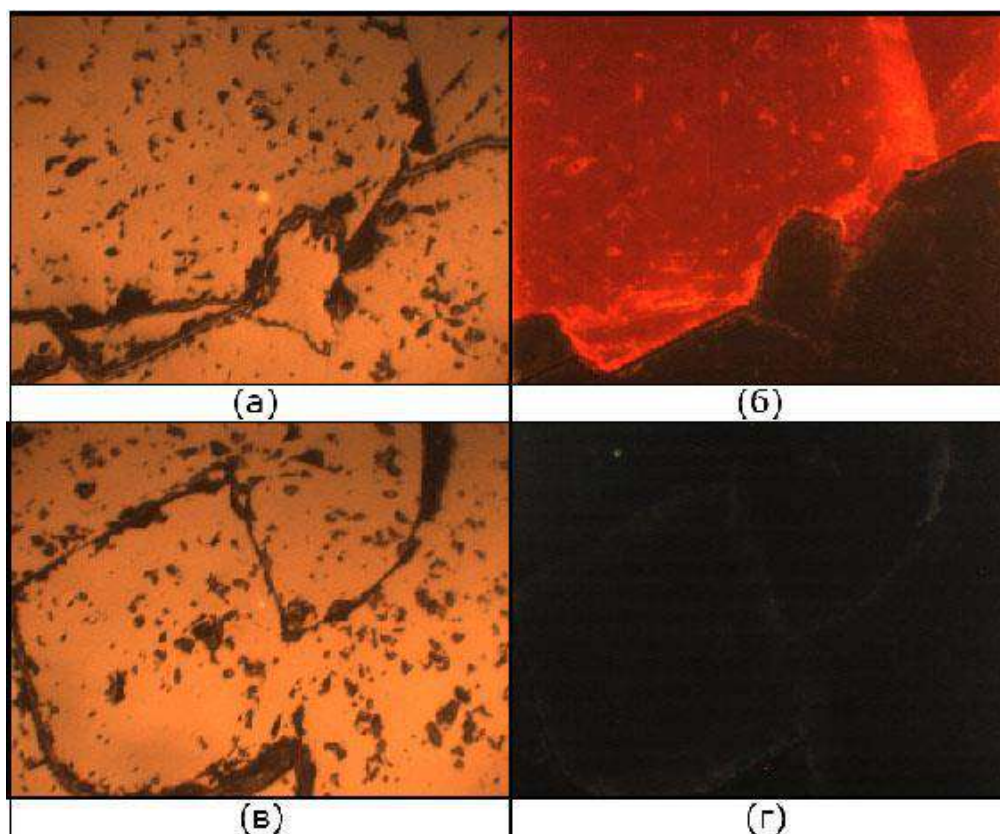


Рисунок 14. Разница в свечении возбужденного корунда и шпинели (а) и (в) до катодолуминесценции; (б) – красная катодолуминесценция возбуждённого корунда. (г) – слабо возбуждённая шпинель



Рисунок 15. Вариация цветов слабо возбуждённой железо-содержащей шпинели разных образцов и их соответствующие коэффициенты железа в формуле, рассчитанные на основе данных по микрондовому анализу

Поскольку корунд обладает яркой люминесценцией, а шпинель слабо люминесцирует, то на контрасте очень хорошо проявляется граница между ними, а по контакту иногда фиксируются минеральные фазы (рис. 14б)

Метод люминесценции подтверждает сделанный ранее вывод о нарастании шпинели на резорбированную неровную поверхность кристалла корунда.

Детальное исследование взаимоотношений между корундом и шпинелью было выполнено на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, что позволило выявить графит в виде вытянутых длинных «палочек» - пластинок графита, ориентированных перпендикулярно плоскости шпинели, и маркирующих границу между шпинелью и корундом (рис. 16). Кроме этого были установлены фазы, которые не были идентифицированы (табл. 4. фазы 1, 3-9, табл.5 фаза 2). Связано это с тем, что определения этим методом являются качественными.

Следует отметить, что для изучаемой шпинели характерны многочисленные включения графита, поэтому не редки единичные включения пластинок графита, выходящие на поверхность шпинели, которые наблюдаются в виде «палочек» (рис. 17 фаза 1).

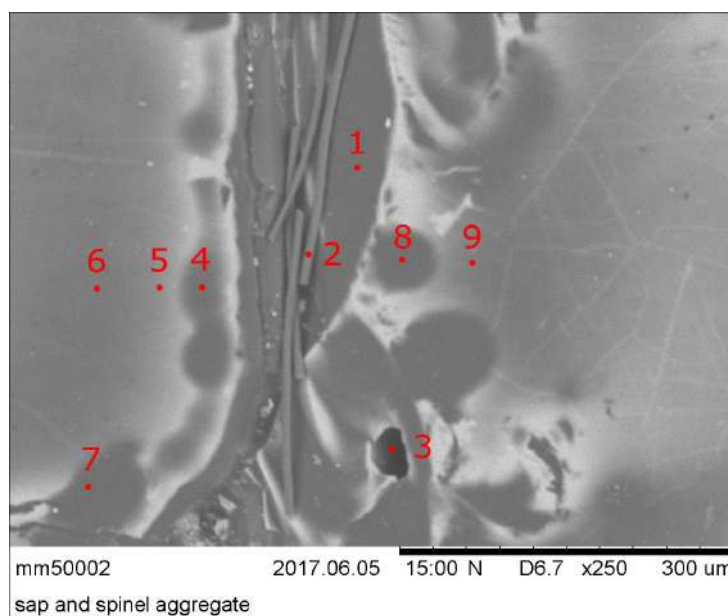


Рисунок 16. Маркирующие «палочки» графита вдоль границы между корундом и шпинелью. Цифры соответствуют номерам фаз в таблице 4

Состав фаз на рисунке 16, определенных на сканирующем электронном микроскопе

№№ фаз	Содержание компонентов в вес.%				
	C	O	Mg	Al	Br
Фаза 1	79.393	19.885		0.722	
Фаза 2	100.000				
Фаза 3	91.563			8.437	
Фаза 4	79.687	6.890	3.392	10.031	
Фаза 5	66.715	11.862	6.236	15.188	
Фаза 6	76.352	6.583	4.928	12.137	
Фаза 7	84.297	10.446	0.720		4.537
Фаза 8	83.558	11.487		4.955	
Фаза 9	72.295	9.757		17.949	

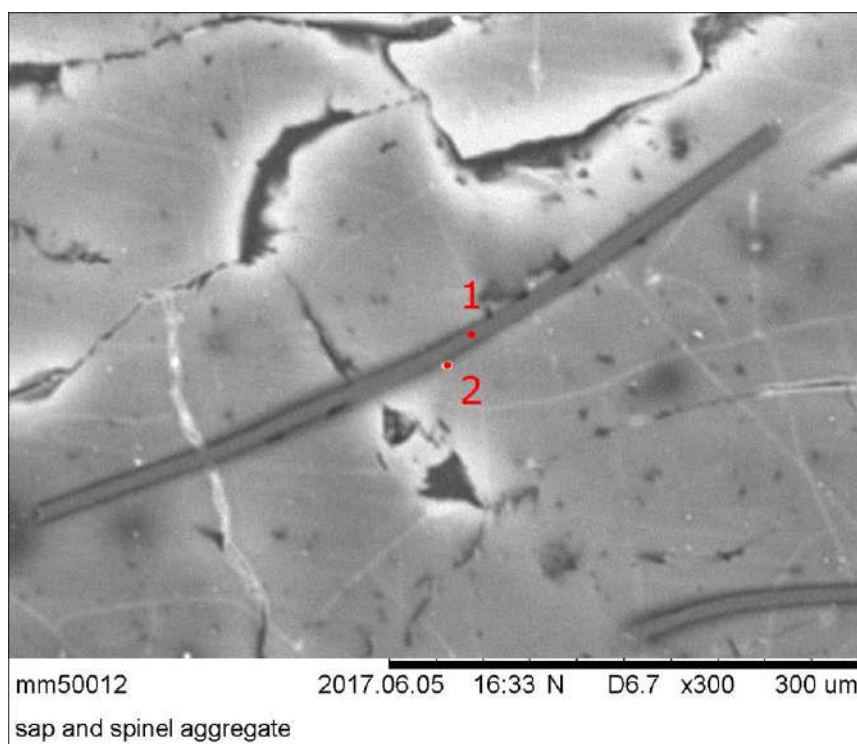


Рисунок 17. Графитовая «палочка», выходящая на поверхность шпинели. Состав фаз дан в таблице 5

