

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (СПбГУ)

Институт наук о Земле

Климачева Мария Евгеньевна

Минералогия шпинель- и рубинсодержащих мраморов месторождения Хунза, сев. Пакистан

Магистерская диссертация

по направлению 05.04.01 «Геология»

Научный руководитель:

профессор кафедры минералогии,

доктор геолого-минералогических наук

Зайцев Анатолий Николаевич



Санкт-Петербург

2022

Содержание

Аннотация	3
Введение	4
Глава 1. Общая характеристика района исследований.....	6
1.1 История геологического развития Гималаев.	7
1.2 Геологическое строение хребта Каракорум.....	12
1.3 Геологическое строение месторождения Хунза.....	14
Глава 2. Материалы и методы исследования	16
Глава 3. Общая характеристика мрамора месторождения Хунза.....	21
Глава 4. Минералогия месторождения	26
ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА.	28
МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ.	28
СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ АНАЛОГИ.	28
КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	29
СИЛИКАТЫ И ИХ АНАЛОГИ.....	38
КАРБОНАТЫ.....	45
СОЛИ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ.....	49
ФОСФАТЫ.	50
ФТОРИДЫ.....	50
ХЛОРИДЫ	50
Глава 5. Химический состав минералов.....	51
5.1. Карбонаты.....	51
5.2. Характеристика корунда.....	52
5.3. Характеристика шпинели	54
5.4. Характеристика амфиболов.....	59
5.5. Характеристика слюд.....	68
5.6. Характеристика турмалина	77
Глава 6. Термометрия.....	79
6.1. Кальцит доломитовая термометрия	79
6.2. Амфибол-плагиоклазовая термометрия	80
6.3. Газово-жидкие включения	80
5.8. Обсуждение результатов	83
Заключение	89
Благодарности	90
Список литературы.....	91

Аннотация

В данной работе представлены результаты минералогического исследования месторождения Хунза. В составе месторождения диагностировано 76 минералов, 63 из которых установлено впервые. Выделено три структурно-текстурных разновидности корунд- и шпинельсодержащего мрамора. По типу вмещающей породы и особенностям химического состава были выделены разновидности шпинели и корунда. По химическому составу амфиболы из шпинелевого и корундового парагенезисов образуют неперекрывающиеся группы: со шпинелью ассоциирует тремолит, а с корундом – саданагаит. Установленные различия в химическом составе амфиболов могут быть использованы для оценки потенциальной рубино- и шпинеленосности для конкретного участка месторождения. Кальцит-доломитовый и амфибол-плагиоклазовый геотермометры указывают на то, что температуры метаморфизма достигали 700-800°C.

This paper presents the results of a mineralogical study of the Hunza deposit, where 76 minerals were diagnosed in the composition of the deposit, 63 of which were established for the first time. Three structural and textural varieties of corundum and spinel containing marble are distinguished. According to the type of the host rock and the peculiarities of the chemical composition, varieties of spinel and corundum were identified. According to the chemical composition, amphiboles from spinel and corundum paragenesis form non-overlapping groups: tremolite associates with spinel, and sadanagaite associates with corundum. The established differences in the chemical composition of amphiboles can be used to assess the potential ruby and spinel bearing capacity for a specific site of the deposit. Calcite-dolomite and amphibole-plagioclase geothermometers indicate that metamorphism temperatures reached 700-800°C.

Введение

Представленная работа посвящена изучению минералогии месторождения Хунза в Северном Пакистане. Данное месторождение знаменито благодаря добыче здесь ювелирного рубина и редчайшей ярко-синей “кобальтовой” шпинели, которые высоко ценятся на мировом рынке.

Долина р. Хунза, где располагается одноименное месторождение находится на севере горной системы Каракорум Центрально-Азиатского складчатого пояса. Месторождение локализовано в толще высокометаморфизованных мраморов, которые переслаиваются с биотит-гранатовыми гнейсами. Как и многие другие месторождения ювелирных рубина и благородной шпинели (Тураколума в Таджикистане, Джекдалек в Афганистане, Нангимали в Азад-Кашмире, Чумар в Непале, Могок и Монг Хсу в Мьянме, Лук Йен во Вьетнаме), его формирование связывают с коллизией Индийской и Евразийской плит в кайнозое.

Мрамор, слагающий месторождение, неоднороден по своим структурно-текстурным особенностям и минеральному составу. Главными минералами являются кальцит и доломит, среди второстепенных и аксессуарных минералов были описаны корунд, шпинель, минералы из группы амфиболов и слюд, которые являются сквозными минералами в различных мраморах (Okrusch et al., 1976). Определение абсолютного возраста для включений циркона в зернах шпинели и флогопита в рубинах месторождения (Garnier et al., 2006) показало, что время кристаллизации минералов значительно разнесено во времени: возраст шпинели оценивается в 93,8-84,6 млн. лет, тогда как образование рубинов произошло на рубеже 10,8-5,5 млн. лет назад. При этом, если условиям формирования ювелирного рубина месторождения Хунза и других месторождений Гималайского складчатого пояса посвящена целая серия исследований (Giuliani et al., 2015; Garnier et al., 2006; 2008), то о формировании благородной шпинели в этих мраморах практически ничего не известно (Shellenbruch et al., 2021).

В этой связи становится очевидной актуальность данной исследовательской работы, целью которой является оценка условий образования ювелирного шпинели и корунда и предложение критериев для их локального поиска.

Для достижения этих целей был поставлен ряд задач:

1. Описание структурно-текстурных особенностей мраморов, их минерального состава и характера взаимоотношений между минералами;

2. Изучение химического состава минералов и распределения в них главных, второстепенных и примесных элементов;
3. Оценка физико-химических условий образования мраморов месторождения;
4. Изучение газово-жидких включений в шпинели для определения состава флюидной фазы при его кристаллизации.

Глава 1. Общая характеристика района исследований

Вместе с изумрудом и сапфиром, рубин входит в большую тройку наиболее востребованных и популярных драгоценных камней. Шпинель также является весьма популярным и дорогим ювелирным камнем.

Сапфир и рубин – редкие ювелирные разновидности корунда, так как для их формирования требуется обстановка, обогащенная алюминием и обедненная кремнием, а также особые термобарометрические условия для их кристаллизации.

Ювелирный корунд встречается в разнообразных месторождениях (рис.1), но наиболее обычны две обстановки его образования. Первая – щелочной базальтовый вулканизм в зонах континентального рифтогенеза. Для такой обстановки характерно образование синих сапфиров. Вторая обстановка, та, о которой пойдет речь в данной работе – метаморфические пояса, соответствующие амфиболитовой фации (до гранулитовой фации средних давлений). Вмещающими породами для корунда в данном случае являются мраморы (с которыми часто, но не всегда, присутствуют красная шпинель ювелирного качества), гнейсы с высоким содержанием алюминия, основные и ультраосновные породы, а также совмещенные фельзитовые и обедненные кремнеземом породы, измененные циркулирующими на их контакте флюидами. (Simonet et al. 2008).

В мире есть множество месторождений ювелирных корунда и шпинели в мраморных метаморфических комплексах. Один из крупнейших таких метаморфических поясов находится в одном из самых геологически активных районов мира – в зоне коллизии на границе Индийской и Евразийской тектонических плит – Гималайской складчатости.

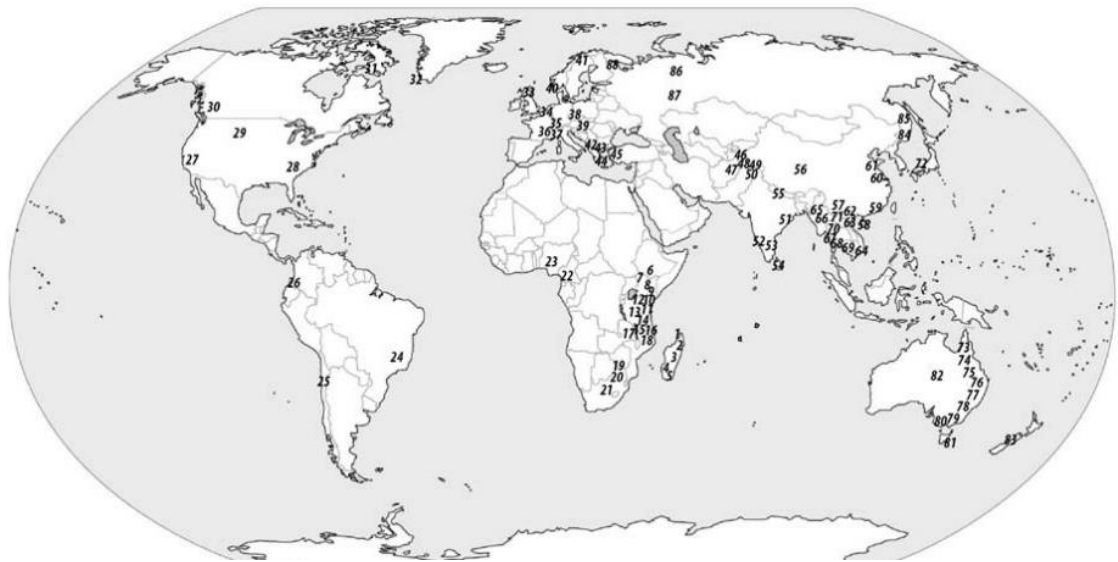


Рисунок 1. Основные и второстепенные месторождения корунда: рубина и сапфира на карте мира: *Мадагаскар*: 1 – Амбондромифехи, Аниворано, Нози Би, полуостров Амбат; 2 – Андиламена, Диди, Ватомандри; 3 – Анкаратра (регион Антсирабе-Антанифотси, Соамиакатра); 4 – Илакака-Сакараха; 5 – Трамонаро (Андранондамбо). *Эфиопия*: 6 – Кибременгист, Дилла. *Кения*: 7 – Туркана; 8 – Гарба Тула; 9 – Китуи; 10 Мангаре. *Танзания*: 11 – долина Умба, 12 – Лондиго, 13 – Винза, 14 – Морогоро, 15 – Сонгея, 16 – Тундуру. *Малави*: 17 – Чимвадзулу. *Мозамбик*: 18 – Монтепъез, Руамбез. *Зимбабве*: 19 – О’Брайанс. *Африка*: 20 – Барбертон, 21 – Лейдсдорп. *Камерун*: 22 – район Адамава. *Нигерия*: 23 – Кадуна плато. *Бразилия*: 24 – Индайя. *Чили*: 25 – Эль-Сальвадор. *Колумбия*: 26 – Меркадерес. *США*: 27 – Плюмас, 28 – Северная Каролина, 29 – Монтана. *Канада*: 30 – Ревелсток, 31 – Острова Баффина. *Денмарк*: 32 – Гринландия. *Шотландия*: 33 – Лох Роаг. *Германия*: 34 – Эйфель. *Швейцария*: 35 – Кампо Лунго. *Франция*: 36 – Центральный Французски массив. *Италия*: 37 – Пьемонт. *Чешская Республика*: 38 – Жизерска Лука. *Словакия*: 39 – нагорье Церова. *Норвегия*: 40 – Фроланд. *Финляндия*: 41 – Киттила. *Македония*: 42 – Прилеп. *Греция*: 43 – Ксантхи, 44 – Наксос. *Турция*: 45 – провинция Аидин. *Таджикистан*: 46 – Туракулома, Бадахстан. *Афганистан*: 47 – Джекдалек. *Пакситан*: 48 – Долина Хунза, 49 – Баттакунди, Нангмали. *Индия*: 50 – Сумджам, 51 – Орисса, Калаханди, 52 – Карнаката, 53 – Андхра Прадеш (район Салем). *Шри Ланка*: 54 – Ратнапура, Элахера, Катагарамма. *Непал*: 55 – Чумар, Руйил. *Китай*: Кингхай, 57 – Юан Джианг, 58 – остров Хайнань, 59 – Фуджиан, 60 – Джиангсу, 61 – Шангдонг. *Вьетнам*: 62 – Лук Йен, Йен-Бай, 63 – Куи Чау, 64 – Да Лат, Бан Ме Туот, 65 – Могок, 66 – Монг Хсу. *Тайланд*: 67 – Канчанабури, Бо Флой, 68 – Чантанабури-Трат. *Камбоджа*: 69 – Паилин, 70 – Дэн Чаи-Фрае. *Лаос*: 71 – Бан Хуан Сай. *Япония*: 72 – Ида. *Австралия*: 73 – Розвиль-Лейклендс Даунс, 74 – Лава Плейнс, 75 – поля Энаки, 76 – Западные поля Брисбон, 77 – Новые Английские поля (Инверрел), 78 – Каджегонг, Баррингтон, 79 – Тумбарумба, 80 – Западные Мельбурнские поля, 81 – Тасмания, 82 – горная цепь Хартс. *Новая Зеландия*: 83 – Хокитика (Вестленд). *Россия*: 84 – Поджелбаночный, Шкотово плато, 85 – Незаметное, Приморье. 86 – Полярный урал, 87 – Уральские горы (Кучинское), 88 – Карелия. (Giuliani et al. 2014)

1.1 История геологического развития Гималаев.

Гималайские горы начали свое формирование около 50 млн лет назад в результате коллизии Индийской и Евразийской тектонических плит. Индийская плита была частью южного суперконтинента Гондвана, который, в свою очередь, отделился от суперконтинента Лавразия в пермском периоде 250 млн лет назад. Около 130 млн лет назад

Индийская тектоническая плита отделилась от соседних континентальных массивов и начала свое движение в северном направлении, пока не столкнулась с Евроазиатской плитой (рис.2). Большое количество океанических пород, таких как базальты, габбро, глубоководные осадки, были выброшены на северную континентальную окраину Индии из океана Тетис. Сегодня эти породы можно наблюдать вдоль коллизионного шва (Searle, 2017).

После коллизии, начавшейся 50 млн лет назад, скорость движения Индийской плиты на север снизилась до значения примерно $5,5 \text{ см/год}^{-1}$. Но эта плита продолжила свое движение, что привело к образованию крупномасштабных складок и систем надвигов. Важно заметить, что окраина Евроазиатской плиты соответствовала континентальной окраине андского типа (в таком случае горное сооружение граничит с узким шельфом и крутым континентальным склоном, который отделен от ложа океана системами разломов и



Рисунок 2 Руководитель экспедиции Касым Пехар в точке столкновения Индийской и Евроазиатской плиты (фото из личного архива П.Б Соколова)

глубоководным желобом) и, вероятно, возвышалась топографически еще задолго до столкновения с Индийской плитой. Окраина Индийской плиты, напротив, была низменной, но начала свой подъем и сокращение непосредственно в процессе коллизии. До момента

столкновения плит, океаническая кора океана Тетис погружалась под азиатскую континентальную окраину (рис.3). В течение этого времени хребты Гангдесе в Тибете и Ладакх в северной Индии образовали собой границу андского типа, где преобладали гранитные батолиты и взрывной вулканизм (Searle, 2017). Магматизм (внедрение гранитных интрузий и андезитовый вулканизм) в этой зоне приостановился вместе с завершением субдукционного процесса, который датируется приблизительно 50,5 млн лет по находкам фораминифер в мелководных морских известняках Пакистана, Ладакха в Индии и южного Тибета (Green et al., 2008). В настоящее время из основной коллизионной шовной зоны Tsangpo крупными реками выносятся измененные фрагменты офиолитов и морских осадочных пород. Морские отложения из шовной коллизионной зоны перекрыты континентальными молассовыми отложениями: конгломератами, красными песчаниками, аргиллитами, которые накапливаются в озерах и сложных речных системах. Самые молодые субдукционные граниты вдоль хребта Ладакх датируются 47 млн лет по изотопным характеристикам урана в кристаллах монацита. Такой возраст может также указывать на окончание процесса субдукции. После столкновения, Индийская плита продолжила разрушаться, расслаиваться, верхние уровни коры сминались, образуя Гималаи, а нижние уровни коры погружались под Евро-Азиатскую плиту, подталкивая Тибет в направлении севера, как бы «поднимая» Тибетское плато (Searle, 2017). Если упрощенно описать тектонику плит, то столкновение Индийской и Евро-Азиатской плит привело к погружению Индийской плиты и дальнейшему ее расслаиванию, при котором часть пород продолжила погружение под Евро-Азиатскую, а другая часть начала сминаться и подниматься в виде складок вверх.

Столкновение континентов привело к утолщению земной коры, это спровоцировало поднятие Гималаев. Хребты на севере Гималаев в Занскаре, Лахул-Спити и в южном Тибете демонстрируют впечатляющие складки известняков пермского и мелового периодов, пласты которых накапливались вдоль северной окраины Индийской плиты (Searle, 2017). С погружением на глубину и увеличением температур и давлений, осадочные породы (известняки и песчаники) преобразуются в метаморфические (мраморы, сланцы и гнейсы). По достижении самых высоких температур породы претерпевают частичное плавление, в результате чего сначала образуются мигматиты, а позднее – граниты (в результате переплавления осадочных пород). Глубину частичного плавления 35-40 км (Searle et al., 2010) удалось определить по маркирующим степень метаморфизма минералам – андалузиту, кианиту и силлиманиту. По таким минералам, как монацит и циркон, образующимся в метаморфических породах и гранитах, проводится датирование U-Pb

методом, которое показывает результаты от 35 до 28 млн лет для кианитовых гнейсов, до 24-14 млн лет для гнейсов и гранитов с силлиманитом, по мраморам данные датирования не приводятся (Searle, 2017).

Кульминация процесса образования Гималаев прилась на миоцен. Примерно между 21 и 12 млн лет назад метаморфические процессы настолько усилились, что породы начали плавиться, таким образом были образованы Гималайские лейкограниты (Searle, 2017). Метаморфический хребет Гималаев слагает большую часть высочайших вершин, эта часть строения Гималаев ограничена Главным Центральным Надвигом (рис.3).

Большинство высочайших Гималайских вершин сложены миоценовым лейкогранитом: Шивлинг (6543 м), Меру (6672 м), Бхагирати (6856 м), Мансалу (8163 м), Лангтанг Лирунг (7234 м), Нупце (7861 м), Макалу (8463 м), Канченджага (8598 м) в Непале и Шиша Пангма (8027 м) в южном Тибете. Эверест (8850 м) сложен гранитом в своих нижних частях, а вершина состоит из ордовикского известняка, возраст которого составляет около 450 млн лет. Этот известняк содержит в себе следы криноидей, морских лилий, в прошлом обитавших в неглубоком тропическом море (рис.5)(Searle, 2017).

Самые молодые метаморфические породы Гималаев, расположенные вдоль Больших Гималаев, датируются возрастом 12-10 млн лет (рис. 4). С тех пор деформация пород распространилась и к югу до Малых Гималаев. На сегодняшний день самой сейсмически активной зоной является плоскость Главного пограничного надвига (рис. 3) (Searle, 2017).

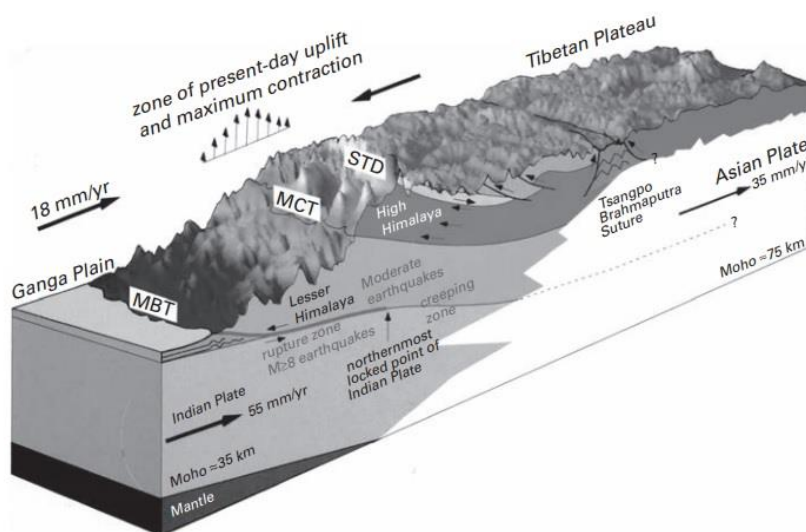


Рисунок 3. Блок-диаграмма, иллюстрирующая погружение Индийской плиты под Азиатскую. MBT – главный пограничный надвиг; MCT – Главный Центральный надвиг; STD – Южно-тибетский складчатый надвиг (Searle, 2017)

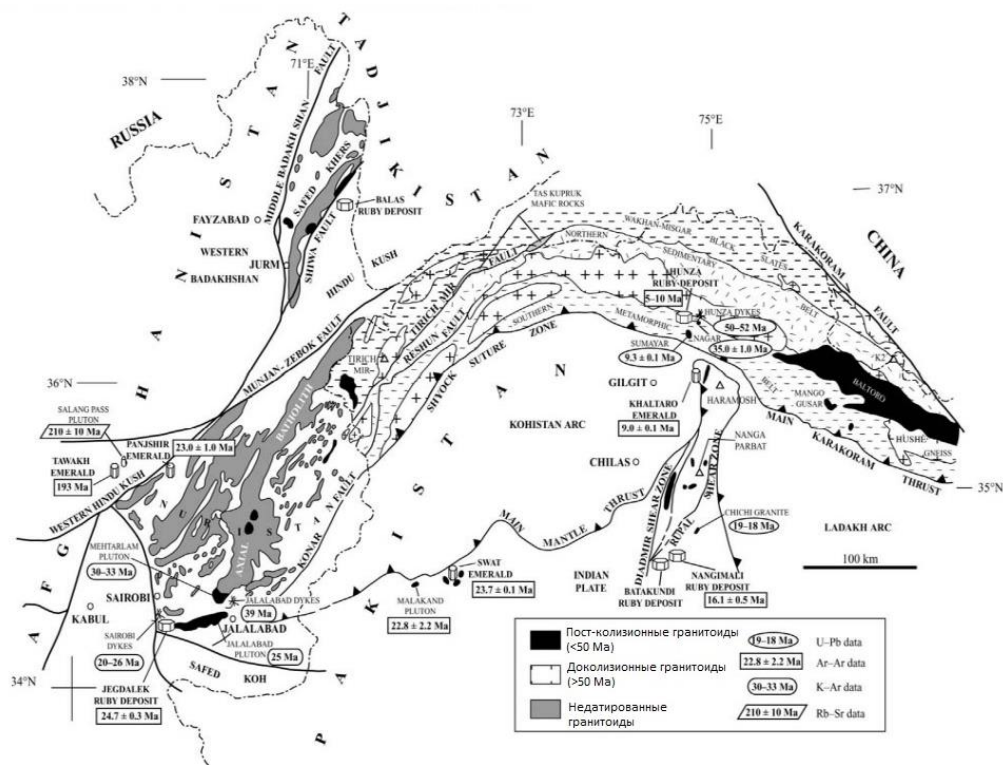


Рисунок 4. Геологическая карта Гималаев, иллюстрирующая возраста основных месторождений рубинов и гранитоидных интрузий в Пакистане и Афганистане (по Debon et al., 1987; Hilderband et al., 2001; данные по U-Pb возрастам из (Schneider et al., 1999), (Fraser et al., 2001); данные по ^{40}Ar - ^{39}Ar возраста (Dilles et al., 1994); K-Ar, Rb-Sr возраста по Debon et al., 1987)

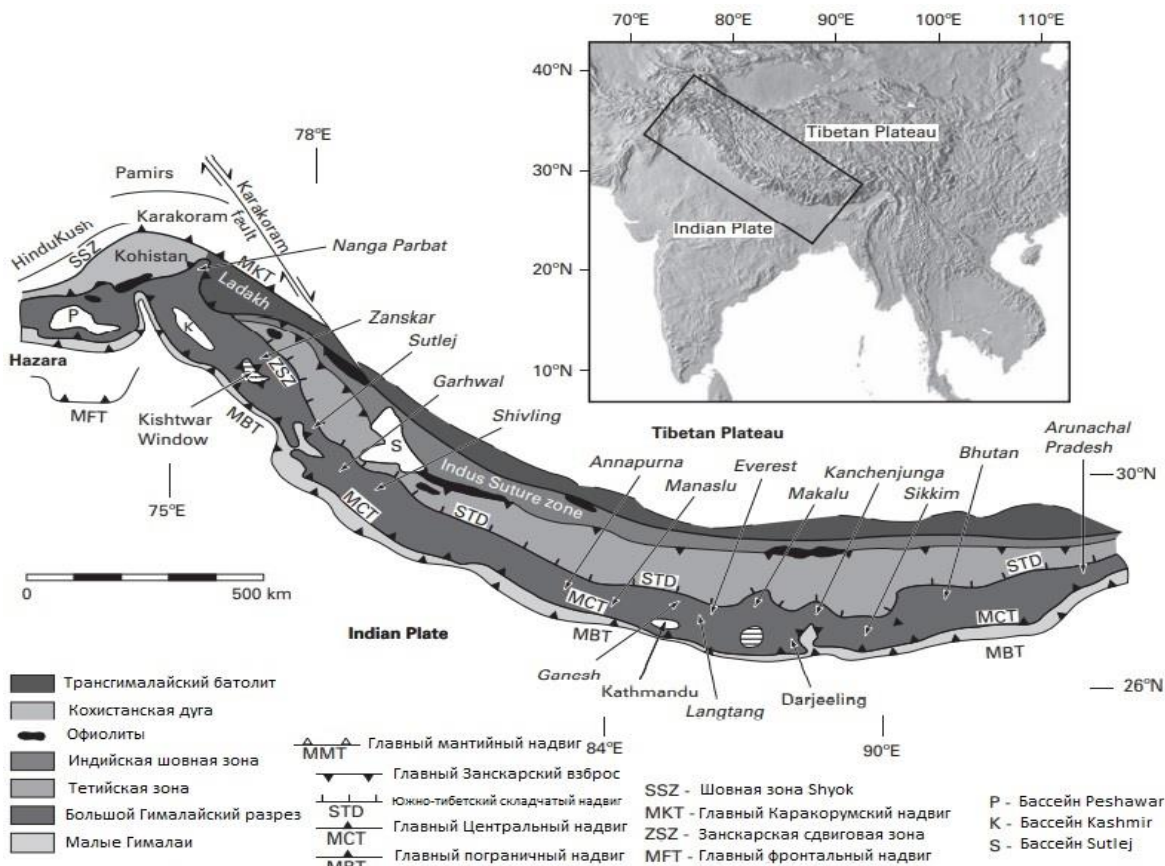


Рисунок 5. Упрощенная схема геологического строения Гималаев (по Searle, 2017)

1.2 Геологическое строение хребта Каракорум

Гималаи – сложная горная система, включающая в себя множество высочайших горных вершин и хребтов сложного строения. Одним из них является Хребет Каракорум, который расположен на северо-западе Гималаев. Горы Каракорум труднодоступны для экспедиций и исследований, так как представляют собой самый большой горный массив в мире и от 28 до 50% их скрыто од ледниками (для сравнения – под ледниками скрыто 8-12% Гималаев и всего 2,2% Альпийских гор).

В данной работе подробно будет рассмотрена часть метаморфического пояса, содержащая мраморы, расположенная в горах Каракорум (рис.б), которые являются важным связующим звеном между Гималаями на юге и Памиром на севере. Также Каракорум ограничивает Индо-Пакистанский субконтинент на севере.

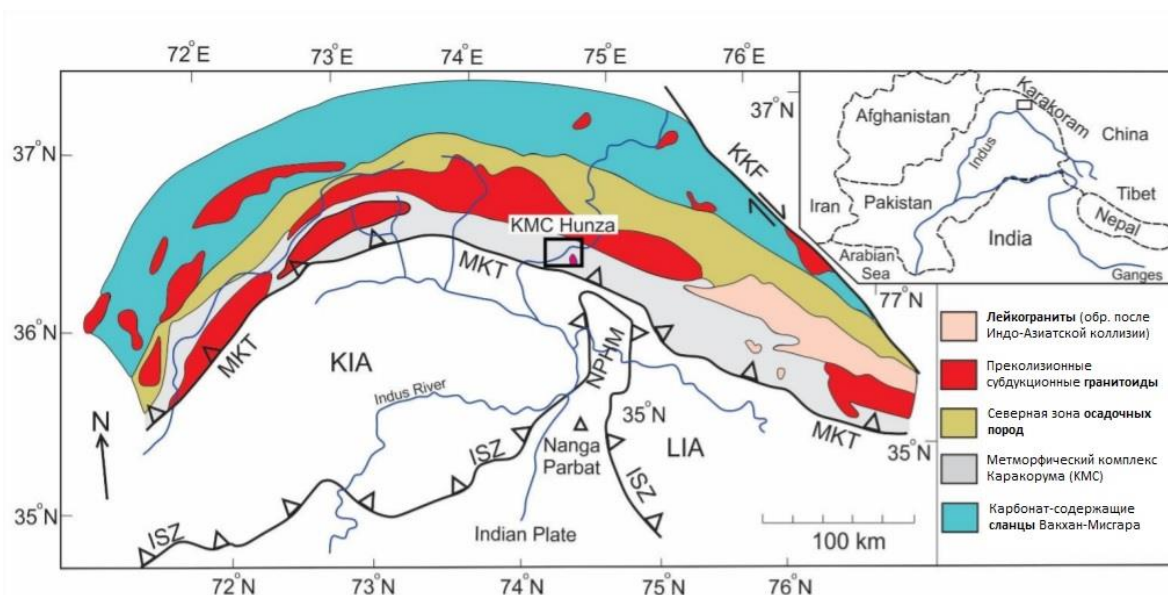


Рисунок 6. Схематическая геологическая карта Северного Пакистана, иллюстрирующая положение долины Хунзы в горной системе Каракорум (Baig et al., 2021 с добавлениями автора)

В целом хребет Каракорум можно поделить на три зоны (рис. б): северную осадочную, центральную метаморфическую с плутоническим ядром и южную зону вулканических сланцев. Эти области разделены зонами крутых надвигов (Gansser, 1964).

Северная область, где преобладают осадочные породы, демонстрирует самый низкий уровень метаморфизма в Каракоруме. Здесь сохранились некоторые окаменелости, что позволило ученым установить стратиграфическую последовательность от верхнего каменноугольного до верхнего мелового периода, хотя со значительными пробелами. Также присутствуют узкие гранитные и гнейсовые зоны северо-западного простирания в пределах палеозойских отложений (Gattinger, 1961; Desio, 1936, 1955). Характер отложений

меняется в районе верховья реки Хунзы, здесь последовательность начинается с черных сланцев (датируемых до каменноугольного периода), продолжается сланцами и известняками (датируемыми карбоновым, пермским и триасовым периодами) (Gansser, 1964).

Черные сланцы являются отличительной особенностью ландшафта Каракорума: их гладкие черные формы контрастируют с гранитогнейсовыми породами Центральной зоны, которые, в силу физических особенностей, возвышаются над сланцами.

К Центральной метаморфической зоне относятся полосчатые биотит-горнблендитовые гнейсы, которые обнажены в долине реки Хунза (Sheider, 1957). Их секут более молодые аплитовые гранитные жилы, линзы и интрузивные тела. Известно, что вершина К2 (вторая по высоте вершина в мире) также сложена биотит-мусковитовыми гнейсами с крупными кристаллами плагиоклаза (Desio, 1960).

Среди пород осевой зоны выделяется 50% биотитовых гранитов, 30% биотит-горнблендитовых гранитов и 20% биотит-мусковитовых гранитов. Кроме того, осевая зона включает в себя кристаллические сланцы, связанные с гнейсами (Nogin, 1946).

Особенностью сланцевой зоны является присутствие мраморов – загадочная черта строения Каракорума. Эти мраморы прослеживаются с запада на восток Каракорума, при этом они наиболее метаморфизованы на западе, а уровень метаморфизма снижается при прослеживании к юго-востоку до такой степени, что в некоторых местах сохранились окаменелости. Мраморные образования в северо-западном Каракоруме расположены непосредственно к югу от осевой зоны складчатости (Schneider, 1957, 1960). В этой области мраморы, по-видимому, имеют наибольшее распространение, с прослоями мощностью до 1000 м. Такую большую мощность можно объяснить плотной изоклиальной складчатостью и линзовидной формой тел. Вмещающими породами для мраморов являются биотитовые сланцы, амфиболиты, гранатовые гнейсы и кварциты. Количество мрамора уменьшается в направлении Долины реки Хунза, за счет увеличения количества сланцев и амфиболитов. Эти мраморы прорваны аплитовыми гранитными дайками. Возникновение мраморов и складчатости предшествовало внедрению осевого тела гранодиорита (Schneider, 1957, 1960).

1.3 Геологическое строение месторождения Хунза

В описанном выше метаморфическом поясе, содержащем мрамора, находится множество объединенных общими чертами рубин-содержащих месторождений: Тураколума (Таджикистан), Джегдалек (Афганистан), Нангимали (Азад-Кашмир), Хунза (Пакистан), Чумар (Непал), Могок (Мьянма), Монг Хсу (Мьянма), Лук Йен (Вьетнам), и других (рис. 7).

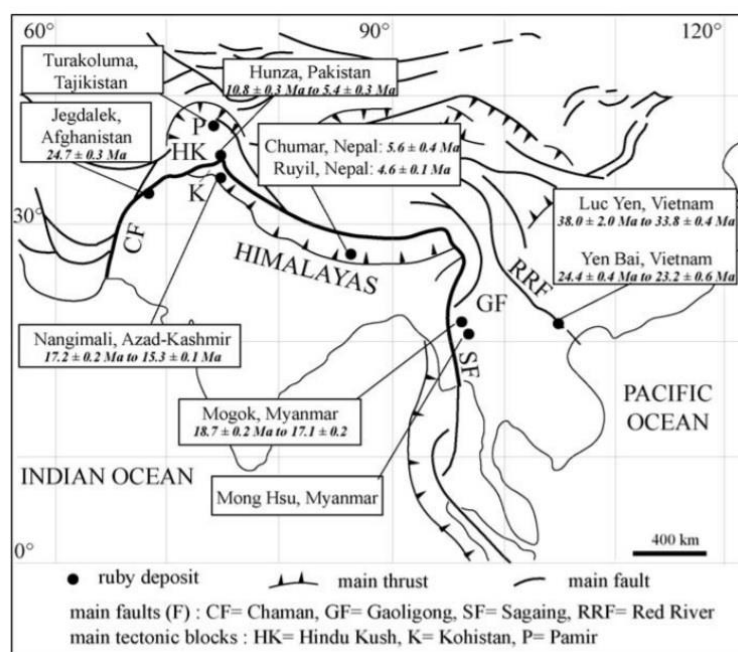


Рисунок 7 Расположение месторождений рубин-содержащих мраморов в центральной и юго-восточной Азии (по Garnier, 2006)

Месторождения долины реки Хунза расположены в балтитовой формации Каракорумского метаморфического комплекса, на севере массива Нанга Парбат, между Главным Каракорумским Разломом и Каракорумским батолитом (рис.8).

Каракорумский батолит Балторо сложен доколизинными и субдукционными гранитами, а также постколизинными монцогранитами и лейкогранитами (Searle et al., 2008). В районе Балторо на севере Пакистана большая часть батолита относится к плутоническому блоку Балторо, сложенного биотитовыми монцогранитами, мегакристаллическими гранитами, двуслюдяными гранитами с системой широко распространенных даек, которые секут породы Каракорумского метаморфического комплекса.

По данным гранат-биотитового геотермобарометра, для двуслюдяных гранитов Балторо, температура составила 762 ± 62 С°, давление – $7,1 \pm 2,5$ кбар (Thow, 2004).

Корунд- и шпинель-содержащие мраморы представляют собой массивные согласно залегающие прослои, мощностью от 1 до 5 м (некоторые до 10 м) по данным (Okrush, 1976), по нашим данным – до первых сотен метров. Вмещающей породой являются гранат-содержащие слюдяные сланцы и биотит-плагноклазовые гнейсы, которые прорваны дискордантными пегматитовыми и аплитовыми дайками. Описанная структура принадлежит центральной кристаллической зоне северо-западной части Каракорума. В северном направлении это переслаивание сменяется серией биотитовых гнейсов. В направлении к ядру Каракорума гнейсы становятся более небулитовыми (Okrusch, 1976).