Состав фаз на рисунке 17, определенных на сканирующем электронном микроскопе

№№ фаз	Содержание компонентов в вес.%		
	C	Mg	Al
Фаза 1	98.767		1.233
Фаза 2	61.914	8.250	29.836

В ходе исследований был обнаружен на границе шпинели и корунда карбид кремния в виде кристалла (рис. 18), который не мог быть связан с абразивным материалом при обработке.

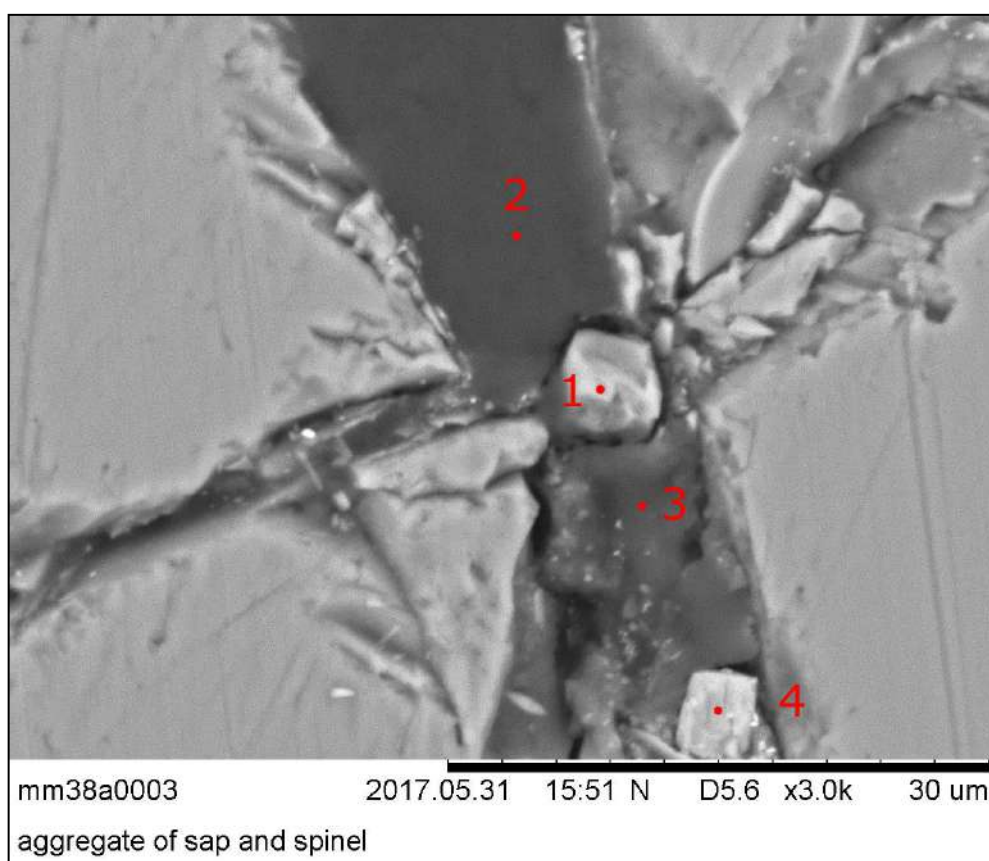


Рисунок 18. Кристалл карбида кремния в неидентифицируемой фазе между двумя минералами. Цифры обозначают номер фазы в таблице 6

Состав фаз на рисунке 18, определенных на сканирующем электронном микроскопе

№№ фаз	Содержание компонентов в вес. %					
	C	O	Mg	Al	Si	Fe
Фаза 1	55.323	5.360		0.868	38.449	
Фаза 2	77.732	20.119		2.150		
Фаза 3	59.685	37.549		2.765		
Фаза 4	28.431	37.225	1.033	4.145	14.096	15.071

При исследовании агрегатов методом сканирующей электронной микроскопии фиксировалось постоянное присутствие кремния в шпинели по всей линии сканирования, а также повышенное - на границе между минералами (рис. 19).

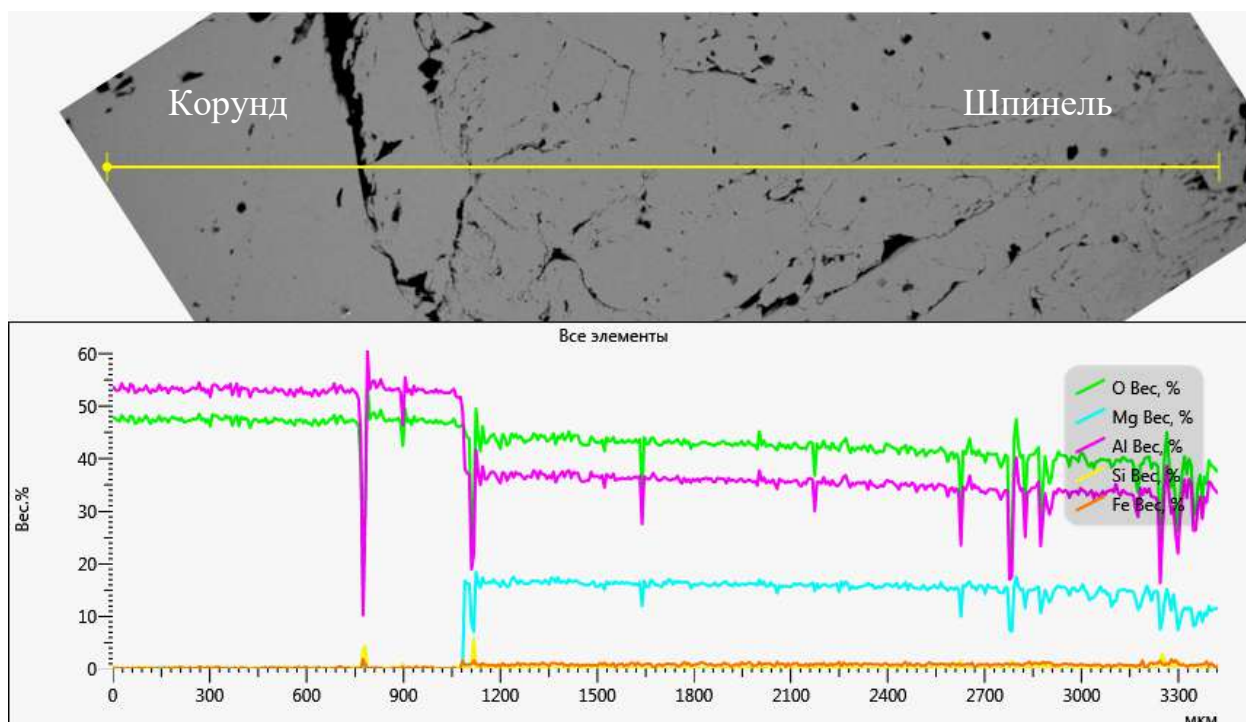


Рисунок 19. Результаты микрозондового анализа по линии вдоль корунд-шпинелевого агрегата: незначительное содержание кремния прослеживается в шпинели вдоль всей линии и повышенное – у границы с корундом. Цвета: зелёный – O, голубой – Mg, розовый – Al, лимонно-жёлтый – Si и тёмно-жёлтый – Fe

Глава 4. Включения в корунде и шпинели

Микроскопическое изучение включений в минералах чрезвычайно важно с научной и практической точки зрения, поскольку это, во-первых, основной неразрушающий метод диагностики, а, во-вторых, с его помощью в ряде случаев можно охарактеризовать его генетический класс, тип месторождения, а иногда и конкретное место взятия камня (Корнилов, Солодова, 1987).

Изучение включений в корунде и шпинели, образующих сростания, проведено с помощью поляризационного микроскопа Leica DM4500 P с различным увеличением. Снимки захватывались с помощью цифровой цветной камеры Leica DFC 495 с высоким разрешением 8 мегапикселей, а предварительное интуитивное сканирование в разрешении SXGA обеспечивало до 18 кадров в секунду (FPS) и позволяло настраивать и фокусировать образец непосредственно на экране компьютера.

В корунде установлены многочисленные первичные минеральные и флюидные включения, а также вторичные – флюидные (рис. 20). Первичные захватываются в процессе роста минерала из минералообразующей среды или образуются с ним одновременно. Такие включения локализуются по зонам роста кристалла в виде одиночных, не ориентированных между собой включений. Они представляют собой кристаллики минералов или вакуоли с флюидом, захваченным во время роста минерала-«хозяина» .

Флюидные включения несут информацию о химических и термодинамических условиях среды минералообразования в момент его захвата (Реддер, 1987).

Вторичные флюидные встречаются в корунде очень часто. Они группируются вдоль одной плоскости – залеченной трещине.

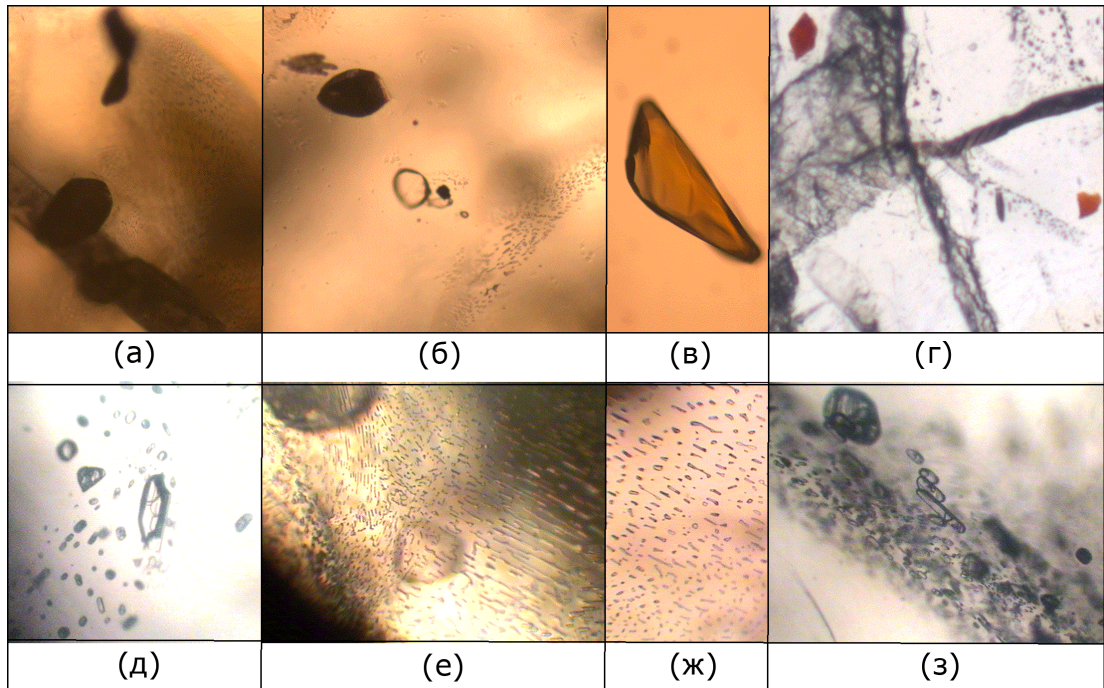


Рисунок 20. Включения в корунде. (а) и (б) – включения минеральные и вторичные флюидные. (в) – минеральное включение. (г) – минеральные и вторичные флюидные включения. (д) – флюидные первичные включения. (е) и (ж) – сеть мелких вторичных флюидных включений, расположенные точно в плоскости. (з) – первичные флюидные включения на фоне вторичных

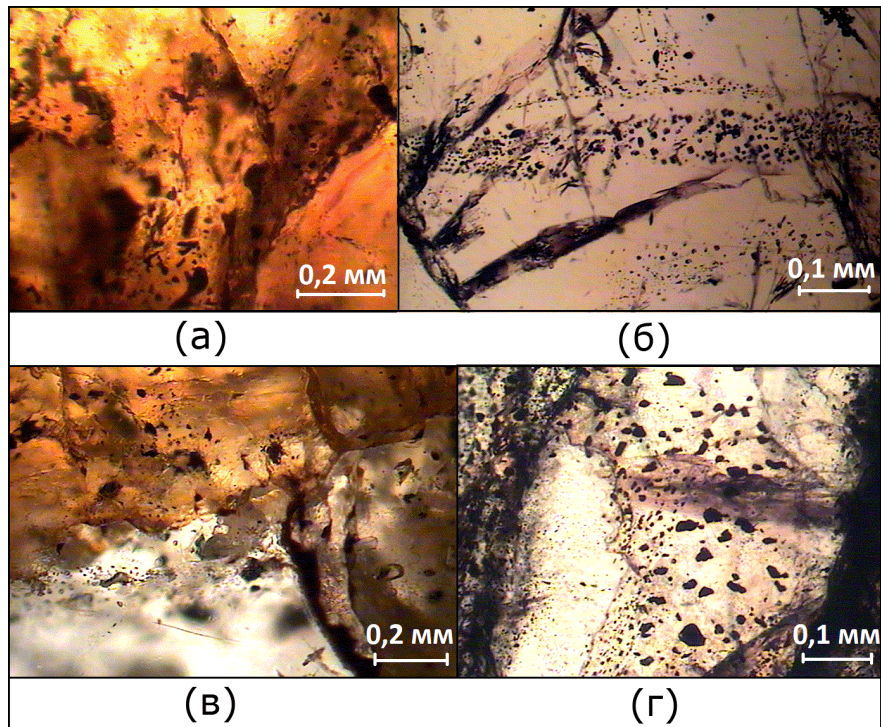


Рисунок 21. Включения в шпинели. (а), (б) и (г) – включения при проходящем свете. (в) граница между шпинелью (коричневой) и корундом (белым)

Шпинель содержит единичные кристаллики магнезита и многочисленные пластинки графита, отчего шпинель кажется очень тёмной (рис. 21). Флюидные включения в шпинели нами не установлены. Помимо этого, в шпинели часто встречаются так называемые железные «облака» (рис. 22) - области с повышенным содержанием железа в составе, которые приобретает из-за этого ржавый цвет (Themelis, 2008).