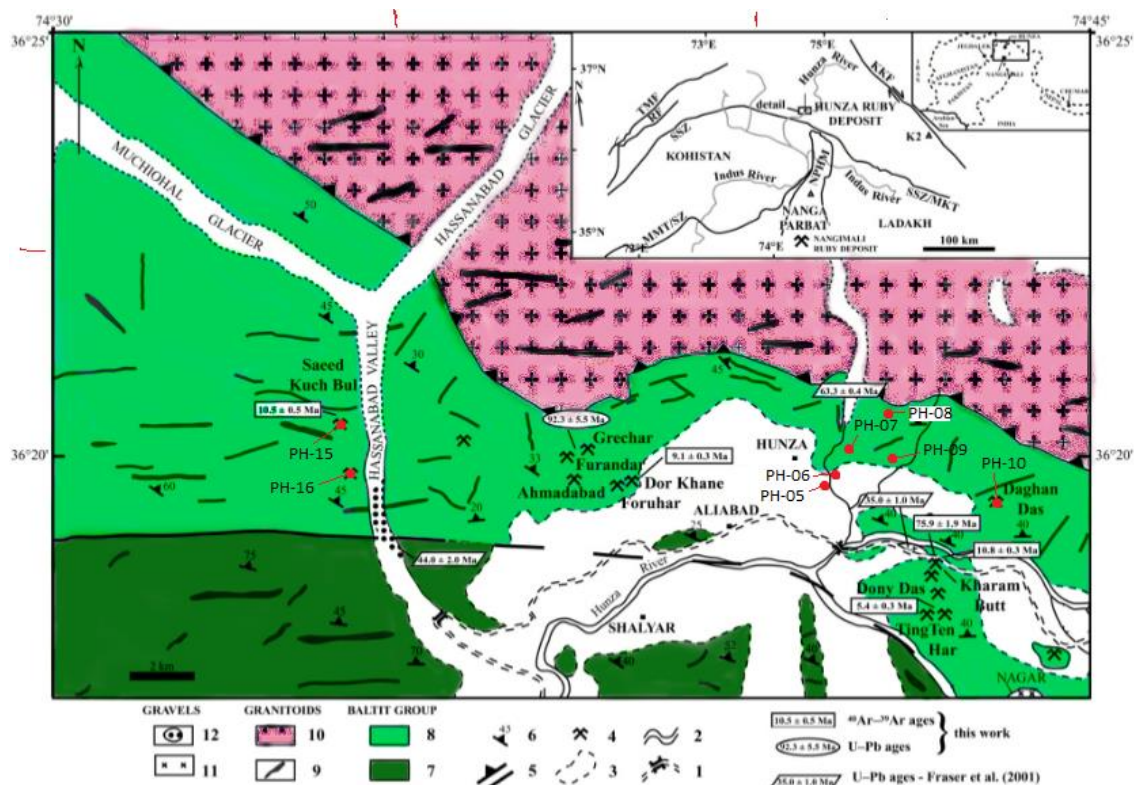


Рисунок 8. Геологическая карта долины реки Хунза. Условные обозначения: 1 – дороги, 2 – реки, 3 – ледники, 4 – рубиновые проявления; 5 – разломы и надвиги, 6 – простирания пластов; 7 – сланцы и кварциты; 8 – гнейсы, сланцы, рубин-содержащие мраморы, 9 – аплиты и пегматиты, 10 – плутон долины Хунза, 11 – лейкограниты Нагара, 12 – элювий и колювий (по Khan et al., 1987; Crawford and Searle, 1993 с добавлениями автора) По данным автора мраморы в темно-серой области, по нашим данным – в светло-серой.

Внедрение описанных син-орогенических интрузий и одновременная мигматизация вмещающих биотитовых гнейсов относятся к третичному периоду (по Schneider, 1959). Позднее возникли мощные тектонические подвижки с преобладающей вертикальной сдвиговой компонентой.

Глава 2. Материалы и методы исследования

Материалы

В работе был использован каменный материал, собранный Касымом Пехаром (дилером драгоценных камней) и Петром Александровичем Реусом (любезно согласившегося оказать помощь в сборе образцов) в ходе экспедиции в 2019г. на территории северного Кашмира (Гилгит-Балтистан) и любезно предоставленный автору президентом ООО «СОКОЛОВ» Павлом Борисовичем Соколовым. Коллекция представлена 171 образцом шпинель- и корунд-содержащих мраморов месторождения Хунза, а также граничащих с ними пустых катаклазированных и милонитизированных мраморов и вмещающих алюмосиликатных пород (гнейсов, амфиболитов, кварцитов) (Табл. 1, Рис. 9)

Таблица 1 – Список точек отбора образцов из долины реки Хунза и их координаты.

Место отбора	Точка отбора	Н	Е
РН-05	Подножие хребта Хиспар-Музтаг	36°18'6"	74°41'55"
РН-06	Подножие хребта Хиспар-Музтаг	36°18'12"	74°42'23"
РН-07	Подножие хребта Хиспар-Музтаг	36°18'41"	74°41'57"
РН-08	Хунза-Нагар	36°19'11"	74°43'22"
РН-10	Подножие хребта Хиспар-Музтаг	36°17'19"	74°46'56"
РН-15	Подножие г. Мучу Чхиш	36°20'43"	74°34'5"
РН-16	Подножие г. Мучу Чхиш	36°19'41"	74°34'13"

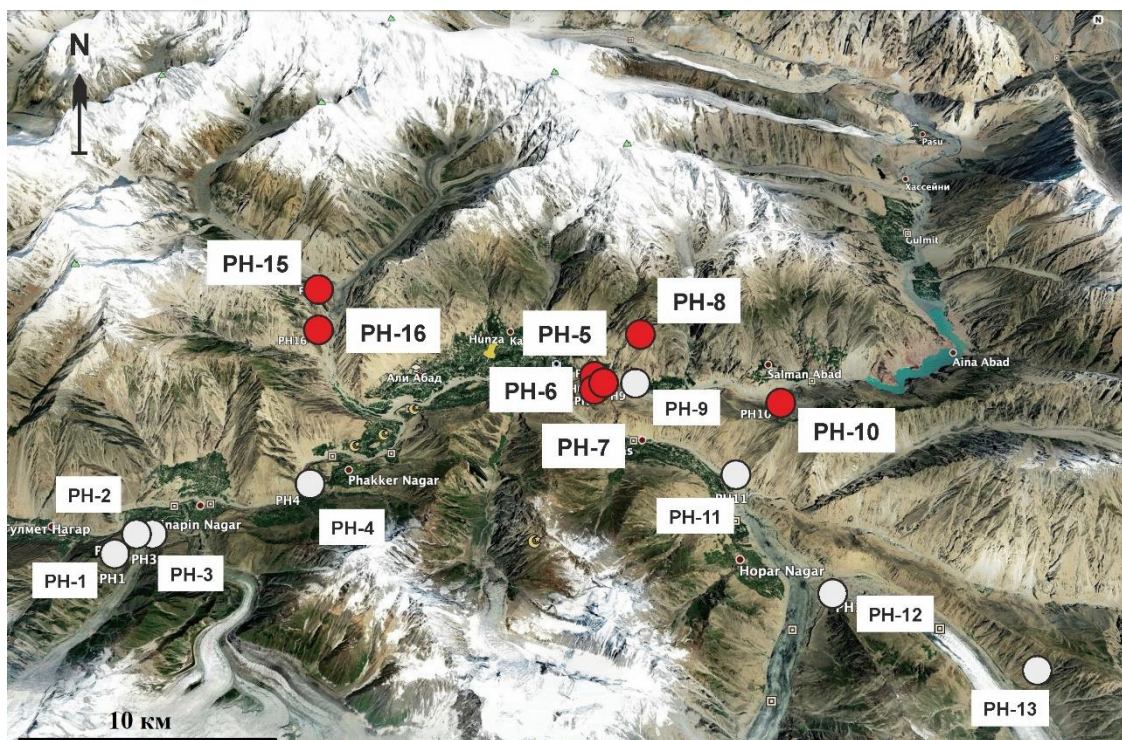


Рисунок 9. Схема опробования территории в районе месторождения Хунза (С. Пакистан). Красным цветом показаны места отбора корунд- и шпинельсодержащих мраморов, серым – пустых мраморов и алюмосиликатных пород рамы.

Описание коллекции

На подготовительном этапе автором была отобрана для изучения рабочая выборка шпинель- и корунд-содержащих мраморов месторождения из 7 точек в пределах долины реки Хунза, включающая в себя 171 образец. Дальнейшая работа велась только с материалами рабочей выборки. Было выполнена их фотодокументация, макро- и микроскопическое петрографическое описание, отобраны зерна основных пороодообразующих минералов для исследования их морфологии и особенностей химического состава.

Методы

Минералогические исследования и фотодокументация образцов производилась с помощью двух фотоаппаратов: Nikon D800E (объектив 25-70, светосила 1/2,8) и Olympus TOUGH (объектив 4,5-180, светосила 1/2-4,9).

Микроскопическое изучение шлифов

Для визуально-оптических методов исследования были использованы петрографические прозрачно-полированные шлифы на эпоксидной смоле стандартной толщины 0,03 мм для каждого образца. Описание шлифов выполнялось в РЦ «Геомодель»

СПбГУ на оптическом поляризационном микроскопе Leica DM4500 P, оснащенном цифровой камерой Leica DFC 495 при увеличении x200 и x400. Всего было описано 174 шлифов. Идентификация отдельных минеральных фаз и состава газовой-жидких включений была выполнена там же с помощью метода Спектроскопии комбинационного рассеяния света (Рамановской спектроскопии) с использованием спектрометра Horiba LabRam HR800. Гомогенизация включений проводилась в РЦ «Геомодель».

Метод электронной микроскопии

Для проведения рентгено-спектрального микроанализа основных минеральных фаз мраморов месторождения автором были изготовлены препараты (шайбы) из эпоксидной смолы в количестве 4 шт. Для препаратов отбирались отдельные зерна минералов размером 0.5-1.5 мм для каждого образца, которые закономерно монтировались в шайбы. Кроме того, химический состав сосуществующих минералов определялся и в плоскополированных шлифах (174 шт).

Анализ химического состава минералов был выполнен на рентгеновском микроанализаторе Hitachi S-3400N с приставкой Oxford X-Max 20. Съемка проводилась в РЦ «Геомодель» СПбГУ при следующих условиях: 20кВ ускоряющее напряжение, 1 нА ток зонда, 20 сек экспозиция, измерения проводились в точечном режиме, локальность анализа определяется физическими размерами области генерации рентгеновского излучения и оставляет для данных характеристик полусферу диаметром примерно 4 мкм. Данным методом было выполнено 2430 анализов.

Масс-спектрометрический анализ (с индуктивно связанной плазмой и системой лазерного пробоотбора)

Для изучения геохимических особенностей минералов месторождения был использован метод LA-ICP-MS (используемое оборудование: система лазерной абляции UP-266 MACRO (New Wave Research, США), масс-спектрометр X-Series 2 (Thermo Fisher Scientific, США) в Институте Проблем Технологий Микроэлектроники и Особочистых Материалов РАН. Всего было выполнено 397 анализов основных породообразующих минералов (шпинели, корунда, амфиболов, слюд, турмалина).

Перед началом анализа абляционная камера протирается материей, смоченной спиртом, а стекло, через которое в камеру вводится лазерное излучение, протравливается в растворе соляной кислоты. Также очищается или заменяется на новую полиэтиленовая трубка, через которую распыленный материал подается в масс-спектрометр. Образцы для

анализа помещаются на предметный столик в абляционной камере, и камера герметично закрывается.

Распыление материала образца производится импульсным лазером, имеющим следующие параметры: длина волны 266 нм, энергия импульса 3,5 мДж, длительность импульса 4 нс, частота повторения импульсов 10 Гц, диаметр пятна 60-100 мкм. Во время распыления (если позволяют размеры образца) предметный столик перемещается со скоростью 20 мкм/с. При необходимости измерения проводятся в два этапа: на первом этапе производится очистка поверхности лазерным лучом, а на втором этапе при сканировании лазера по уже очищенной поверхности проводится анализ. Испарение проводится в гелиевой атмосфере. Образовавшийся аэрозоль потоком гелия 0,5 л/мин переносится в масс-спектрометр, где перед вводом в горелку он смешивается с потоком аргона 0,6 л/мин для обеспечения устойчивого горения плазмы.

Для каждого образца проводится 4-5 параллельных измерений. Затем результаты усредняются, причем, если результат какого-то из параллельных измерений резко отличается от остальных, он отбрасывается.

Калибровка проводится с использованием стандартных образцов NIST SRM-610 ÷ SRM-616 с последующей нормировкой по внутреннему стандарту. В качестве внутреннего стандарта выбирается один из элементов основного состава содержание, которого известно. Так, для корунда и полевого шпата в качестве внутреннего стандарта выбирается алюминий, для шпинели и слюды – магний, для карбоната и апатита – кальций, для пирита – железо. Предел обнаружения определяется по тройному уровню флуктуаций фона при измерении чистых образцов синтетического сапфира и карбида кремния.

Селективное окрашивание

Для выделения текстурно-структурных особенностей и минерального состава мраморов было проведено их селективное окрашивание при помощи раствора с рецептурой: на 500 мл - 1 гр ализарина-S, 0,5 гр красной кровяной соли, 3,3 мл соляной кислоты (концентрация – 38%) (устное сообщение Соколова П.Б). В процессе окрашивания кальцит приобретает ярко-красный цвет, тогда как зерна доломита остаются белоснежными (рис.10).



Рисунок 10 – Результат селективного окрашивания шпинель-содержащего мрамора в образце РН-06-12. А – половина образца без прокрашивания, Б – вторая половина того же образца после прокрашивания. Видны структурные взаимоотношения кальцита (красное) и доломита (белое).

Глава 3. Общая характеристика мрамора месторождения Хунза

Мраморы месторождения Хунза представляют собой плотные породы от мелко- до среднезернистых и крупнозернистых, с массивной текстурой, как правило, белого цвета (реже желтые или серые). Часто наблюдаются участки, обогащенные однонаправленно-ориентированными зернами доломита.

Главными минералами (100-10%) мраморов являются кальцит и доломит в различных количественных и структурных соотношениях. Среди второстепенных (10-1%) присутствуют корунд (рубин), шпинель (черная, темно-синяя до голубой, розовая), флогопит, клиногумит, форстерит и амфиболы. В акцессорных количествах встречаются маргарит, хлорит, гидроокислы алюминия, гидроокислы железа, разнообразные сульфиды, рутил, анортит, апатит, циркон, бадделиит и изредка турмалин.

Метод селективного окрашивания (для 171 образца) показывает, что в ~65% образцов кальцит составляет 95-100% породы, в ~29% образцов кальцит составляет 70-90% породы, содержание кальцита равно 50% и ниже всего в 6% образцов коллекции. (рис. 11).



Рисунок 21 – Распределение образцов коллекции по количественному соотношению кальцита и доломита в мраморе Хунзы.

Исходя из этих данных, мрамор месторождения Хунза разделяется на три группы: кальцитовый (кальцита более 90%), доломит-кальцитовый (содержание кальцита от 50 до 90%) и кальцит-доломитовый (доломита более 50%).

Благодаря селективному окрашиванию удалось установить важные отличительные признаки во взаимоотношениях кальцита и доломита. В коллекции присутствуют образцы с кальцитовым составом без доломита (рис. 12). Также отмечены образцы кальцитового

мрамора с ксеноморфными зернами доломита, достигающими по размеру от первых мм до 1 см, в таких образцах кальцит представляет собой чистые зерна, равномерно прокрашивающиеся в красный цвет в процессе селективного окрашивания. Также присутствуют образцы, как, например, на рис. 14 и 15, где отмечается наличие симплектитовых прорастаний доломита в кристаллах кальцита. Доломитовые симплектиты встречаются как в сочетании с идиоморфными зернами (рис. 14), так и без них (рис. 15). В образцах коллекции наблюдается градиент степени сформированности симплектитов – от едва заметных (рис. 14) до крупных (около 1 см по удлинению) «червеобразных» закономерных вростков доломита в кальците (рис. 15). Аналогичные кальцитовые симплектиты в кристаллах доломита отсутствуют.



Рисунок 12 – Кальцитовый мрамор с корундом (образец РН-05-07).

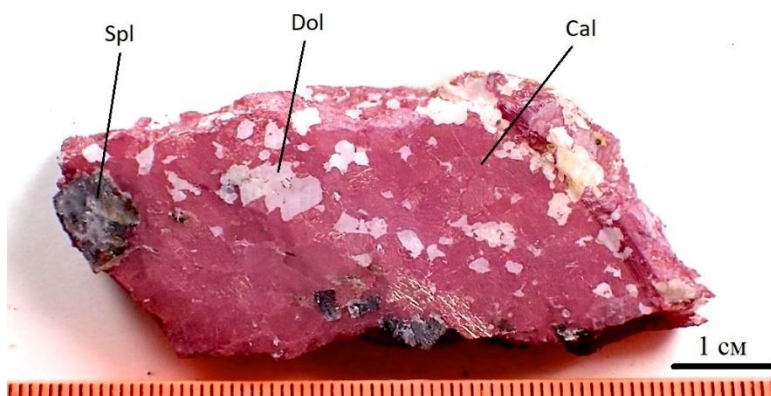


Рисунок 13 – Гипидиморфные зерна доломита в доломит-кальцитовом мраморе (образец РН-08-10). Spl – шпинель, Dol – доломит, Cal - кальцит



Рисунок 14 – Фрагмент кальцит-доломитового мрамора (после селективного окрашивания, образец PH-15-05); Cal – кальцит, Dol - доломит

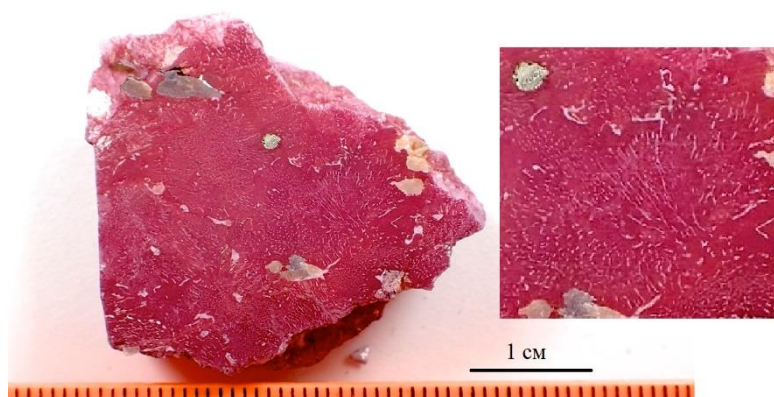


Рисунок 15 – Симплектитовые прорастания доломита (белые) в кристаллах кальцита (красные, результат селективного окрашивания, образец PH-10-17) в основной массе кальцит-доломитового мрамора.

Кальцитовые мраморы содержат в качестве второстепенных минералов корунд (рубин), флогопит, амфибол (санагаит), а также акцессорные плагиоклаз (андезин-анортит), мусковит, эпидот, турмалин (дравит), пирротин, пирит, апатит, ильменит и рутил. Для данного типа мрамора характерна гетеробластовая лепидогранобластовая структура, обусловленная различным размером зерен минералов основной массы и субпараллельной ориентировкой чешуек флогопита (рис. 16). Цвет варьирует от желтого до серо-голубого. Также присутствуют образцы кальцитового мрамора с доломитовыми жилами. В ходе селективного окрашивания образцы желтого кальцитового мрамора приобретают насыщенно-фиолетовый цвет, тогда как образцы серо-голубого мрамора становятся красными.

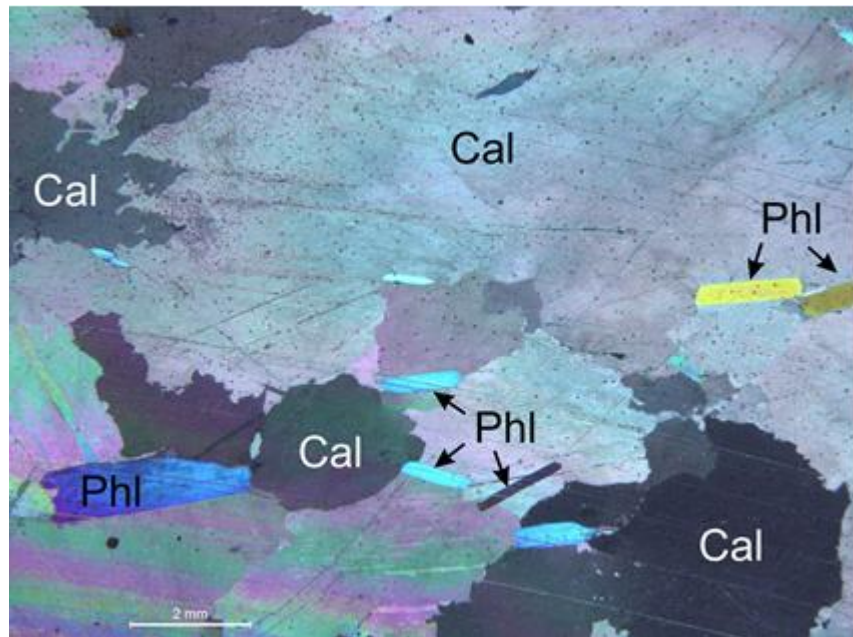


Рисунок 16 – Лепидогранобластовая структура кальцитового мрамора, обусловленная супбараллельной ориентировкой чешуек флогопита в образце РН-05-10; Cal – кальцит, Phl – флогопит.

Кальцит-доломитовые мраморы состоят из кальцита и доломита, формирующих основную ткань породы, в качестве второстепенных минералов такие мраморы содержат шпинель, корунд, флогопит, амфибол (паргасит-тремолит), клиногумит, а также в аксессуарных количествах пирротин, пирит, хёгбомит, диаспор, рутил. Для мраморов данного типа характерна гетерогранобластовая структура с симплектитовой в основной массе. Последняя обусловлена присутствием от едва заметных (рис. 14) до крупных (около 1 см по удлинению) «червеобразных» закономерных вростков доломита в кальците (рис. 15).

В доломит-кальцитовом мраморе кальцит расположен в интерстициях между субидiomорфными кристаллами доломита (до 1,5 см в поперечном срезе) (рис.17). Структура доломитового мрамора среднезернистая, текстура массивная. Цвет мрамора преимущественно белый.



Рисунок 17– Доломитовый мрамор, сложенный крупными порфиробластами доломита (светлое) с небольшим количеством зерен кальцита в интерстициях (образец РН-06-11). Cal – кальцит, Dol – доломит, Spl – шпинель.

Глава 4. Минералогия месторождения

В составе мрамора месторождения Хунза нами диагностировано 76 минералов, из которых 62 минералов нами установлено впервые (Okrusch M. et all., 1976) (табл.2). Список минералов установленных в мраморе месторождения Хунза, представлен в таблице 1.

Таблица 2 – Список минералов, установленных в мраморе месторождения Хунза.

	Минерал	Формула	Сокращенное название	Первичные	Вторичные
<i>Простые вещества</i>					
1	Графит	C	Gr	+	
2	Титан	Ti	Ti	+	
<i>Интерметаллиды</i>					
3	Теллурувисмутит	Bi ₂ Te ₃	Tll	+(?)	
4	Тонгксинит	Cu ₂ Zn	Tng	+(?)	
<i>Сернистые соединения и их аналоги</i>					
5	Аргентит	Ag ₂ S	Argt	+	
6	Молибденит	MoS ₂	Mol	+	
7	Пирит	FeS ₂	Py	+	
8	Пирротин	Fe _{1-x} S	Po	+	
9	Сфалерит	ZnS	Sp	+	
10	Тетраэдрит	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	Ttr		+(?)
11	Халькопирит	CuFeS ₂	Ccp	+	
<i>Кислородные соединения</i>					
12	Бадделеит	ZrO ₂	Bdd	+	
13	Гематит	Fe ₂ O ₃	Hem	+	
14	Ильменит	FeTiO ₃	Ilm	+	
15	Кварц	SiO ₂	Qtz	+	
16	Корунд	Al ₂ O ₃	Crn	+	
17	Перовскит	CaTiO ₃	Prv	+	
18	Рутил	TiO ₂	Rt	+	
19	Уранинит	UO ₂ до U ₃ O ₈	Urn	+	
20	Хромит	FeCr ₂ O ₄	Chr	+	
21	Циркнолит	CaZrTi ₂ O ₇	Zrnl	+(?)	
22	Шпинель	MgAl ₂ O ₄	Spl	+	
23	Шриланкит	ZrTi ₂ O ₆	Srln		+(?)
24	Бетафит	(Ca,U) ₂ (Ti,Nb,Ta) ₂ O ₆ (OH)	Btf		+(?)
25	Брусит	Mg(OH) ₂	Brc		+
26	Диаспор	AlO(OH)	HoxAl		+
27	Лепидокрокит	FeO(OH)	HoxFe		+
28	Магнезиохогбемит	(Mg,Fe) ₃ Al ₇ (Ti,Fe)O ₁₅ (OH) ₂	Mg-Hgb	+(?)	
<i>Силикаты</i>					
29	Гумит	Mg ₇ (SiO ₄) ₃ F ₂	Hu	+	
30	Кианит	Al ₂ (SiO ₄)O	Ky	+	
31	Клиногумит	Mg ₉ (SiO ₄) ₄ F ₂	Chu	+	
32	Норбергит	Mg ₃ (SiO ₄)F ₂	Nrb	+	
33	Титанит	CaTi(SiO ₄)O	Ttn	+	
34	Форстерит	Mg ₂ (SiO ₄)	Fo	+	
35	Хондродит	Mg ₅ (SiO ₄) ₂ F ₂	Chn		+(?)

36	Циркон	Zr(SiO ₄)	Zrn	+	
37	Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	Ab	+	
38	Анортит	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	An	+	
39	Калиевый полевой шпат	K(AlSi ₃ O ₈)	K-Fsp	+	
40	Диопсид	Ca(Mg)(Si ₂ O ₆)	Di	+	
41	Каолин	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	Kln	+(?)	
42	Алюминоседалонит	KMgAl(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	Al-Sld		+(?)
43	Аспидолит	NaMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	Aspd		+
44	Истонит	KMg ₂ Al(Al ₂ Si ₂ O ₁₀)(OH) ₂	Eas	+(?)	
45	Клинтонит	CaMg ₂ Al(Al ₃ SiO ₁₀)(OH) ₂	Klt		+(?)
46	Маргарит	CaAl ₂ (Al ₂ Si ₂ O ₁₀)(OH) ₂	Mrg		+
47	Мусковит	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	Ms	+	
48	Парагонит	NaAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	Pr		+
49	Прейсверкит	NaMg ₂ Al(Al ₂ Si ₂ O ₁₀)(OH) ₂	Prsw		+
50	Флогопит	KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	Phl	+	
51	Антофиллит	Mg ₇ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂	Ath		+(?)
52	Паргасит	NaCa ₂ (Mg ₄ Al)(Si ₃ AlO ₁₁) ₂ (OH) ₂	Prg	+	
53	Саданагаит	NaCa ₂ (Mg ₃ Al ₂)(Si ₅ Al ₃ O ₂₂)(OH) ₂	Sdg	+	
54	Тремолит	Ca ₂ Mg ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂	Tr	+	
55	Серпентин	Mg ₆ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈	Srp	+	
56	Тальк	Mg ₃ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	Tlc		+
57	Эртиксит	Na ₂ (Si ₄ O ₉)	Ertx		+(?)
58	Мейонит	Ca ₄ (Al ₂ Si ₃ O ₈) ₃ CO ₃	Mnt	+(?)	
59	Кордиерит	(Mg,Fe) ₂ (Al ₄ Si ₅ O ₁₈)·nH ₂ O	Crd	+	
60	Сколецит	Ca(Al ₂ Si ₃ O ₁₀)*3H ₂ O	Scl	+(?)	
61	Дравит	NaMg ₃ Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH,F) ₄	Tur-Dr	+	
62	Хлорит	(Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·(Mg,Fe) ₃ (OH) ₆	Chl		+
63	Эпидот	Ca ₂ (Al,Fe,Mg) ₃ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)	Ep	+	
<i>Соли кислородных кислот</i>					
64	Ангидрит	Ca(SO ₄)	Anh		+
65	Крокоит	Pb(Cr ⁶⁺)O ₄	Crc		+
66	Целестин	Sr(SO ₄)	Clt		+
67	Шеелит	Ca(WO ₄)	Sch	+(?)	
68	Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	Dol	+	
69	Кальцит	Ca(CO ₃)	Cal	+	
70	Квинтинит	Mg ₄ A ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)*3H ₂ O	Qnt		+
71	Магнезит	Mg(CO ₃)	Mgs	+	
72	Смитсонит	Zn(CO ₃)	Smt		+(?)
73	Апатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl)	Ap	+	
74	Ксенотим	Y(PO ₄)	Xtm	+(?)	
<i>Фториды</i>					
75	Флюорит	CaF ₂	Fl		+
<i>Хлориды</i>					
76	Сильвин	KCl	Slv		+

Согласно Whitney, Evans, 2010. American Mineralogist, Volume 95, pages 185–187, 2010 Abbreviations for names of rock-forming minerals/. В графах «первичные» и «вторичные» вопросительным знаком помечены минералы, которые требуют более подробного изучения.

По условиям образования минералы мрамора месторождения Хунза можно разделить на две группы: первая – это первичные минералы, которые образовались в

результате метаморфизма, и вторая группа, вторичные – которые возникли в результате изменения первичных метаморфогенных минералов. В данной работе наиболее подробно будут рассмотрены минералы первой группы.

ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА.

В мраморе месторождения Хунза простые вещества представлены графитом и титаном, которые являются акцессорными минералами.

Графит C^o. Диагностирован макроскопически в виде зерен, размером до нескольких мм в составе кальцитового корунд-содержащего и доломит-кальцитового шпинель-содержащего мрамора.

Титан Ti^o. Установлен при помощи рентгено-спектрального микроанализа в единственном образце РН-07-14 в виде ксеноморфного включения (размером менее 0,1 мм) в кристалле корунда в кальцитовом мраморе.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ.

Данный класс представлен двумя минералами, содержащихся в мраморе месторождения Хунза в акцессорном количестве – теллуровисмутит и тонгсинит.

Теллуровисмутит (Bi₂Te₃). Зафиксирован в единственном образце РН-07-06 при помощи рентгено-спектрального микроанализа в виде микровключения зерне пирита в доломит-кальцитовом мраморе с розовой шпинелью.

Тонгксинит(Cu₂Zn). Зафиксирован в единственном образце РН-16-29 при помощи рентгено-спектрального микроанализа в виде ксеноморфного включения (менее 0,1 мм) в кристалле голубой шпинели.

СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ АНАЛОГИ.

Такие минералы, как пирит, пирротин и халькопирит в мраморе являются второстепенными. Аргентит, молибденит и сфалерит являются акцессорными минералами.

Аргентит Ag₂S. Редкий акцессорный минерал, присутствует в единственном образце РН-16-38, в кристалле голубой шпинели в кальцитовом мраморе. Включения сложены ксеноморфными зернами размером менее 0,1 мм.

Молибденит MoS₂. В виде акцессорного минерала присутствует в единственном образце РН-10-10, в виде кристаллов (размером около 250 мкм), расположенных в трещине в кристалле пирита из шпинель-содержащего доломит-кальцитового мрамора.

Пирит FeS_2 . Относится к числу сквозных акцессорных минералов мрамора всех типов. На кристаллах пирита развиты грани куба и пентагон-додекаэдра. Размер кристаллов достигает 0,3 см в поперечном срезе. Также часто встречаются кристаллы неправильной формы. Элементы-примеси не обнаружены.

Пирротин Fe_{1-x}S . Акцессорный минерал в кальцитовом мраморе. Образует кристаллы правильной формы размером до 0,2 мм в поперечном срезе. А также отмечен развивающимся по трещинам в кристаллах кальцита. Элементы-примеси не обнаружены.

Сфалерит ZnS . Акцессорный минерал в кальцитовом и доломит-кальцитовом мраморе. Установлен в сростании с кристаллами корунда, а также в сростании с кристаллами розовой шпинели. В первом случае сфалерит образует кристаллы правильной формы размером до 0,3 мм в поперечном срезе, а в сростании со шпинелью кристаллы сфалерита по размеру не превышают 250 мкм в поперечнике.

Тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Представляет собой единственное акцессорное ксеноморфное включение (около 0,2 мм в поперечнике) в доломит-кальцитовом мраморе в сростании с пирротинном в образце РН-16-03.

Халькопирит CuFeS_2 . Акцессорный минерал в Обнаружен в виде включений в кальцит-доломитовом мраморе. Зерна халькопирита неправильной формы, по размеру достигают 0,2 мм в поперечном срезе, часто в виде сростаний с пиритом, а также в виде корочек толщиной около 0,1 мм на кристаллах пирита.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Важнейшими акцессорными оксидными минералами являются шпинель и корунд, так как зачастую эти минералы используются в качестве ювелирного сырья. Помимо шпинели и корунда отмечаются также ильменит, гематит, рутил, хромит, кварц, бадделеит, брусит, диаспор, лепидокрокит, крокоит, уранинит, цирконолит, шриланкит, бетафит и магнезиохогбемит.

Бадделеит ZrO_2 . Обнаружен в кристаллах голубой, темно-синей и розовой шпинели в виде самостоятельных включений, а также в виде сростаний с цирконолитом и бетафитом (как в образце РН-16-02).

Гематит Fe_2O_3 . Обнаружен в качестве акцессорного минерала на границах некоторых зерен флогопита, имеет чешуйчатый облик, кристаллы гематита в поперечнике достигают первых десятков мкм.

Ильменит $FeTiO_3$. Обнаружен в качестве акцессорного минерала в объеме породы, кристаллы ильменита достигают нескольких мм по удлинению. А также он установлен в виде ксеноморфных включений (размером до 0,2 мм) в кристаллах корунда и включений (до 0,2 мкм) в кристаллах саданагаита.

Кварц SiO_2 . Является акцессорным минералом. В образцах установлен в виде мелких (первые мм) идиоморфных зерен в кальцит-доломитовом симплектите, и в виде включения в отдельном зерне кальцита. А также обнаружен в сростании с рутилом (рис.18) и с турмалином-дравитом (рис.19).

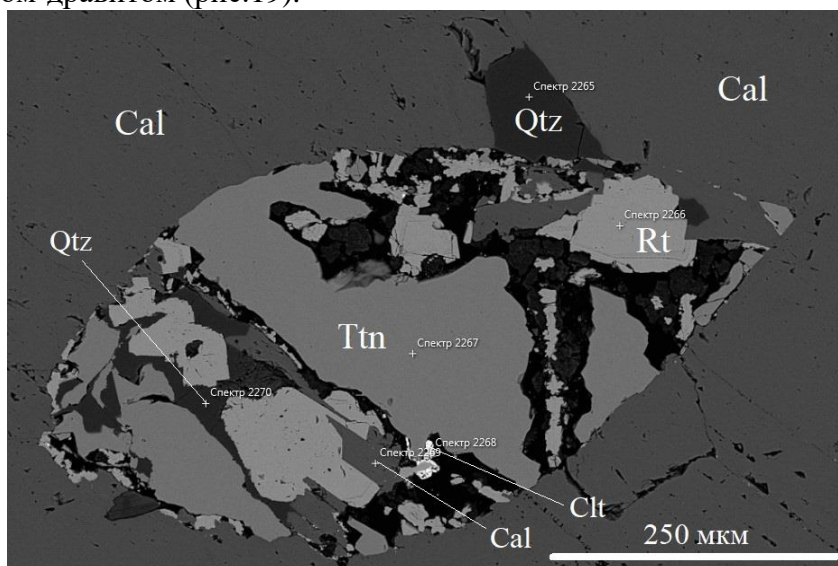


Рисунок 38 Полиминеральное включение в кристалле кальцита (Cal), состоящее из титанита (Ttn), кварца (Qtz), рутила (Rt) и целестина (Clt).

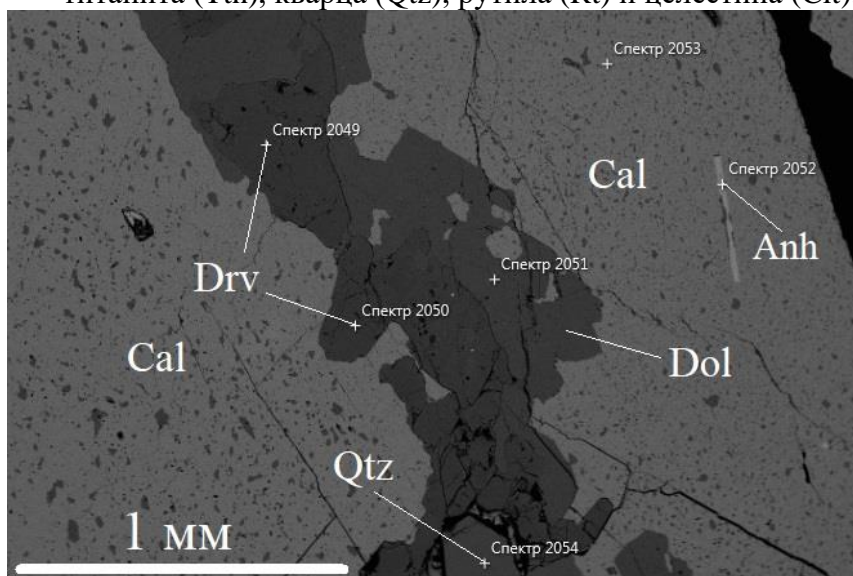


Рисунок 19 Гипидиоморфное зерна кварца (Qtz) в кристалле дравита (Drv) в образце РН-05-12, Cal – кальцит, Dol – доломит, Anh – ангидрит.

Корунд Al_2O_3 . В месторождении Хунза корунд обнаружен в кальцитовом мраморе в ассоциации с флогопитом, саданагаитом, анортитом, пиритом, пирротинном. Кристаллы корунда от идиоморфных (бочонкообразных псевдогексагональных кристаллов) до

ксеноморфных образований неправильной формы. Размер варьирует от первых мм до 1,5-2 см по удлинению. Цвет – от сиреневого до ярко-розового.

Таблица 2 – Химический состав (мас.%) и коэффициенты кристаллохимических формул корунда месторождения Хунза

№ спектра	401	415	1021	1510	2183
№ образца	РН-05-05	РН-05-19	РН-05-20	РН-07-17	РН-16-36
Минерал	Crn	Crn	Crn	Crn	Crn
Al₂O₃	100,00	98,34	99,87	99,47	99,71
Cr₂O₃	-	1,06	-	0,53	-
TiO₂	-	-	0,13	-	-
SiO₂	-	-	-	-	0,18
FeO	-	-	-	-	0,11
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 2 катиона					
Al	2,00	1,99	2,00	1,99	1,98
Cr	-	0,01	-	0,01	-
Ti	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	0,01
Fe	-	-	-	-	0,01
сумма	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

Важная отличительная черта месторождения Хунза от месторождений корунда и шпинели в мраморном метаморфическом комплексе Гималайской складчатости – здесь обнаружен корунд, образующий псевдоморфозы по кристаллам шпинели. Он встречается в виде корок, повторяющих форму кристаллов шпинели (рис.20). Когда цвет корунда и шпинели совпадает, корундовая оторочка оказывается макроскопически неотличимой, но легко идентифицируется под воздействием ультрафиолетового излучения (рис.21), а также по результатам рентгено-спектрального микроанализа.