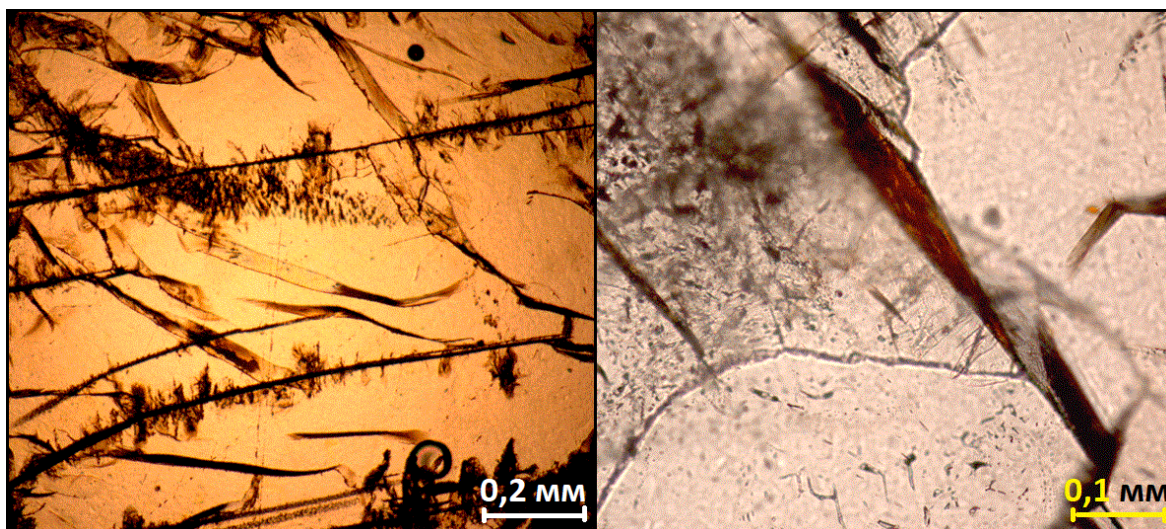


Рисунок 22. Рыжие железные «облака» в шпинели

4.1 Определение состава минеральных включений

Определения состава включений в корунде проводились с помощью микрозондового анализа и рамановской спектроскопии (рис. 23). Для всех установленных минералов были рассчитаны кристаллохимические формулы (Борнеман-Старынкевич, 1964; Булах, 1967).