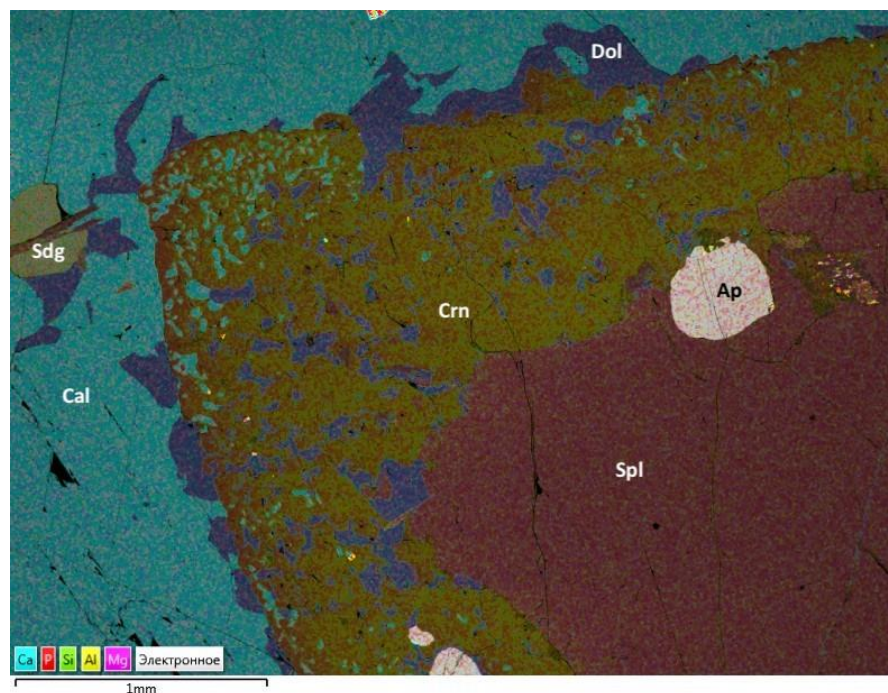


Рисунок 20 Карта распределения химических элементов: Корочка корунда (Crn) на кристалле шпинели (Spl) в образце PH-07-03; Sdg – саданагаит, Cal – кальцит, Dol – доломит, Ap – апатит.

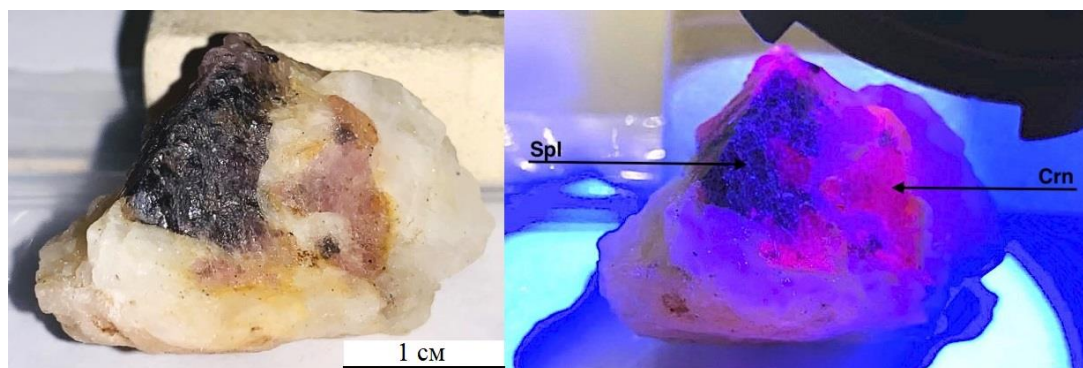


Рисунок 11 Кайма корунда (Crn) на кристалле шпинели (Spl) в естественном освещении (слева) и под ультрафиолетовым светом (справа)

Перовскит CaTiO_3 . Зафиксировано единственное зерно вытянутой формы размером около 0,1 мм по удлинению, расположенное в агрегате хлорита в пределах границ зерна доломита в доломит-кальцитовом симплектите (рис.22).

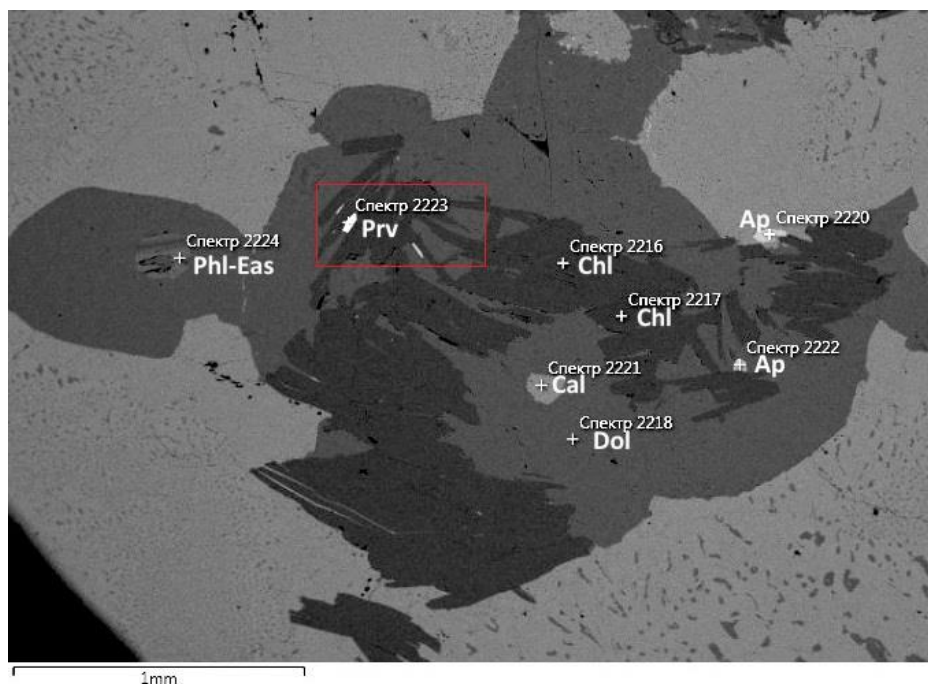


Рисунок 22 Зерно перовскита (Prv) в хлоритовом (Chl) агрегате в доломит-кальцитовом симплектите в образце РН-10-16; Cal – кальцит, Dol – доломит, Ap – апатит, Phl-Eas – слюда ряда флогопит-истонит.

Рутил TiO_2 . Установлен в виде микроскопических включений (иногда в сростании с шриланкитом) в кристаллах шпинели, а также в виде включений неправильной формы в титаните и диопсиде.

В кристаллах корунда рутил обнаружен в виде ксеноморфных включений от 250 мкм до первых мм в поперечнике. В образцах, где корунд образует псевдоморфозы по кристаллам шпинели, рутил может выполнять пустоты в теле корунда (как в образце РН-16-23).

Уранинит UO_2 . Единственное ксеноморфное зерно уранинита размером много менее 1 мм зафиксировано в кристалле кальцита в кальцитовом корунд-содержащем мраморе.

Хромит $FeCr_2O_4$. Установлено единственное идиоморфное зерно в брусите размером около 100 мкм.

Цирконолит $CaZrTi_2O_7$. Исключительно редкий минерал, присутствует только три зерна цирконолита: полиминеральное включение (менее 0,2 мкм) в кристалле голубой шпинели, в сростании с бадделеитом и бетафитом, в виде включения (около 0,1 мм) в голубой шпинели, а также в виде включения в хлоритовом агрегате близ кристалла розовой шпинели в доломит-кальцитовом мраморе.

Шпинель $MgAl_2O_4$. Находится в кальцит-доломитовом мраморе (часто симплектитовом) в ассоциации с форстеритом, гумитом, клиногумитом, паргаситом, тремолитом, диопсидом и флогопитом. Идиоморфные октаэдрические кристаллы шпинели по размеру варьируют от первых мм до 1,5 – 2 см в поперечнике.

По цвету выделена черная, темно-синяя до голубой и розовая шпинель.

Темно-синие кристаллы шпинели, как правило, приурочены к жильным образованиям мощностью до 4 см в поперечном срезе с флогопитом и пиритом в симплектитовом доломит-кальцитовом мраморе (рис.23). В зальбандах жил количество доломита сокращается, состав жилы переходит в преимущественно кальцитовый. Возможно, это связано с переходом Mg из доломита в шпинель и перекристаллизацией кальцита в мономинеральный агрегат. Шпинель в таких жилах характеризуется октаэдрическим обликом, кристаллы по размеру достигают 1,5 см в поперечнике. Темно-синяя шпинель содержит большое количество включений апатита, хлорита, циркона, бадделеита, кальцита и доломита размером до 250 мкм (рис.24).

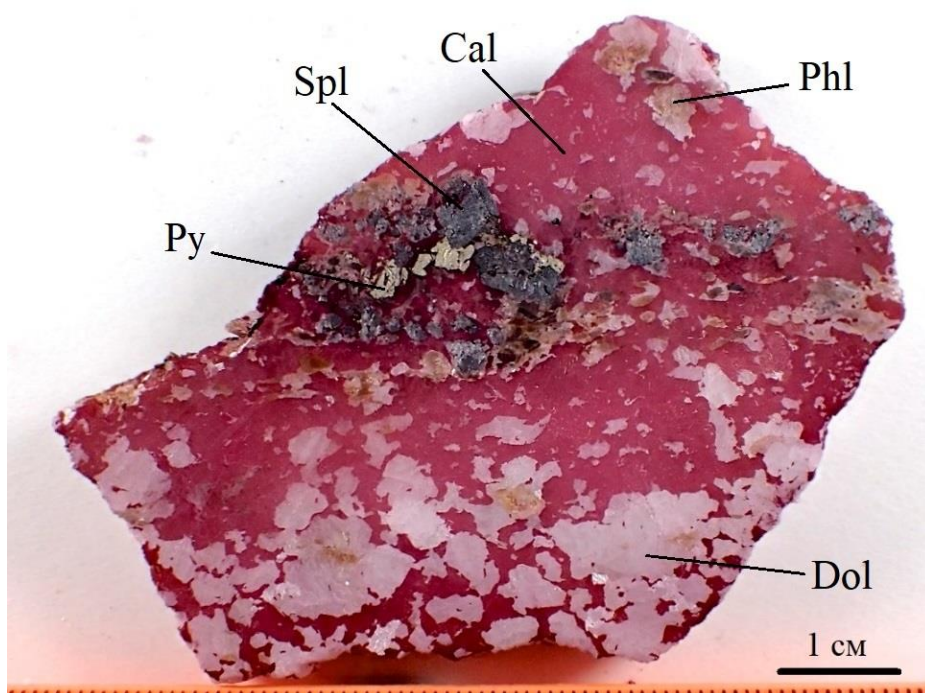


Рисунок 23 Жильная темно-синяя шпинель (Spl) в образце РН-15-01. На фото: Cal – кальцит, Dol – доломит, Phl – флогопит, Py – пирит. Кальцит приобрел красный цвет в результате селективного окрашивания мрамора.

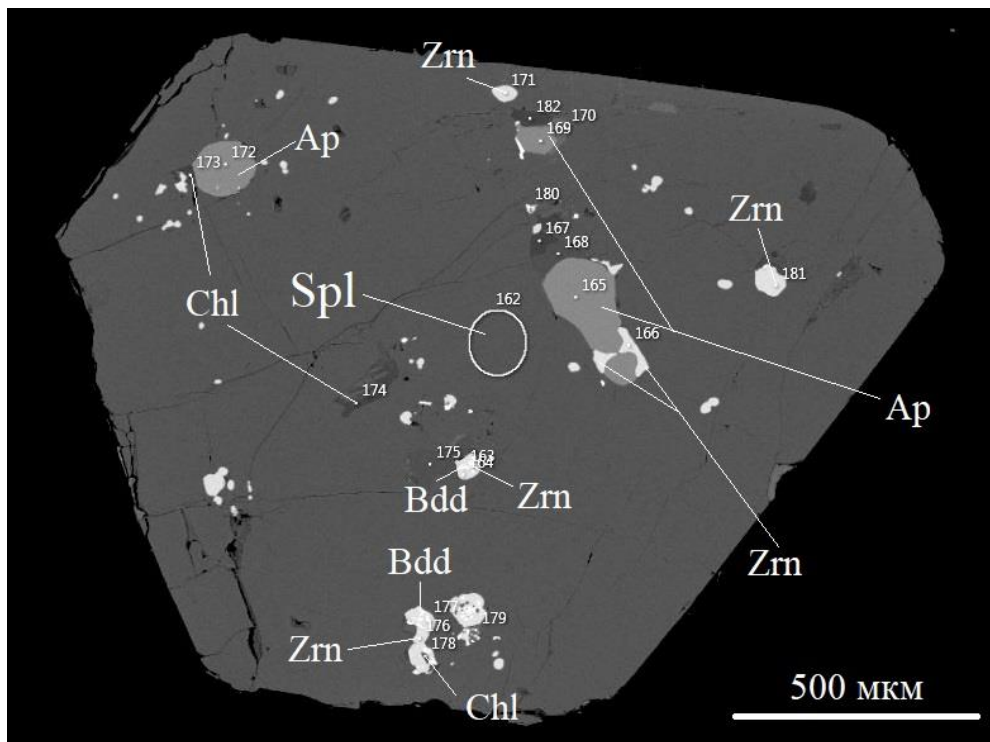


Рисунок 24 Минеральные включения в кристалле темно-синей шпинели (Spl) в образце РН-15-01. Черным цветом на фото отображена эпоксидная смола, из которой изготовлена шайба; Ap – апатит, Chl – хлорит, Zrn – циркон, Bdd – бадделейт.

Розовая шпинель характеризуется неравномерным распределением в объеме кальцит-доломитового мрамора, кристаллы преимущественно идиоморфные и октаэдрические, по размеру варьируют от нескольких мм до первых см (рис.25).

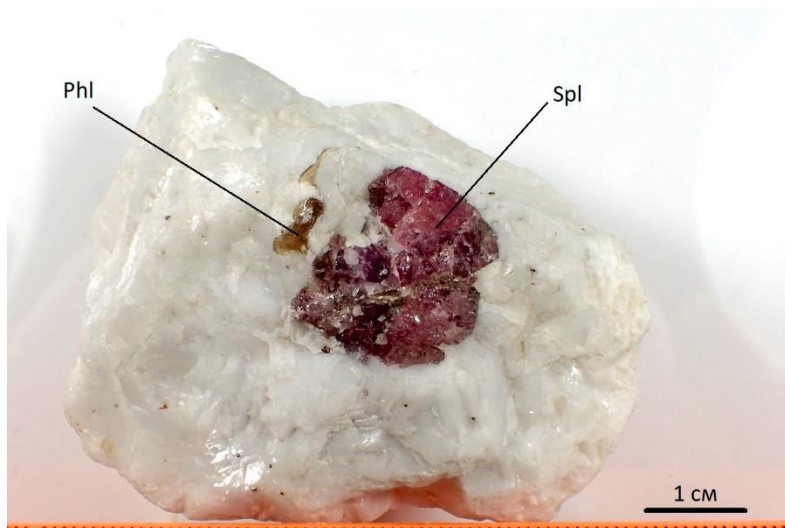


Рисунок 25 – Кристалл розовой шпинели (Spl) с флогопитом (Phl) в кальцит-доломитовом мраморе в образце РН-05-18.

Синяя шпинель представляет собой главным образом идиоморфные кристаллы, которые по размеру достигают первых сантиметров (рис.26).



Рисунок 26 – Кристалл ярко-синей шпинели в кальцит-доломитовом мраморе в образце РН-16-34.

С помощью метода электронной микроскопии были диагностированы *ксеноморфные зерна шпинели* размером 0,2 мм в виде включений в кристаллах корунда (в типичной корунд-содержащей ассоциации) (рис.27). Химический состав таких включений шпинели характеризуется повышенными содержаниями Cr и Zn, что является характерной чертой шпинели этой генерации (табл.4).

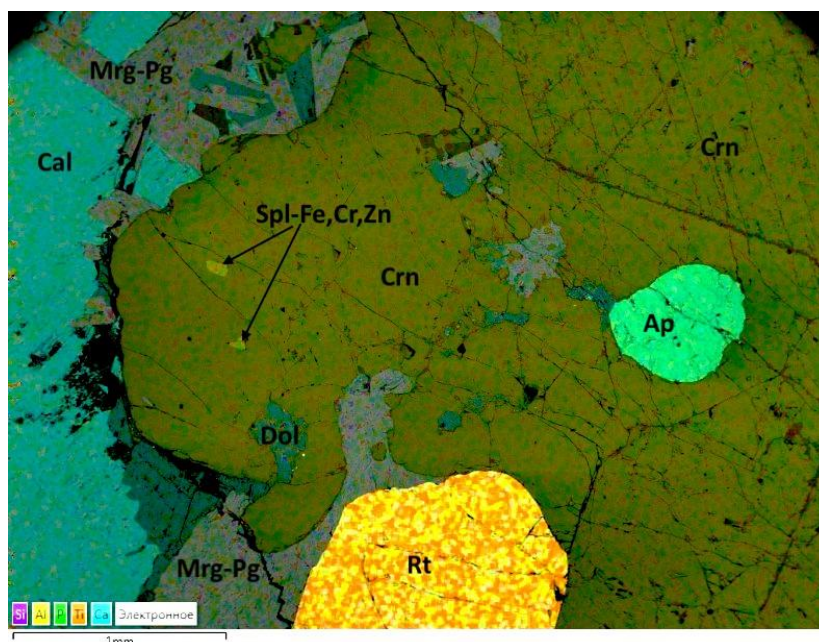


Рисунок 27 Ксеноморфные зерна шпинели в кристалле корунда в образце РН-07-17 на карте распределения химических элементов; Cal – кальцит, Mrg-Pg – маргарит-парагонит, Ap – апатит, Crn – корунд, Dol – доломит, Rt – рутил.

Таблица 3 – Химический состав (мас.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах шпинели во включениях в кристаллах корунда.