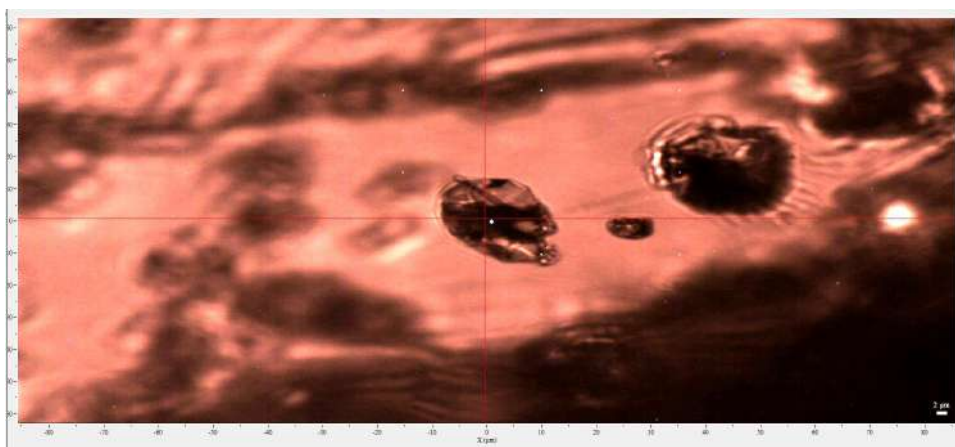


Рисунок 23. Ангидрит, фотография снимаемого участка

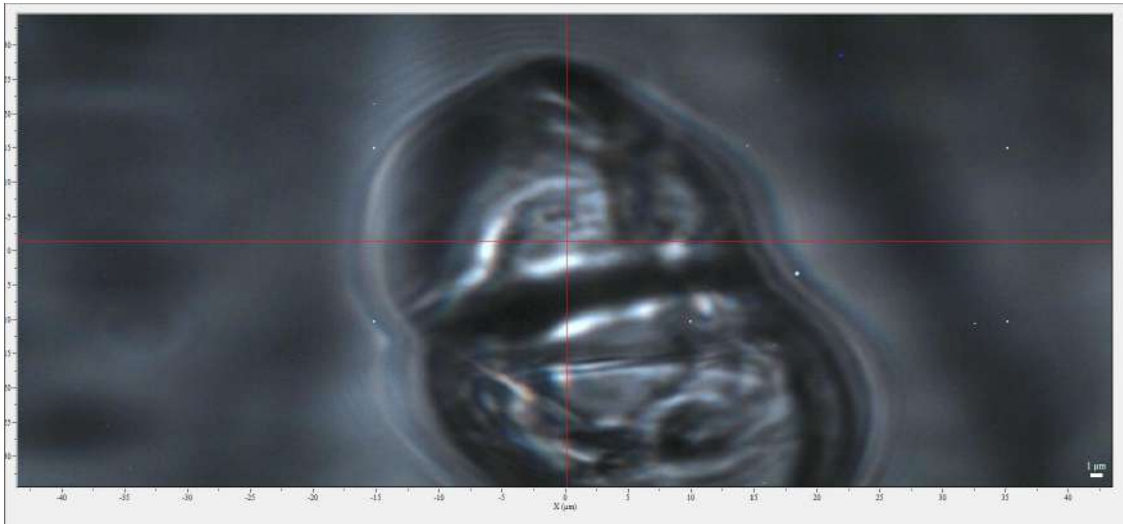


Рисунок 25. Циркон, фотография снимаемого участка

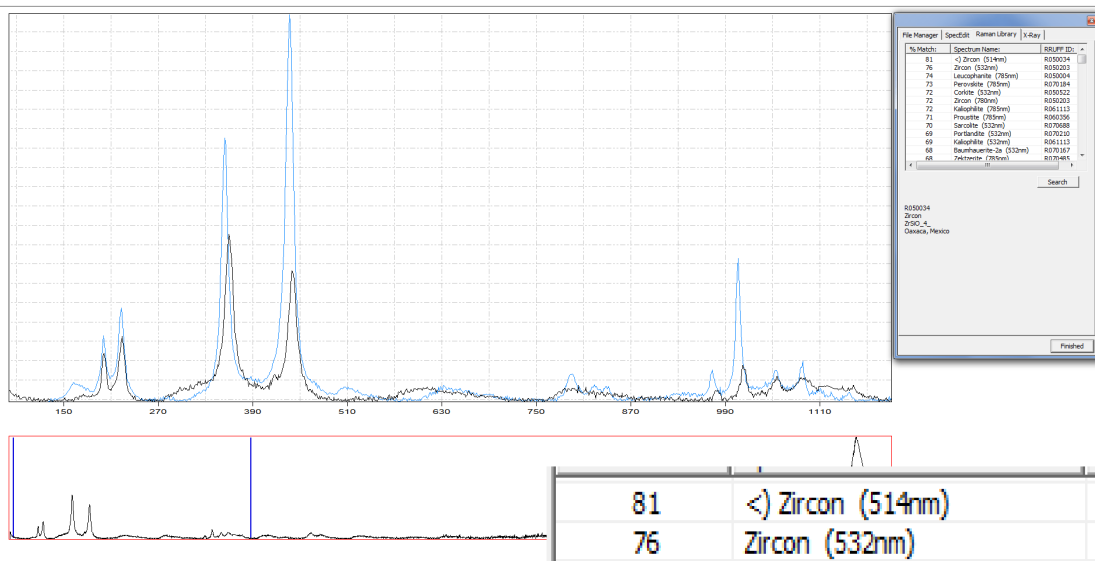


Рисунок 25а. Циркон, спектр снимаемого участка

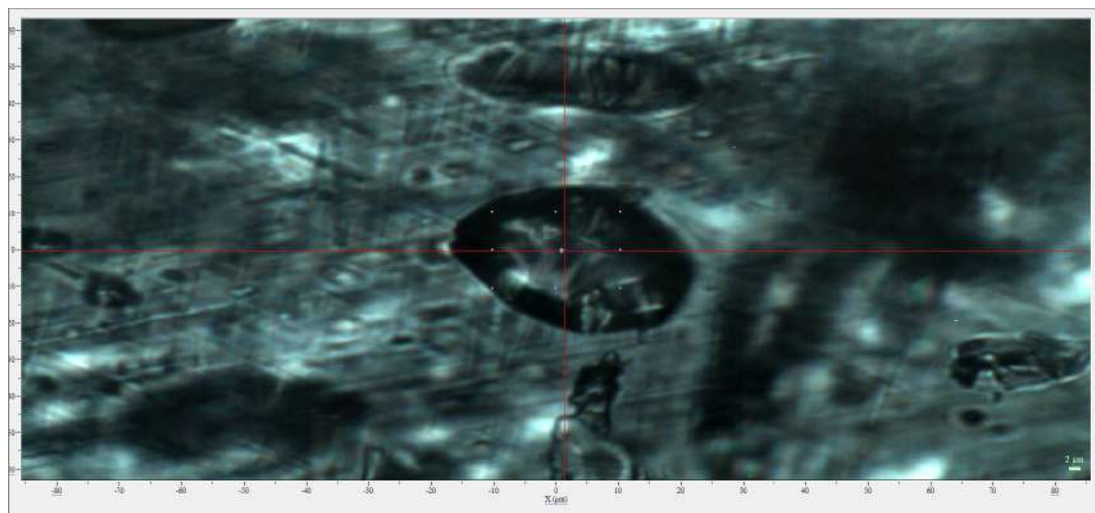


Рисунок 26. Доусонит, фотография снимаемого участка

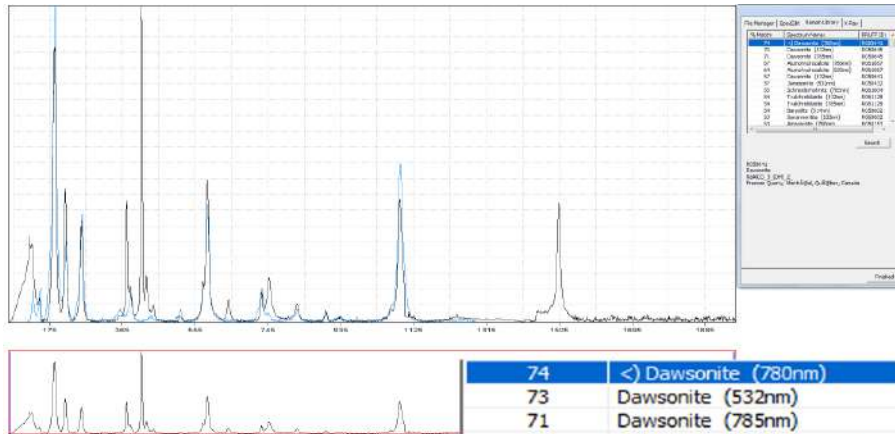


Рисунок 26а. Доусонит, спектр снимаемого участка

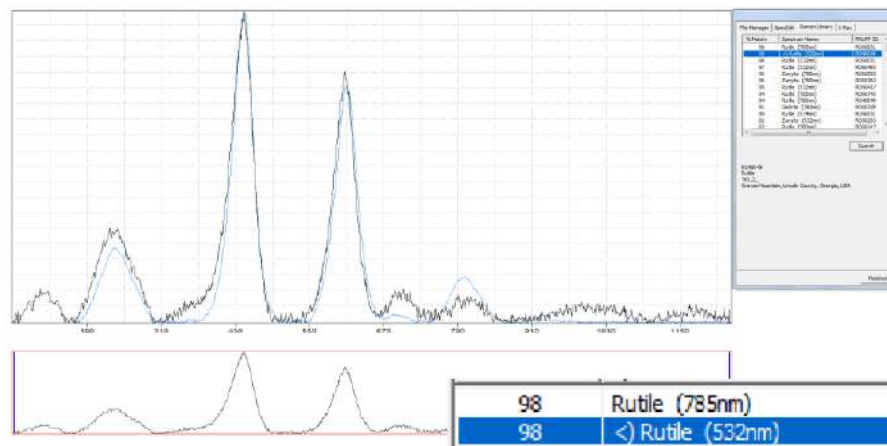


Рисунок 27. Рутил, спектр снимаемого участка

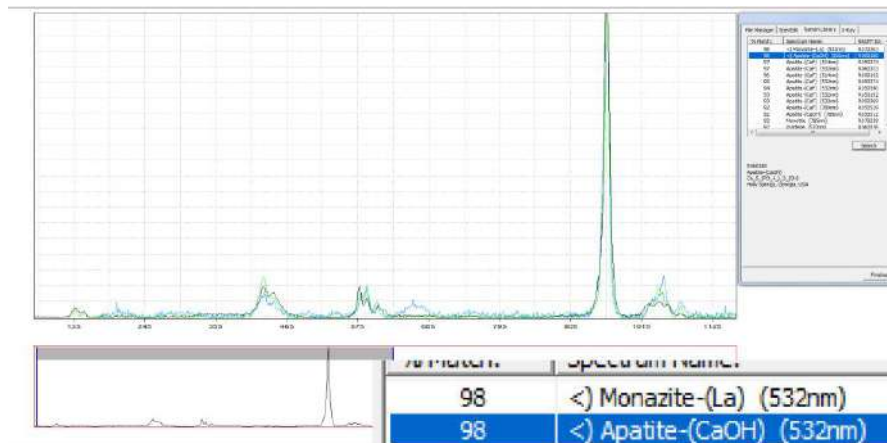


Рисунок 28. Апатит, спектр снимаемого участка

Полный список минеральных включений в корунде, определённый с помощью микрондового анализа и рамановской спектроскопии приведен в табл. 7. Звёздочкой отмечены минералы, впервые нами найденные на месторождении Турейн-Таунг.

Список минералов, найденных в корунде и шпинели изучаемых агрегатов в виде минеральных включений

Минерал	Кристаллохимическая формула	Описание образца
Включения в корунде		
Хроматит	$\text{Ca}_{0,207} \text{Cr}_{1,264} \text{O}_4$	Встречается в виде многочисленных точечных 0,004 мм скоплений
Пирит	$\text{Fe}_{0,881} \text{S}_2$	Маленькие овальные включения около 0,05 мм
Алюмогётит	$(\text{Fe}_{2,144}, \text{Al}_{0,543})_{2,687} \text{O}_3$	Найден в виде тонких длинных образований, ширина около 0,01 мм
Бадделеит	$(\text{Zr}_{0,972} \text{Hf}_{0,017} \text{Ti}_{0,011})_1 \text{O}_2$	Встречается в виде бочковидных кристаллов около 0,1 мм
Апатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	Маленькие вытянутые включения около 0,01 мм
Рутил	$(\text{Ti}_{0,77} \text{Ca}_{0,191} \text{Al}_{0,134} \text{Mg}_{0,068})_{1,163} \text{O}_2$	Располагается в виде тончайших длинных нитей
*Манасеит (гидроталькит)	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} 4\text{H}_2\text{O}$	Встречается в качестве тёмных овальных кристалликов размерами около 16 мкм
Ангидрит	CaSO_4	В виде тёмных округлых кристалликов размерами около 20 мкм
Касситерит	SnO_2	Встречается в виде кристаллов около 35 мкм
Кальцит	CaCO_3	Часто встречается в виде кристаллов разных округлых и бочковидных форм
*Доусонит	$\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	Кристаллы около 30 мкм
Нефелин	$\text{Na}\{\text{AlSiO}_4\}$	Кристаллы около 30 мкм
Бёмит	$\text{AlO}(\text{OH})$	Иголочки длиной 10 мкм
*Ийелемит	$\text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO}_4)\text{O}_{12}$	Мелкие кристаллы менее 30 мкм
Циркон	$\text{Zr}[\text{SiO}_4]$	Светловатые кристаллы 20-25 мкм
Включения в шпинели		
Магнезит	MgCO_3	Светлые и тёмные призматические кристаллы примерно 0,1 мм
Графит	C	Пластинки (ширина - 10 мкм, длина - 270 мкм)

4.2. Исследование флюидных включений

Флюидные включения в корунде представлены углекислотно-водными, с большим содержанием жидкой углекислоты. Газовая фаза включений по данным рамановской спектроскопии представляют собой смесь CO_2 и H_2S (рис. 29).

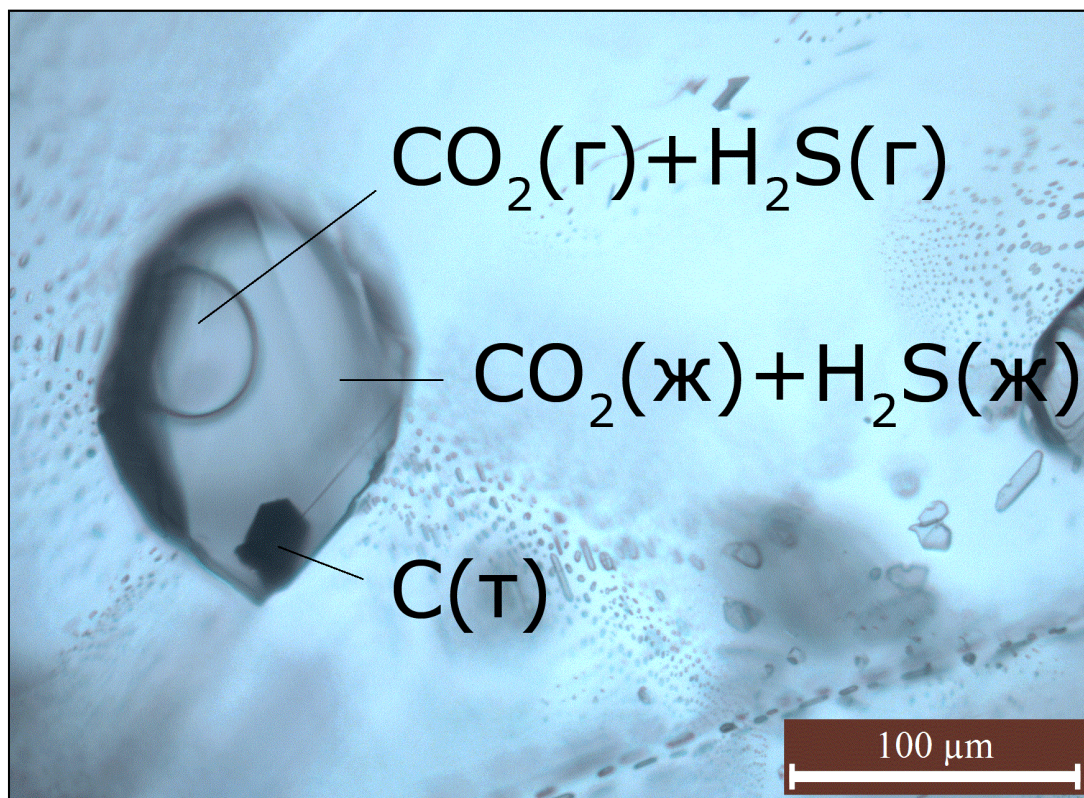


Рисунок 29. Первичные газопо-жидкие включения в корунде

Для оценки температуры образования был применён метод гомогенизации, который позволяет определить также агрегатное состояние минералообразующей среды, из которой происходила кристаллизация минералов. В ходе экспериментов была достигнута частичная гомогенизация от 28 до 30 °С, (гомогенизация жидкой углекислоты). Плотность её 0,653 г/см³ по таблице Амага (Пизнюр, 1986). Полной гомогенизации включения получить не удалось, так как она проходит по второму типу в газовую фазу, как это характерно для жидко-газовых включений (Ермаков, Долгов, 1969), поскольку включения взрывались раньше, чем происходила полная гомогенизация. По-видимому, температура формирования корунда, как это показано для ассоциации корунд+кальцит+ CO_2 , была в интервале 500-550 °С (Дюфур и др., 2007). Следует предположить, что образование шпинели происходило при более низкой температуре.

Глава 5. Обсуждение результатов

Изучение корунд-шпинелевых агрегатов с помощью поляризационного и электронного оптического микроскопов выявило волнистый, неровный характер границы между двумя минералами, при этом было отмечено заполнение шпинелью приграничных трещин в сапфире. Всё это свидетельствует о предварительной резорбции корунда перед нарастанием на него шпинели, что в свою очередь говорит о неустойчивости корунда при воздействии на него минералообразующих растворов. К такому же выводу пришла и В.В. Яковенко (2013), исследуя корунды из месторождения Його-Галч в США, обрастающие тонкой шпинелевой каймой в 4 мкм, повторяющей при этом контуры сапфира и образующей заливки по трещинам. При этом менее железистая шпинель находится в «заливах» внутри корунда, а большее содержание установлено ею непосредственно на контакте шпинели и вмещающей породы.

Цветная катодолюминесценция, в результате которой корунд интенсивно светился в отличие от практически не люминесцирующей шпинели, также выявила неровности границы между этими минералами и подтвердила замещение корунда шпинелью. При этом катодолюминесценция позволила увидеть, что на некоторых участках границы шпинель частично замещает корунд в виде тёмных размытых пятен, а иногда здесь же присутствуют микроскопические твёрдые фазы и пятна синего цвета, которые характерны для люминесценции соединений $Al_2O_3 + MgO$ (Susumu, 2017).

С помощью электронного оптического микроскопа на контакте минералов зафиксировано появление небольших кристалликов карбида кремния и графитовые «палочки», сгруппированные вдоль границы и иногда выходящие на поверхность шпинели.

Таким образом, детальное изучение поверхности корунда в «сапфировых агрегатах» (Куав, 2007; Themelis, 2008) из Турейн-Таунга позволило отнести их к контурным псевдоморфозам или периморфозам, которые формируются путём осаждения нового минерала по периферии растворяемого кристалла при остывании растворов (Краснова, Петров, 1997).

Шпинель во всех агрегатах отличается неодинаковым размером зёрен: мелкозернистые выделения на контакте с корундом и крупными на периферии агрегата.

По данным микронзондового анализа в ней установлено содержание примеси железа и постоянное небольшое количество кремния, повышающееся на границе с корундом. Для выявления различий её цветовых разновидностей, нами было предпринято определение параметров структуры с помощью рентгеноструктурного анализа, в результате которого были получены параметры кристаллической решётки шпинели, практически тождественные эталону (классической шпинели) без примесей. Кроме того, была выявлена тенденция увеличения параметра a в шпинели при переходе от границы с корундом к периферии агрегата.