№ спектра	496	503	514	515	1500	1501	1507
№ образца	PH-07-14	PH-07-14	PH-07-14	PH-07-14	PH-07-17a	PH-07-17a	PH-07-17a
Минерал	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl
MgO	22,93	23,60	24,62	21,34	23,34	22,17	19,41
Al ₂ O ₃	67,48	67,93	67,93	66,79	65,78	64,85	62,84
Fe ₂ O ₃	0,64	-	-	-	3,94	4,21	3,46
Cr ₂ O ₃	-	0,34	0,30	0,22	1,72	2,07	3,23
SiO ₂	-	-	-	-	-	0,52	-
ZnO	8,96	8,13	7,15	11,65	5,22	6,18	11,07
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 3 катиона							
Mg	0,83	0,85	0,88	0,79	0,84	0,81	0,73
Fe	0,01	-	-	-	0,08	0,09	0,07
Cr	-	0,01	0,01	0,00	0,03	0,04	0,06
Zn	0,16	0,14	0,13	0,21	0,09	0,11	0,21
сумма	1,00	1,00	1,02	1,00	1,04	1,05	1,07
Al	2,00	2,00	1,99	2,00	1,95	1,94	1,93
Si	-	-	-	-	-	0,01	-
сумма	2,00	2,00	1,99	2,00	1,95	1,95	1,93

Шриланкит ZrTi₂O₆. Установлено полиминеральное включение (около 0,1 мкм), сложенное рутилом и шриланкитом в кристалле титанита. А также более крупное полиминеральное включение с апатитом и шриланкитом (около 0,2 мм) в кристалле розовой шпинели.

Бетафит (Ca,U)₂(Ti,Nb,Ta)₂O₆(OH). Установлен в единственном образце PH-16-02 во включении в кристалле голубой шпинели в сростании с бадделеитом и цирконолитом. Общий размер включения – около 1 мм в поперечном срезе.

Брусит Mg(OH)₂. Установлен в виде идиоморфных включений размером менее 1 мм в в кристаллах голубой шпинели.

Диаспор AlO(OH). Вторичный минерал, образует корочки на гранях кристаллов корунда, а также выполняет трещины в нем.

Лепидокрокит FeO(OH). Обнаружен в виде включений неправильной формы в кристаллах шпинели, корунда, скаполита, а также образует корки вторичного изменения на кристаллах пирита и пирротина. Размер включений – менее 1 мм в поперечном срезе.

Магнезиохогбемит (Mg,Fe)₃Al₇(Ti,Fe)O₁₅(OH)₂. Обнаружен в виде зерен размером до 250 мкм в поперечном срезе, находящимися в ассоциации со шпинелью (рис.28, А). При этом границы зерен магнезиохогбемита секут границы кристаллов шпинели, что видно из рисунка 28 (А). Также он обнаружен в качестве включения в корунде, который образует псевдоморфозу по шпинели (см. рис. 28, Б).

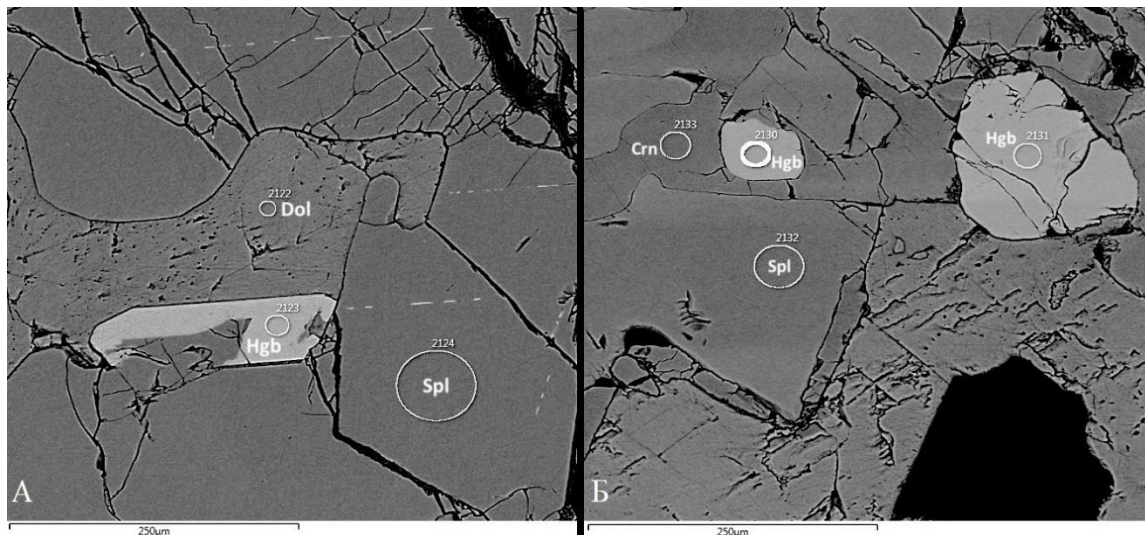


Рисунок 28 Зерна магнезиохогбемита (Hgb) в образце РН-06-25, Crn – корунд, Spl – шпинель, Dol – доломит.

СИЛИКАТЫ И ИХ АНАЛОГИ.

В мраморе месторождения Хунза сквозными силикатными минералами являются флогопит-истонит и мусковит-алюминоселадонит. Наиболее распространенными силикатами в доломит-кальцитовом мраморе в ассоциации со шпинелью являются форстерит, гумит, клиногумит, норбергит, тремолит, паргасит, в ассоциации с корундом – саданагаит.

Гумит $Mg_7(SiO_4)_3F_2$. В образцах обнаруживается в ассоциации с кристаллами шпинели. Гумит содержит микроскопические включения серпентина, пирротина и пирита. В виде самостоятельного акцессорного минерала (зерна до см в поперечнике, темно-коричневого цвета, от ксеноморфных до идиоморфных) в объеме доломит-кальцитового мрамора. Также встречается в виде сростаний с тремолитом неправильной формы (рис.29) и в оторочках кристаллов форстерита.

Кианит $Al_2(SiO_4)O$. Установлен в единственном образце РН-10-32 в виде ксеноморфного зерна (размером около 50 мкм) в кристалле флогопита.

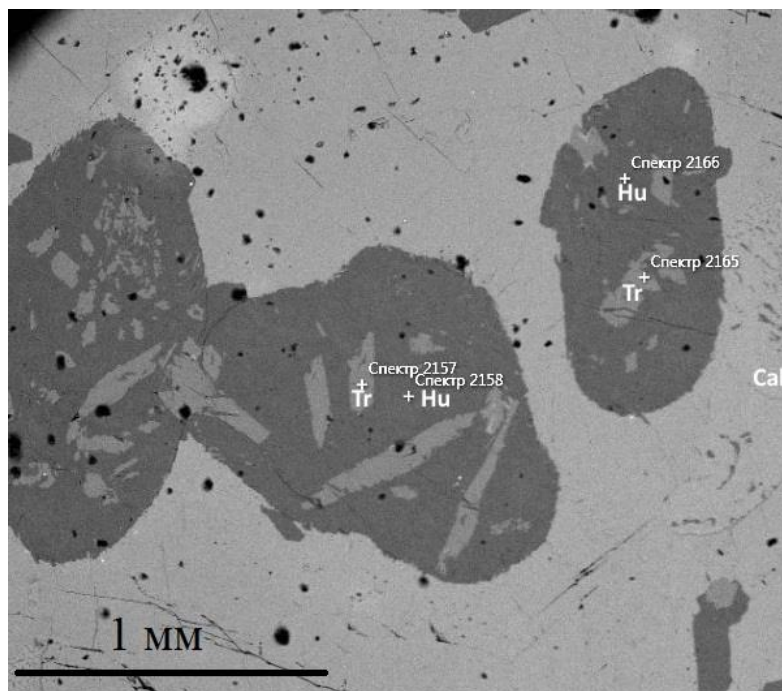


Рисунок 29 Срастания тремолита (Tr) и гумита (Hu) неправильной формы в образце РН-08-06 в шпинель-содержащем доломит-кальцитовом мраморе, Cal – кальцит.

Клиногумит $Mg_9(SiO_4)_4F_2$. Установлен в виде ксеноморфных зерен (размером до нескольких мм в поперечном срезе) в образцах в ассоциации с кристаллами шпинели. Часто содержит микроскопические включения серпентина, пирротина и пирита. В образце РН-15-13 (рис.30) клиногумит замещает идиоморфный кристалл флогопит-истонита, в зоне замещения диагностированы также кристаллы тремолита.

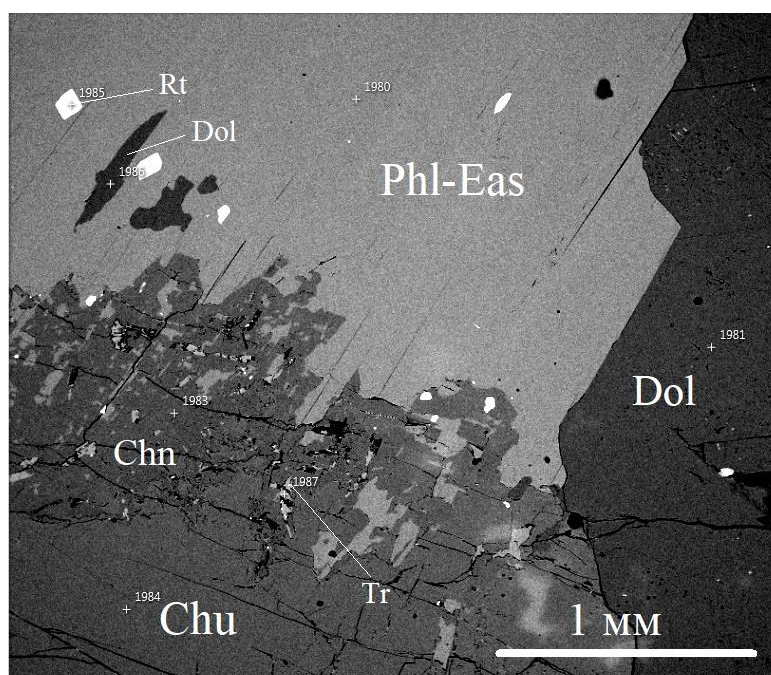


Рисунок 30 Замещение кристалла флогопит-истонита (Phl-Eas) клиногумитом (Chu) в образце РН-15-13, Chn – хондродит, Dol – доломит, Rt – рутил.

Норбергит $Mg_3(SiO_4)F_2$. Диагностирован в единственном образце РН-05-17 (рис.36), представляет собой идиоморфный кристалл (1,5 мм в поперечном срезе) с включениями кальцита и хлорита в сростании с ксеноморфным магнезитом.

Титанит $CaTi(SiO_4)O$. Обнаружен в виде включений в кристаллах корунда. Титанит ксеноморфный, размером около 500 мкм в поперечном срезе, содержит в себе большое количество твердофазных включений кальцита, рутила, шриланкита и флогопита. Также присутствует в качестве части полиминерального микроскопического включения в клиногумите вместе с тремолитом и серпентином. В одном из образцов обнаружено полиминеральное твердофазное включение (около 500 мкм в поперечном срезе), которое представляет собой сростание кристаллов титанита и рутила с кварцем в межзерновом пространстве (рис.18).

Форстерит $Mg_2(SiO_4)$. Представляет собой от ксеноморфных до идиоморфных зерна размером от долей мм до 0,6 см в поперечнике. Часто по краям кристалла форстерита обнаруживается зона клиногумита, содержащая в себе закономерные субпараллельные прорастания кристаллов тремолита (рис.31). Примеры химических анализов, полученные методом электронной микроскопии, приведены в Табл.5.

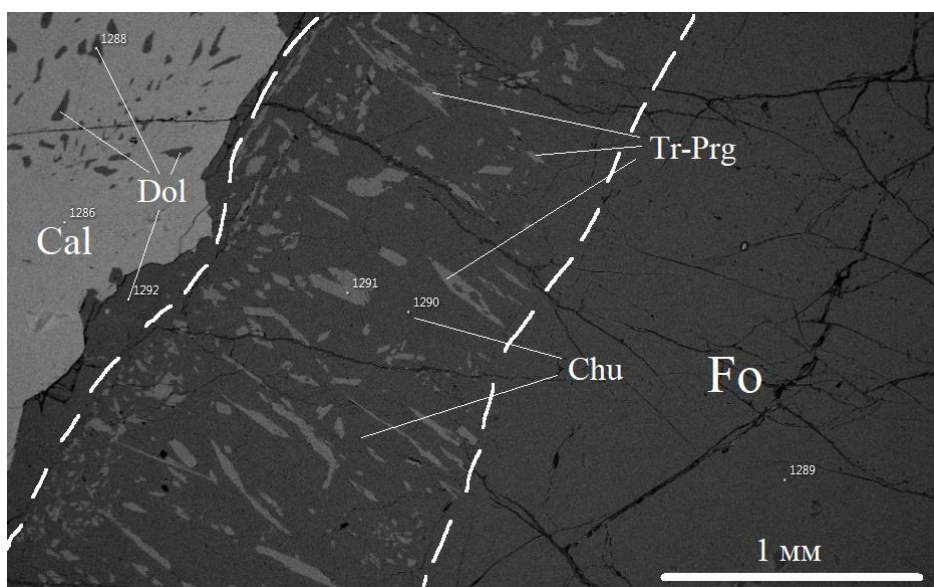


Рисунок 31 Тремолит-клиногумитовая зона в оторочке кристалла форстерита в доломит-кальцитовом мраморе в образце РН-05-16, Tr-Prg – тремолит, Chu – клиногумит, Dol – доломит, Cal – кальцит, Fo – форстерит.

Таблица 4 – Химический состав (мас.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах форстерита во включениях в кристаллах корунда.

№ спектра	660	716	1333	1673
№ образца	PH-07-09	PH-16-14	PH-06-17	PH-16-01
Минерал	Fo	Fo	Fo	Fo
MgO	57,53	56,64	54,05	56,92
SiO ₂	42,47	42,47	40,23	41,67
TiO ₂	-	-	4,64	-
Fe ₂ O ₃	-	-	1,08	1,41
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 2 катиона				
Mg	2,00	1,97	1,90	1,97
Ti	-	-	0,08	-
Fe	0,00	0,03	0,02	0,03
сумма	2,00	2,00	2,00	2,00
Si	1,00	1,00	1,00	1,00
сумма	1,00	1,00	1,00	1,00

Хондродит Mg₅(SiO₄)₂F₂. Обнаружен в доломит-кальцитовом мраморе в виде ксеноморфных зерен (до 3 мм в поперечном срезе) с микроскопическими включениями флогопит-истонита. Эти зерна, как правило, приурочены к областям концентрации доломитовых зерен.

Циркон Zr(SiO₄). Акцессорный минерал, образующий четыре генерации: в виде ксеноморфных включений (до 250 мкм в поперечном срезе) вместе с апатитом, бадделеитом в кристаллах темно-синей шпинели; включения (до 0,5 мм в поперечном срезе) в кристаллах корунда и в их диаспоровой оторочке; ксеноморфные включения циркона (менее 0,5 мм) в кристаллах флогопита ксеноморфные зерна циркона в совместном нахождении с рутилом в корунде; в виде ксеноморфных включений (до 100 мкм в поперечном срезе) в кристаллах саданагаита. Также зафиксированы зерна циркона в качестве акцессорного минерала в доломит-кальцитовом мраморе (такие цирконы часто содержат в себе неупорядоченные включения бадделеита, как в образце PH-15-01).

Плагиоклаз Na(AlSi₃O₈) – Ca(Al₂Si₂O₈).

Альбит обнаружен в единственном образце PH-07-13 в виде скрытокристаллического агрегата (500 мкм в поперечном срезе) в сростании с маргарит-парагонитом в корунд-содержащем кальцитовом мраморе. Может быть рассмотрен как продукт замещения скаполита.

Анортит обнаружен в кальцитовом мраморе в виде акцессорных включений (около 2 мм в поперечном срезе) от идиоморфных до ксеноморфных. Также встречается в виде микроскопических включений в кристаллах корунда и в сростании с его кристаллами.

Андезин обнаружен в трех образцах коллекции в корунд-содержащем мраморе в сростании (зерно около 0,3 мм в поперечном срезе) с флогопитом и лабрадором.

Битовнит обнаружен в виде ксеноморфных включений (до 1,5 мм по удлинению) в кальците в корунд-содержащем мраморе, а также в сростании с анортитом. Отмечен в виде сростания с кристаллом флогопит-истонита в кальците.

Калиевый полевой шпат $K(AlSi_3O_8)$. Обнаружен в единственном образце РН-05-12 в виде ксеноморфного включения менее 0,1 мм в кристалле флогопита в корунд-содержащем кальцитовом мраморе.

Диопсид $Ca(Mg,Fe)(Si_2O_6)$. Акцессорный минерал неправильной формы до 2 мм по удлинению в кальцит-доломитовом мраморе. В некоторых случаях на зернах диопсида отмечается оторочка тремолита. Также диопсид был обнаружен в виде микрозернистого агрегата вместе с тремолитом в оторочке кристаллов клиногумита. В образце РН-16-02 оторочка диопсида является продолжением клиногумит-тремолитовой оторочки на кристалле форстерита (рис.32).



Рисунок 32 – Карта распределения химических элементов: корочка диопсида (Di) на кристалле форстерита (Fo) в образце РН-16-02; Dol – доломит, Chu – клиногумит, Prg-Tr – тремолит.

Каолин $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. Представлен в виде ксеноморфных зерен (около 0,1 мм в поперечнике) в кристаллах корунда, а также в виде корочки (толщиной около 15 мкм) на кристаллах плагиоклаза №90-100 в корунд-содержащем мраморе.

Мусковит $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – **Алюминоселадонит** $\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Слюды данного ряда установлены в виде акцессорных минералов в кальцитовом мраморе. Удлиненные кристаллы пластинчатого облика, достигающие по размеру 1 мм по удлинению. Иногда могут находиться в сростании с флогопитом, а также содержать включения рутила. Может представлять собой включения (десятые доли мм в поперечнике) в кристаллах плагиоклаза №51. Периодически встречается в виде корочки на кристаллах корунда совместно с маргаритом. Обнаружен в виде включения в кристалле турмалина в образце РН-05-23, в виде включения в кристалле пирротина в образце РН-16-03.

Аспидолит $\text{NaMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ – **Прайсверкит** $\text{NaMg}_2\text{Al}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Обнаружен в виде идиоморфного включения в сростании с пирротинном (около 0,3 мм) в кальците в корунд-содержащем мраморе.

Флогопит $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ – **Истонит** $\text{KMg}_2\text{AlAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Слюды данного ряда являются второстепенными минералами в мраморе, образуют преимущественно идиоморфные пластинчатые кристаллы буро-коричневого цвета, по размеру достигают от 200 мкм до первых сантиметров, часто содержат в себе включения гематита, кальцита, апатита и рутила. Флогопит, а также истонит, могут замещаться по краям зерен хлоритом и маргаритом. В таких точках отбора образцов, как РН-05, РН-06, РН-08 и РН-10 обнаружены кристаллы флогопит-истонита с повышенным содержанием железа (от 2,5 до 6,49 ат.%).

Клинтонит $\text{CaMg}_2\text{Al}(\text{Al}_3\text{SiO}_{10})(\text{OH})_2$. Образует вместе с хлоритом корки по кристаллам голубой шпинели, а также в виде микроскопических включений в кристаллах розовой шпинели. В сростании с рутилом и титанитом в виде включения в синей шпинели.

Маргарит $\text{CaAl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ – **Парагонит** $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Обнаружен в виде индивидов пластинчатого облика, в виде параллельных и неупорядоченных сростаний, а также в виде радиально-лучистых агрегатов. Размер кристаллов не превышает нескольких мм по удлинению. Часто является продуктом замещения саданагаита, шпинели, флогопита и корунда.

Саданагаит $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5\text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$. Присутствует в качестве второстепенного минерала в виде идиоморфных кристаллов размером до 0,6 мм по удлинению в кальцитовом корунд-содержащем мраморе, иногда встречается в виде включений в

корунде. Также обнаружен в виде самостоятельных кристаллов размером до первых мм по удлинению в доломит-кальцитовом мраморе в сосуществовании с розовой шпинелью, но только в тех образцах, где корунд замещает кристаллы шпинели. Саданагаит может замещаться по краям зерен лепидокроцитом и хлоритом.

Тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$. Образует области срастания с гумитом и клиногумитом, в виде идиоморфных кристаллов около 250 мкм по удлинению. Срастания тремолита с клиногумитом иногда образуют зоны по периферии кристаллов форстерита (рис.31). Также в виде ксеноморфных срастаний с доломитом в доломит-кальцитовом мраморе с лиловой шпинелью.

В образце РН-16-02 обнаружена зональная последовательность от центра ядра к периферии: форстеритовая зона, зона срастания клиногумита и тремолита, диопсидовая корочка, развивающаяся п тремолиту (рис.32).

Серпентин $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$. Обнаружен в виде микроскопических включений неправильной формы размером около 70 мкм по удлинению в кристаллах клиногумита.

Тальк $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Установлен в виде микроскопических включений в форстерите и клиногумите в трех образцах из коллекции: РН-08-09, РН-16-10 и РН-16-14.

Эртиксит $\text{Na}_2(\text{Si}_4\text{O}_9)$. Обнаружен при помощи рентгено-спектрального микроанализа в виде ксеноморфного включения (менее 200 мкм) в кристалле розовой шпинели в доломит-кальцитовом мраморе образце РН-06-14.

Мейонит $\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_8)_3\text{CO}_3$. Зафиксировано единственное зерно неправильной формы размером около 500 мкм в поперечном срезе в образце РН-07-13. Скаполит замещается маргаритом-прейсверкитом с альбитом (рис.33).

Кордиерит $(\text{Mg,Fe})_2(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Обнаружен в единственном образце РН-05-09 при помощи рентгено-спектрального микроанализа. Ксеноморфный кордиерит (0,3 мм по удлинению индивида) в данном случае развивается по трещине в кристалле анортита.

Сколецит $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Обнаружен в виде включения (около 200 мкм в поперечном срезе) в кристалле флогопита в единственном образце РН-05-13.

Дравит $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH,F})_4$. В кальцитовом мраморе представлен крупными хорошо сформированными кристаллами насыщенного зеленого цвета размером порядка 0,1-1 см. В кальцит-доломитовом мраморе он представлен реликтами неправильной формы в ассоциации с кварцем и доломитом (рис.19).

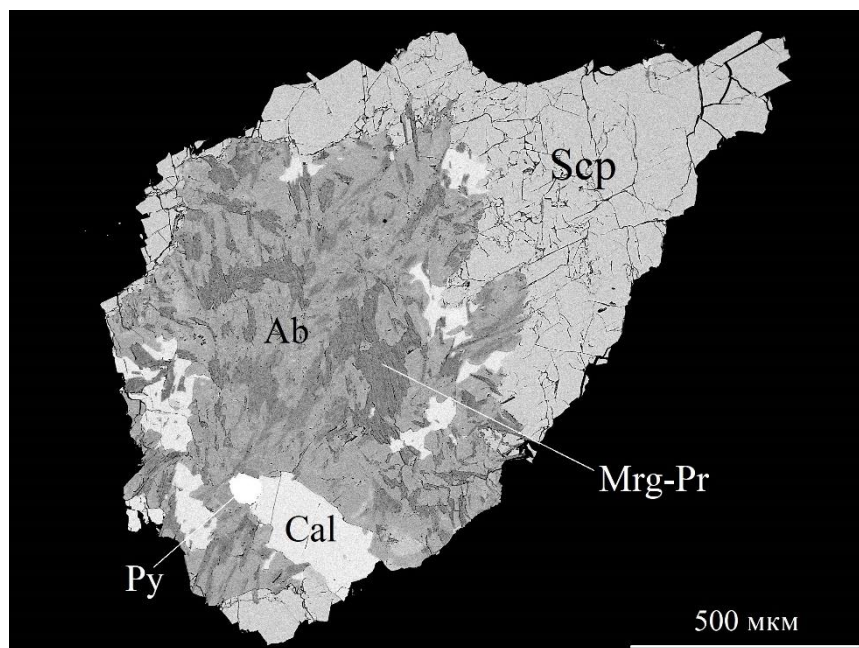


Рисунок 33 – Зерно скаполита (мейонита) (Scp), замещаемое маргаритом-прейсверкитом (Mrg-Pr) и альбитом (Ab) в образце PH-07-13, Cal – кальцит, Py – пирит.

Группа хлорита $(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$. Минералы этой группы встречаются повсеместно в образцах коллекции в виде скрыто-зернистых агрегатов и идиоморфных зерен. Образует корки замещения на кристаллах корунда и шпинели, а также выполняет трещины в них. Может замещать флогопит и выполнять трещины в кристаллах силикатных минералов.

Эпидот $Ca_2(Al,Fe,Mg)_3(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$. Зафиксирован в единственном образце PH-08-01. Представляет собой от идиоморфных кристаллов до ксеноморфных зерен размером до нескольких мм по удлинению, в сростании с саданагаитом, замещается маргаритом по краям зерен.

КАРБОНАТЫ.

В мраморе карбонатные минералы представлены в основном кальцитом и доломитом, которые являются породообразующими. В качестве акцессорных минералов зафиксированы магнезит, квинтинит и смитсонит.

Доломит $CaMg(CO_3)_2$. Главный породообразующий минерал доломит-кальцитового и кальцит-доломитового мрамора, примеры химического состава доломита представлены в таблице 6. Установлен в виде идиоморфных зерен размером до 1,5 см в поперечном срезе в преимущественно доломитовом мраморе. Пространство между такими доломитовыми зернами выполнено кальцитом.

Также часто встречается в виде симплектитовых сростаний с кальцитом. В таком случае доломит образует «червеобразные прорастания в кристаллах кальцита. Наиболее характерна такая структура для шпинель-содержащего мрамора. Более подробно это явление будет рассмотрено в главе «Структурные типы мрамора».

Таблица 6 – Химический состав (мас.%) и коэффициенты кристаллохимических формул доломита месторождения Хунза

№ спектра	168	977	1035	1522	1804
№ образца	РН-15-01	РН-05-01	РН-05-22	РН-16-17	РН-10-19
Минерал	Dol	Dol	Dol	Dol	Dol
CaO	36,99	36,14	36,07	37,02	37,88
MgO	25,80	24,98	25,14	25,62	26,06
FeO	-	-	1,30	-	-
K ₂ O	-	-	0,18	-	-
сумма	62,80	61,13	62,69	62,64	63,94
Коэффициенты рассчитаны на 2 катиона					
Ca	1,02	1,02	1,00	1,02	1,03
Mg	0,98	0,98	0,96	0,98	0,97
Fe	-	-	0,03	-	-
K	-	-	0,01	-	-
сумма	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

Кальцит CaCO₃. Главный породообразующий минерал. Цвет кальцита варьирует от белого и серого до желтого, примеры химического состава кальцита из разных минералогических ассоциаций приведены в таблице 7. При макроскопическом рассмотрении образцов мрамора можно выделить следующие генерации:

1. Среднезернистый кальцит в основной массе мрамора;

Размер зерен кальцита этой генерации составляет от 0,2 – 0,5 см в поперечнике. Иногда кристаллы могут достигать 1 см.

2. Ксеноморфный в доломит-кальцитовом мраморе (рис.34);



Рисунок 34 Ксеноморфный кальцит (окрашен в красный цвет) в доломит-кальцитовом мраморе в образце РН-06-13

3. Интерстиционный кальцит;

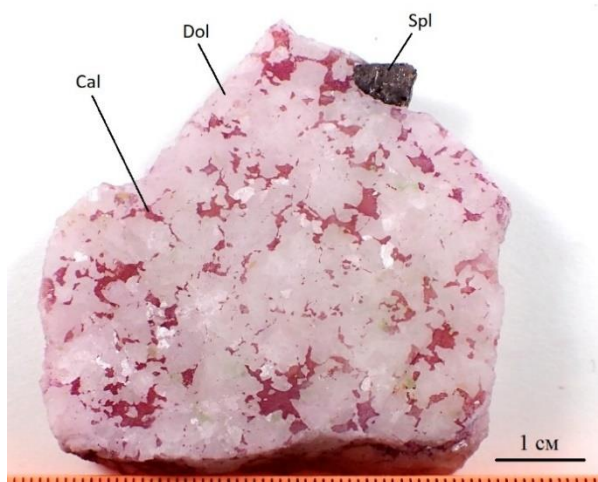


Рисунок 35 Интерстиционный кальцит (окрашен в красный цвет) в образце РН-06-11

Ксеноморфные зерна кальцита размером от первых мм до 0,5 см заполняют пространство между идиоморфными зернами доломита в доломитовом мраморе (рис.35).

Таблица 7 – Химический состав (мас.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах кальцита месторождения Хунза

№ спектра	170	421	673	841	1733
№ образца	РН-15-01	РН-05-09	РН-09-02	РН-16-11	РН-08-07
Минерал	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
CaO	59,08	61,63	58,15	61,36	59,89
MgO	1,81	2,83	0,63	2,83	1,56
FeO	-	0,16	1,55	0,16	-
сумма	60,89	64,62	60,33	64,35	61,45

Коэффициенты рассчитаны на 1 катион					
Ca	0,96	0,98	0,97	0,94	0,97
Mg	0,04	0,02	0,01	0,06	0,03
Fe	-	-	0,02	-	-
сумма	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Квинтинит $Mg_4A_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 3H_2O$. Акцессорный минерал. Установлен в единственном образце РН-15-20, где он представляет собой включение неправильной формы размером около 200 мкм в поперечном срезе в кристалле лиловой шпинели в доломит-кальцитовом мраморе.

Магнезит $Mg(CO_3)$. Обнаружен в одном из образцов доломит-кальцитового мрамора. Ксеноморфные зерна достигают 1,2 мм в поперечнике, находятся в сростании с кристаллами норбергита и пирита (рис.36).

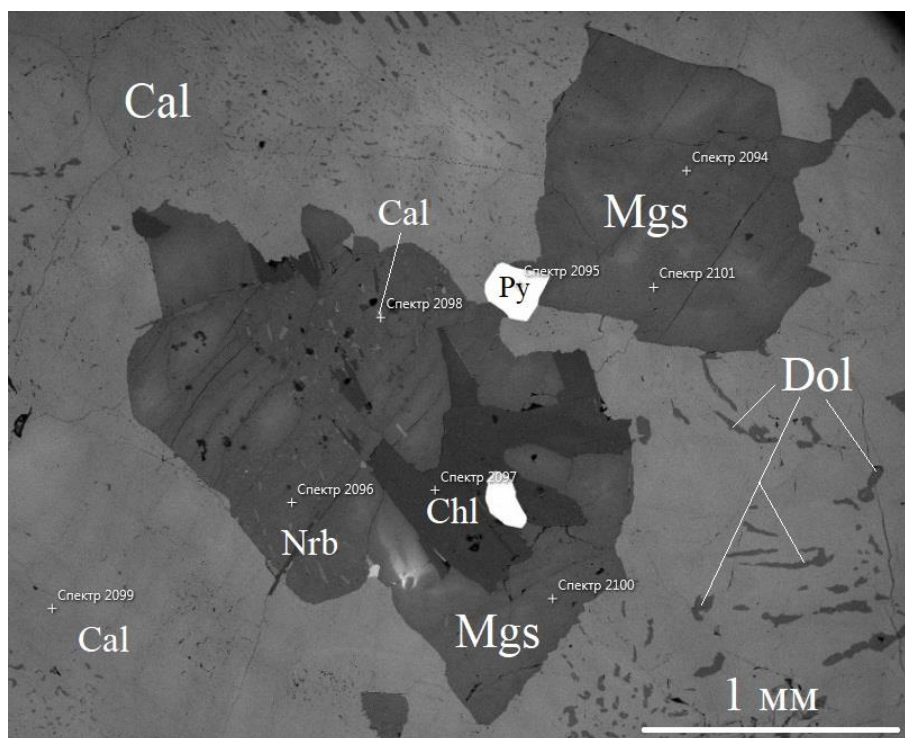


Рисунок 36 – Зерна магнезита (Mgs) в доломит-кальцитовом мраморе в образце РН-05-17; Cal – кальцит, Dol – доломит, Chl – хлорит, Py – пирит, Nrb – норбергит,

Смитсонит $Zn(CO_3)$. Обнаружен в единственном образце РН-07-14 в кальцитовом мраморе. Смитсонит представляет собой включения размером до 0,2 мм в поперечном срезе в кристалле корунда (рис.37).

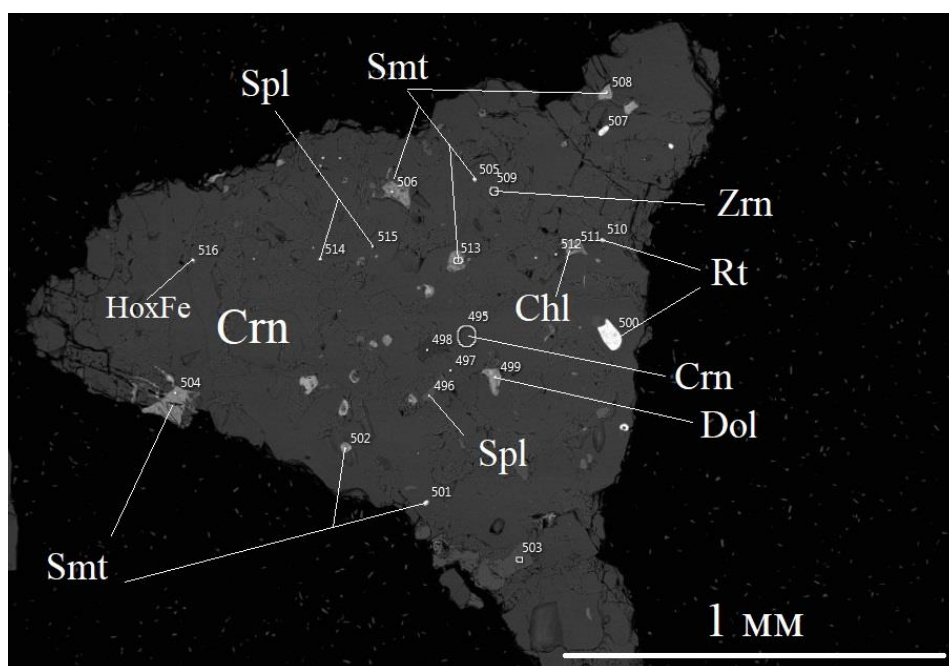


Рисунок 37 – Включения смитсонита (Smt) в кристалле корунда (Crn) в образце РН-07-14. Черным цветом на фото отображена эпоксидная смола, из которой изготовлена шайба; Chl – хлорит, HoxFe – лепидокрокит, Spl – шпинель, Dol – доломит, Zrn – циркон, Rt – рутил.

СОЛИ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ.

Сульфаты представлены двумя акцессорными минералами: ангидритом и целестином.

Ангидрит $CaSO_4$. Идиоморфный кристалл (размером 0,5 мм по удлинению) в кальцитовом корунд-содержащем мраморе. В доломит-кальцитовом симплектите зерна ангидрита тяготеют к доломитовым областям (как в образце РН-10-07).

Крокоит $Pb(Cr^{6+})O_4$. Обнаружен в виде включения неправильной формы размером около 100 мкм в кристалле шпинели розового цвета в образце РН-06-15 (в доломит-кальцитовом мраморе).

Целестин $SrSO_4$. Акцессорный минерал, присутствует в единственном образце РН-10-22 в полиминеральном включении на границе зерна титанита в кальцитовом корунд-содержащем мраморе (рис.18).

Шеелит CaWO_4 . Установлен в виде ксеноморфного включения (менее 250 мкм в поперечном срезе) в кристалле корунда, замещаемого диаспором.

ФОСФАТЫ.

В данном классе диагностированы минералы с химическим составом, наиболее приближенным к апатиту ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$) и ксенотиму ($(\text{Y},\text{REE})(\text{PO}_4)$).

Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$. Акцессорный минерал, образует ксеноморфные зерна (около 1 мм в поперечном срезе) в кристаллах корунда и идиоморфные зерна в кристаллах плагиоклаза №90-100 в кальцитовом мраморе. В шпинель-содержащем доломит-кальцитовом мраморе обнаружен в виде идиоморфных зерен (около 0,1 мм в поперечном срезе) в кристаллах гумита. А также отмечены ксеноморфные зерна (менее 250 мкм) в кристаллах хондродита в доломит-кальцитовом мраморе. Кроме того, апатит обнаружен в составе твердофазных включений (около 0,1 мм) вместе с бадделеитом и цирконом в кристаллах темно-синей шпинели.

Ксенотим $\text{Y}(\text{PO}_4)$. Обнаружен в единственном образце РН-06-15 при помощи рентгено-спектрального микроанализа в виде ксеноморфного включения (менее 250 мкм) в кристалле флогопита.

ФТОРИДЫ.

Из этого класса минералов в коллекции диагностирован только флюорит в десяти образцах коллекции.

Флюорит CaF_2 . Диагностирован в виде тонкой корки (толщиной около 100 мкм) на кристаллах розовой шпинели, а также иногда развивается по трещинам в кристаллах. В виде ксеноморфных включений (менее 150 мкм) в кристаллах хондродита. Развивается по трещинам в кристаллах анортита.

ХЛОРИДЫ.

Из данного класса в коллекции зафиксирован единственный минерал – сильвин.

Сильвин KCl . Диагностирован в виде ксеноморфного включения (около 0,01 мм) в корке корунда, замещающего шпинель в кальцитовом мраморе в образце РН-07-02.

Глава 5. Химический состав минералов

5.1. Карбонаты

Карбонаты мраморов Хунза представлены кальцитом и доломитом с небольшой примесью магнезитового минала (рис. 38).