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. Первичные включения в корунде представлены углекислотно-водными с большим содержанием жидкой углекислоты, где в газовой фазе по данным рамановской установлена смесь CO_2 и H_2S . Минеральные включения в нём определены как: доусонит, манасеит, кальцит, ийелеменит, ангидрит; бадделеит, циркон, хроматит и другие.

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

Всё выше сказанное позволило представить процесс замещения корунда шпинелью в результате следующей реакции: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}^{2+} = \text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+$.

Кроме того, в корунде во включениях присутствовали углекислый газ и сероводород, а в виде минеральных включений установлены карбонаты и ийелемит. В шпинели отмечены только многочисленные пластинки, «палочки» графита.

Следовательно, поле устойчивости шпинели, содержащей эти включения, должно быть ограничено линией равновесия графит- CO_2 , положение которой определяется на основе расчёта уравнения: $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$.

Следовательно, замещение корунда шпинелью происходит при повышении щелочности раствора и понижении окислительно-восстановительного потенциала.

Оценка параметров процесса замещения корунда шпинелью 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, взяты из справочников (Наумов и др., 1971; Robie, Hemingway, 1995). Анализ минеральных равновесий, выполненный для температур 400°C и давления 1 *кбар* при различных активностях магния, кальция и серосодержащих компонентов в интервале 10^{-1} - 10^{-5} , фугитивности углекислого газа 10^{-3} - 10^{-5} , позволил выявить оптимальные активности и фугитивности перечисленных компонентов.

Реакции, использованные для оценки щелочности-кислотности среды минералообразования и окислительно-восстановительного потенциала, приведены в табл. 8, а на рис. 30 представлена диаграмма полей устойчивости корунда и шпинели с учётом обнаруженных в них включений.

Как видно на рис. 30, линия равновесия корунд-шпинель при $a_{Mg} = 10^{-5}$, $a_{Ca} = 10^{-1}$, $f_{CO_2} = 10^{-4}$ проходит через $pH = 3,5$. Корунд устойчив в кислой среде. Поле устойчивости шпинели лежит при $pH > 3,5$, т.е. в менее кислой среде. Как было сказано в главе 4, она содержит в качестве включений большое количество пластинок графита, а эта ассоциация (шпинель+графит) устойчива в восстановительных условиях $Eh \leq -0,3B$. Совместное сосуществование ийелемита, ангидрита, кальцита с корундом, содержащим включения углекислоты, возможно в более окислительных условиях ($Eh > -0,1B$).

Реакции и их уравнения

Компоненты	Уравнения реакций
Cor–Sp	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Mg}^{2+} = \text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+$
Calc–Anhd	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}$
C–CO ₂	$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$
Yell–Cor–HSO ₄ ⁻	$3\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{Ca}^{2+} + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO}_4)\text{O}_{12} + 7\text{H}^+$
Yell–Cor	$3\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO}_4)\text{O}_{12} + 16\text{H}^+ + 8\text{e}$
Sp–Yell	$3\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 4\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO}_4)\text{O}_{12} + 10\text{H}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + 8\text{e}$
HSO ₄ ⁻ –SO ₄ ²⁻	$\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
HS ⁻ –SO ₄ ²⁻	$\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}$
H ₂ S–HS ⁻	$\text{H}_2\text{S} = \text{HS}^- + \text{H}^+$

Таким образом, процессы, предшествующие формированию шпинели, протекали при участии щелочных или слабо щелочных растворов, что привело к частичному растворению поверхности корунда. Ассоциация шпинели и графита свидетельствует о снижении окислительно-восстановительного потенциала в среде минералообразования.

Eh, B

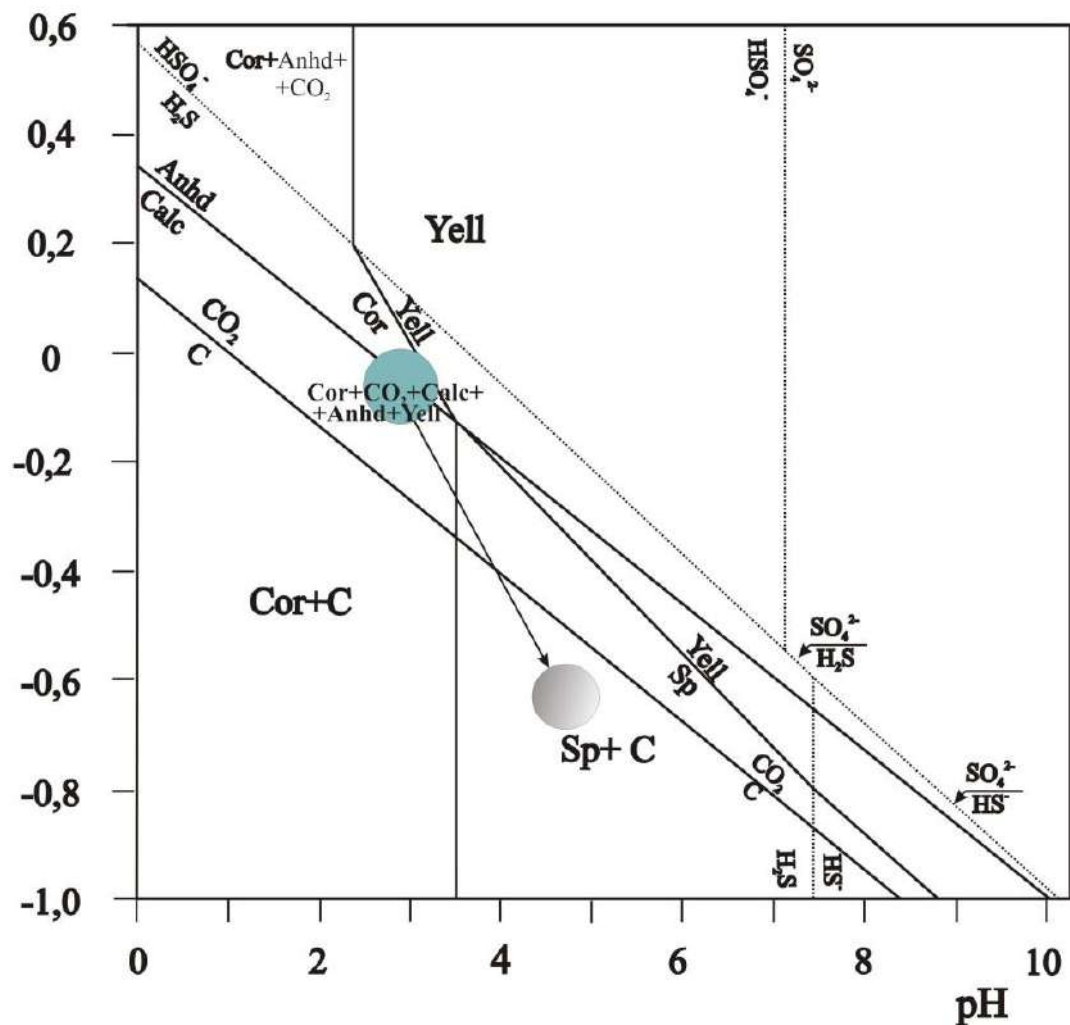


Рисунок 30. Соотношение полей устойчивости шпинели, графита, корунда, ийелемита, кальцита андгидрита при температуре 400°C и активностях компонентов: $a_{Mg} = 10^{-5}$, $a_{Ca} = 10^{-1}$, $f_{CO_2} = 10^{-4}$

Заключение

В ходе настоящего исследования впервые изучены корунд-шпинелевые агрегаты из месторождения Турейн-Таунг (Мьянма). Присутствие их в ийолит-уртитовой дайке на контакте с диопсид-содержащими мраморами было отмечено (Куау, 2007; Themelis, 2008). В этих агрегатах корунд – синий сапфир, либо лейкосапфир – образует ядро, а разноокрашенная шпинель, в виде шестоватых агрегатов, обрастает его.

Детальное изучение корунд-шпинелевых агрегатов было выполнено с помощью цветной катодOLUMИнесценции. При этом корунд хорошо люминисцирует, излучая при возбуждении яркий красно-рыжий цвет, а шпинель практически не светится. Граница между ними неровная, явно резорбированная. Это свидетельствует о том, что корунд претерпел частичное растворение, предшествующее образованию шпинели, нарастающей на него в виде шестоватых агрегатов. Микроскопическое изучение двустороннеполированных пластинок, охватывающих корунд и шпинель, позволило установить на границе между минералами включения графита.

В ходе исследования в корунде были выявлены минеральные и флюидные включения, а в шпинели только минеральные. При этом в корунде выделены первичные и вторичные флюидные включения. Первичные включения относятся к углекислотно-водным с большим содержанием жидкой CO_2 , где газовая фаза включений представляет собой смесь CO_2 и H_2S . Частичная гомогенизация происходила при температуре 28-31°C, что соответствует плотности жидкой CO_2 0,653 г/см³. Полной гомогенизации достичь не удавалось, так как она проходила по второму типу в газовую фазу и включения взрывались.

Минеральные включения в корунде представлены кальцитом, ангидритом, ийелемитом, бадделеитом, цирконом, апатитом. Включения в шпинели представлены преимущественно графитом. На основе изучения минеральных включений в корунде и шпинели была проведена оценка физико-химических параметров минералообразования. Анализ минеральных равновесий показал, что совместное существование шпинели с графитом и корунда с флюидными и минеральными включениями возможно для 400 °C при $E_h \approx -0,3$, $pH \approx 3,5$. Также оценены активности магния и кальция ($a_{Mg} = 10^{-5}$, $a_{Ca} = 10^{-1}$) и фугитивность углекислого газа ($f_{\text{CO}_2} = 10^{-4}$).

Список литературы

- Балицкий В.С., Платонов А.Н., Таран М.Н. Природа окраски минералов. М.: Недра, 1984, 196 с.
- Банк Г. В мире самоцветов. Пер. с нем. Т.Б. Здорик, И.И. Пастушенко, Л.Г. Фельдмана под ред. и с послесл. А.И.Гинзбурга. М.: Мир. 1978. 300 с.
- Борнеман-Старынкевич И.Д. Руководство по расчету формул. М.: Наука, 1964, 218 с.
- Булах А.Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М.:Недра, 1967, 141 с.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г. Расчёт минеральных равновесий. М.: Недра, 1985., 318 с.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Общая минералогия. – 4-е изд., перераб. И доп. – М.: Издательский центр «Академия», 2008, 416 с.
- Васильев В.Ф. История Мьянмы/Бирмы. XX век. М.: ИВРАН: Крафт+, 2009, 431 с.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. Пер. с англ. Витовской И.В.; под ред. и с предисловием Рябчикова И. Д., Щербины В.В.М.: Мир, 1968, 367 с.
- 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. – 271с.
- Жиличева О.М. Люминесцентные свойства минералов по данным импульсной катодолюминесценции. Москва, 2010, 25 с.
- Киевленко Е.Я., Сенкевич Н.Н., Гаврилов А.П. Геология месторождений драгоценных камней. М.: Недра, 1982, 279 с
- Корнилов Н.И., Солодова Ю.П. Ювелирные камни. – 2-е изд. М.: Недра, 1987, 282 с.
- Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. Санкт-Петербург: Невский курьер, 1997, 228 с.
- Наумов Г.Б. и др. Справочник термодинамических величин / Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. – М.: Атомиздат, 1971, 238 с.

- Пизнюр А. В. Основы термобарогеохимии. Львов: Изд-во Львов. Ун-та, 1986.–199с.
- Реддер Э. Флюидные включения в минералах: в 2 т. / пер. с англ. Д.Н. Хитарова; под ред. Л.С. Бородина. – М.: Мир, 1987. – Т. 1. 557 с.
- Шуман В. Мир камня. В 2-х т. Т. 1. Горные породы и минералы: Пер. с нем./Предисл. Е. Я. Киевленко. М.: Мир, 1986, 215 с.
- Яковенко В.В. Изотопно-геохимическая систематика корундов и их генезис. ДВОРАН, Владивосток, 2013, 22 с.
- American Museum of Natural History [Электронный ресурс] / Ruby Land: The Gems and Geology of Myanmar's Mogok Stone Tract. – AMNH, 2014. – Режим доступа: <https://www.amnh.org/explore/news-blogs/from-the-field-posts/ruby-land-a-museum-expedition-to-mogok>, свободный.- Загл. с экрана.– Яз. англ.
- Bruker-AXS. APEX2.Version 2014.11-0. Madison, Wisconsin, USA, 2014
- Choudhary G. & Golecha C. A study of nail-head spicule inclusions in natural gemstones. *Gems & Gemology*, 2007, Vol. 43, No. 3, pp 228 – 235.
- Куяв Т. The igneous rocks of the Mogok Stone Tract. [Электронный ресурс] / Palaminerals.com, 2007. – Режим доступа: <http://m.palaminerals.com/mogok/>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз.англ.
- Mitchell A. Geological Belts, Plate Boundaries, and Mineral Deposits in Myanmar. Elsevier, 2017, 524 p.
- Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge University press, 1996, 220 p.
- Robie A.R., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. G.P.O. ; For sale by U.S. Geological Survey, Information Services. 461 p.
- Susumu Imashuku, Koichiro Ono, Rie Shishido, Shigeru Suzuki, Kazuaki Wagatsuma. Cathodoluminescence analysis for rapid identification of alumina and MgAl₂O₄ spinel inclusions in steels // *Materials Characterization*. – 2017. Vol. 131. – P. 210-216.
- Themelis T. Gems and Mines of Mogok. Bangkok: Private Ed. Ted Themelis, 2008, 352 p.
- Wesley B. Ionic and Covalent Bonding Ionic Compounds Covalent Compounds transfer electronsshare electrons (can form single, double or triple bonds) form ions that.

[Электронный ресурс] / SlidePlayer, 2017. Режим доступа:

<http://slideplayer.com/slide/10494703/#>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Англ.

Публикации:

- **Муромцева А.В.**, Бочаров В.Н., Власенко Н.С., Крючкова Л.Ю., Пономарева Н.И., Соколов П. Б., Янсон С.Ю. Срастания шпинели и корунда из месторождения Могока (Мьянма). Сборник материалов XXVIII Молодёжной научной конференции памяти К.О. Кратца «Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии», КРАТЦ-2017, Санкт-Петербург 2017, с.127-129.

- **Муромцева А.В.**, Бочаров В.Н., Власенко Н.С., Крючкова Л.Ю., Пономарева Н.И., Соколов П.Б., Янсон С.Ю., Бенкен К.А. Корунд и шпинель из месторождения Турейн-Таунг (Могок, Мьянма). Новое в познании процессов рудообразования: Седьмая Российская молодежная научно-практическая Школа, Москва, 13 - 17 ноября 2017 г. Сборник материалов/Под редакцией В.А. Петрова, Е.Е. Амплиевой, С.А. Устинова. С. 203-205.