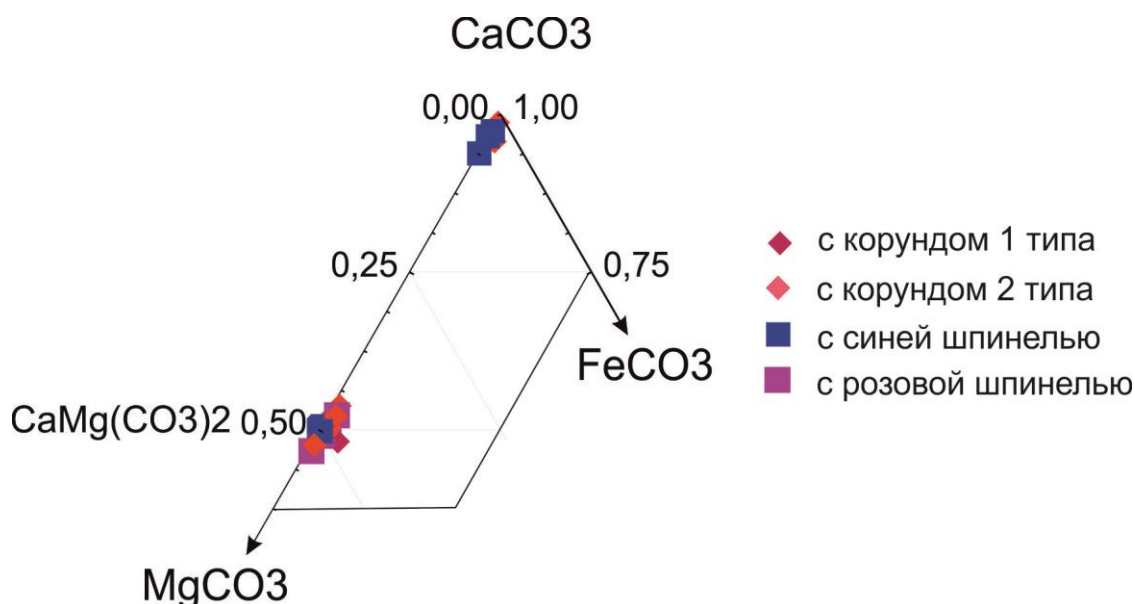


Рисунок 38. Соотношение кальцитового (CaCO_3), магнезитового (MgCO_3) и сидеритового (FeCO_3) миналов в карбонатах мраморов месторождения Хунза.

Содержание железа невелико и варьирует от 0,1 до 1,2 мас.% в кальцитах и от 0,1 до 2,5 мас.% в доломитах (табл. 7). Доля MgCO_3 в кальците из основной массы кальцитовых мраморов варьирует от 0,01 до 6,2%, в то время как в кальците из кальцит-доломитовых мраморов в среднем от 0,01 до 12%, достигая величин в 16% во включениях кальцита в корунде 2 типа, развивающегося по шпинели. Для шпинель-содержащих кальцит-доломитовых мраморов характерны более высокие содержания Mg в кальцитах (1,3-18% MgCO_3), а также Fe в доломитах (0,2-1,6% FeCO_3) (табл.6).

5.2. Характеристика корунда

Общие сведения о корунде

Корунд – минерал, относящийся к классу оксидов. Его структура представлена плотнейшей гексагональной упаковкой кислорода, где между кислородными слоями расположены позиции катионов в октаэдрической координации с 6 кислородами. Группы из трех кислородов образуют общую грань двух смежных октаэдров и связаны двумя Al (Маракушев А.А., 2018).

Теоретическая формула корунда: Al_2O_3 .

Корунд в мраморах месторождения Хунза представлен двумя типами.

Корунд *первого типа*, развитый в кальцитовых мраморах имеет состав, близкий к идеальному (табл.8). При этом в нем отмечено повышенное содержание железа (в среднем 1500 г/т), что, по всей видимости, обуславливает его коричневатого фиолетовый цвет.

Таблица 8 – Химический состав и коэффициенты в кристаллохимических формулах корунда в кальцитовом и кальцит-доломитовом мраморе месторождения Хунза.

№ спектра	1380	1779	401	415	1021	1510	2183
Тип корунда	I	I	I	II	II	II	II
№ образца	PH-06-09	PH-10-27	PH-05-05	PH-05-19	PH-05-20b	PH-07-17	PH-16-36
масс. %							
Al_2O_3	100,00	100,00	100,00	98,34	99,87	99,47	99,71
Cr_2O_3	-	-	-	1,06	-	0,53	-
TiO_2	-	-	-	-	0,13	-	-
SiO_2	-	-	-	-	-	-	0,18
FeO	-	-	-	-	-	-	0,11
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
г/т							
V	28	33	18	94	58	57	37
Коэффициенты рассчитаны на 2 катиона							
Al	2,00	2,00	2,00	1,99	2,00	1,99	1,98
Cr	-	-	-	0,01	-	0,01	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	-	-	0,01
Fe	-	-	-	-	-	-	0,01
Сумма	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

Корунд второго типа из кальцит-доломитового мрамора характеризуется присутствием в составе значительных количеств Cr_2O_3 (до 1,06 мас.%), а также почти вдвое богаче Ti (96 г/т) и V (52 г/т) (рис. 39). Для него характерна более интенсивная рубиновая окраска. Корунды этого типа часто развиваются в виде кайм по шпинели, часто полностью замещая последнюю. Однако, в случае присутствия реликтов зерен шпинели в составе корунда отмечаются повышенные концентрации Mg (до 3100 г/т).

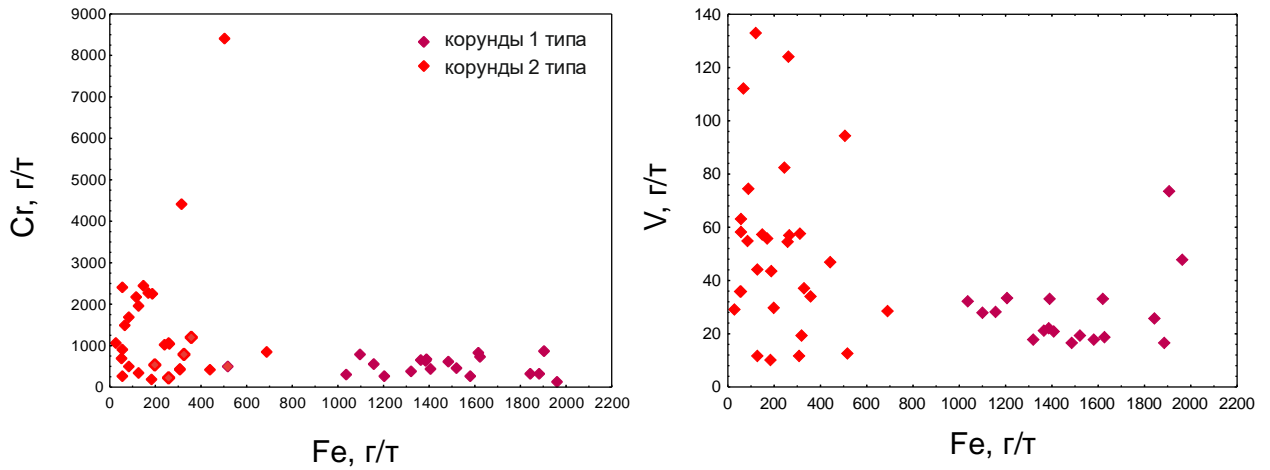


Рисунок 39. Соотношения Fe, Cr и V (г/т) в корундах различных типов месторождения Хунза

5.3. Характеристика шпинели

Общие сведения о шпинели

В группу шпинели объединяются сложные окислы, состав которых выражается формулой AB_2O_4 , где А – двухвалентные катионы в тетраэдрической координации, а В – трехвалентные в октаэдрической (Маракушев А.А., 2018). Минералы группы шпинели включают в себя шпинель ($MgAl_2O_4$), герцинит ($FeAl_2O_4$), галаксит ($MnAl_2O_4$) и ганит ($ZnAl_2O_4$).

Этот минерал является типичным для таких пород, как шпинелевые перидотиты, оливиниты, мраморы, магнезиальные скарны и кальцифиры. Типичные парагенезисы: с корундом, основным плагиоклазом, фассаитом, флогопитом, паргаситом, минералами группы гумита, доломитом и кальцитом (Маракушев А.А., 2018).

Кристаллохимические и геохимические особенности шпинели

Шпинель в мраморе месторождения Хунза представляет собой изоморфный ряд от шпинели ($MgAl_2O_4$) до герцинита ($FeAl_2O_4$) с небольшой примесью ганитового ($ZnAl_2O_4$) минала (рис.40). Основными компонентами шпинели являются Mg, Al и Fe, в подчиненных присутствуют Zn, Cr и V. Содержания FeO в них варьируют от 0,02 до 40,13 мас.%, ZnO от 0,01 до 14,06 %, Cr от 44 до 5067 г/т, V от 41 до 2900 г/т, Mn от 17 до 440 г/т, Ga от 40 до 225 г/т и Ti от 33 до 1780.

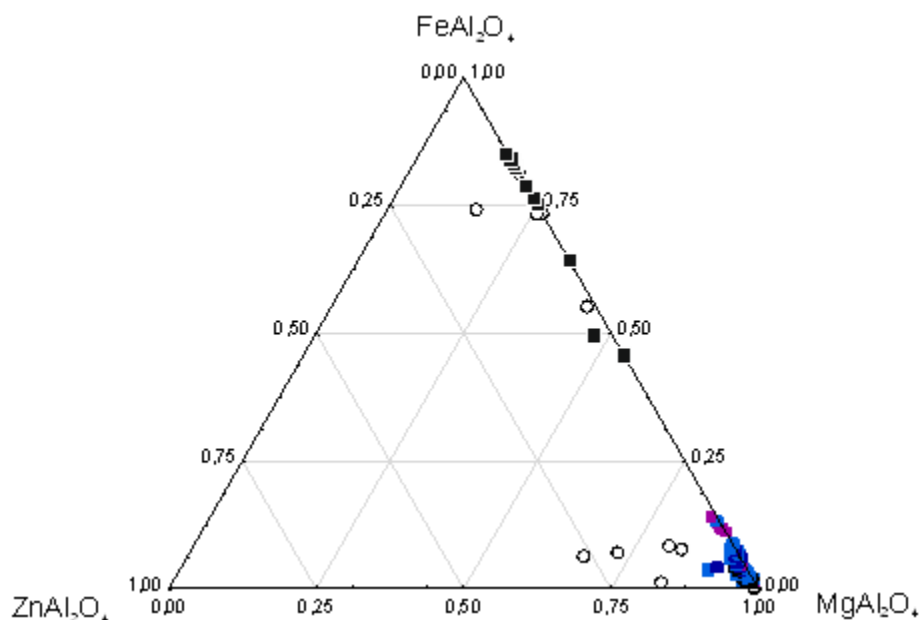


Рисунок 40 – Соотношение миналов ганита ($ZnAl_2O_4$), герцинита ($FeAl_2O_4$) и благородной шпинели ($MgAl_2O_4$) в составе шпинели месторождения Хунза. Разноцветными квадратами показаны зерна шпинели различной окраски, кружками - микровключения шпинели неизвестного цвета в других минералах.

В *кальцитовых* мраморах шпинель представлена главным образом герцинитом черного цвета и отличается максимально высокими содержаниями железа (21-40 мас.% FeO) и низкими содержаниями остальных элементов. Кроме того, в этом типе мраморов встречаются микровключения шпинели богатой Zn (до 14 мас.% ZnO) и Cr (до 8,4 мас.% Cr₂O₃) в зернах корунда.

Примеры состава черной шпинели из *кальцитового* мрамора приведены в табл.9.

Таблица 9 – Химический состав (мас.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах черной шпинели в кальцитовом мраморе месторождения Хунза.

№ спектра	91	1876	1834	1864	127	607
№ ас-ции	15/1	15/1	15/1	15/1	15/1	15/1
№ образца	PH-08-02	PH-08-01	PH-08-01	PH-08-01	PH-08-01	PH-07-17a
Минерал	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl
Цвет	черная	черная	черная	черная	черная	черная
MgO	6,46	3,66	3,87	5,60	4,16	3,51
Al ₂ O ₃	59,26	56,60	55,92	59,08	57,46	51,42
FeO	33,8	39,66	40,13	35,25	38,18	31,46
Cr ₂ O ₃	0,33	0,02	0,02	0,02	0,02	8,39
CoO	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
NiO	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
ZnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	5,17
V ₂ O ₃	-	-	0,01	0,02	0,13	0,02
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 8 зарядов						
Mg	0,27	0,16	0,16	0,023	0,18	0,15
Fe ²⁺	0,74	0,84	0,84	0,76	0,82	0,74
Co	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-	0,11
сумма	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Al	1,94	1,90	1,88	1,94	1,92	1,77
Cr	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19
V	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	0,05	0,10	0,12	0,06	0,08	0,03
сумма	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

В *кальцит-доломитовом* мраморе минералы группы шпинели представлены преимущественно шпинелью (MgAl₂O₄) (рис.40), часто по качеству такие шпинели близки

к ювелирным и характеризуются насыщенными цветами: розовым и коричневато-фиолетовым, различными оттенками синего цвета.

Розовая и коричневато-фиолетовая шпинель отличается пониженными содержаниями легких литофильных элементов (Li, Be), а также Fe, Ti, Zn, Co, Ni и более высокими Cr (от 74 до 5136 г/т) и V (от 290 до 2669 г/т) по сравнению с синими (рис.40). Примеры химического состава шпинели розового и коричневато-фиолетового цвета представлены в табл.10.

Таблица 10 – Химический состав (мас.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах розовой и коричневато-фиолетовой шпинели в кальцит-доломитовом мраморе месторождения Хунза (в графе «цвет»: «кор.-фиол.» - .коричневато-фиолетовая).

№ спектра	4	69	756	73	427	113
Цвет	кор.-фиол.	кор.-фиол.	кор.-фиол..	розовая	розовая	розовая
№ ас-ции	3/1,2	3/а	3/а	3/а	3/1,2	3/а
№ образца	РН-06-11	РН-07-10	РН-07-08	РН-07-12	РН-05-16	РН-10-03
Минерал	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl
MgO	28,04	28,16	27,70	28,75	28,20	28,57
Al ₂ O ₃	69,49	69,89	70,51	70,36	71,52	70,15
FeO	0,76	0,64	1,69	0,18	0,02	0,69
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,35	0,19	0,27
CoO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
NiO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
ZnO	0,98	1,06	0,02	0,02	0,02	0,02
V ₂ O ₃	0,68	0,19	0,02	0,30	0,02	0,27
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 8 зарядов						
Mg	1,00	1,00	0,98	1,02	1,00	1,01
Fe ²⁺	0,02	0,01	0,03	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-
Zn	0,01	0,02	-	-	-	-
сумма	1,03	1,03	1,01	1,02	1,00	1,02
Al	1,96	1,97	1,99	1,96	2,00	1,96
Cr	-	-	-	0,01	-	0,01
V	0,01	-	-	0,01	-	0,01
Fe ³⁺	-	-	-	-	-	-
сумма	1,97	1,97	1,99	1,98	2,00	1,98

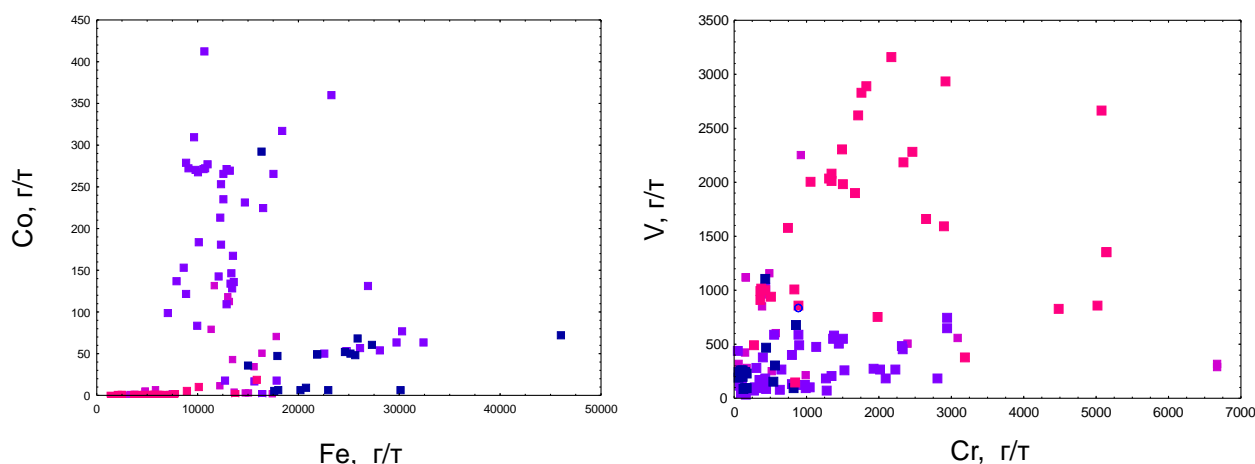


Рисунок 41 – Отношения Fe/Co (г/т) и V/Cr (г/т) в шпинели из кальцит-доломитового мрамора (цвет условных обозначений соответствует цвету шпинели в пробе).

Для *синей* шпинели типичны повышенные содержания Fe (до 4,08 мас.%) и Co (до 380 г/т) (рис.41). При этом максимальные содержания и положительная линейная корреляция между концентрациями названных элементов встречаются только в наиболее темноокрашенных разновидностях, а для синих и голубых шпинелей они не характерны. Примеры химического состава синей шпинели приведены в табл.11.

Таблица 11 – Химический состав (мас.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах синей шпинели в кальцит-доломитовом мраморе месторождения Хунза.

№ спектра	299	2193	2175	1703	1688	331
№ асс-ции	4/а	4/а	4/а	4/а	4/а	4/а
№ образца	РН-16-29	РН-16-36	РН-16-36	РН-16-25	РН-16-39	РН-16-44
Минерал	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl
Цвет	синяя	синяя	синяя	синяя	синяя	синяя
MgO	27,49	26,50	23,95	27,49	27,28	27,73
Al ₂ O ₃	70,57	70,53	68,87	70,84	70,39	71,13
FeO	1,41	2,03	6,69	1,57	1,54	1,04
Cr ₂ O ₃	0,46	0,11	0,07	0,02	0,72	0,02
CoO	0,02	0,07	0,07	0,02	0,02	0,02
NiO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
ZnO	0,02	0,71	0,31	0,02	0,02	0,02
V ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 8 зарядов						
Mg	0,98	0,95	0,87	0,98	0,97	0,98
Fe ²⁺	0,03	0,04	0,14	0,03	0,03	0,02
Co	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-
Zn	-	0,01	0,01	-	-	-
сумма	1,01	1,00	1,02	1,01	1,00	1,00

Al	1,98	2,00	1,98	1,99	1,99	2,00
Cr	0,01	-	-	-	0,01	-
V	-	-	-	-	-	-
Fe³⁺	-	-	-	-	-	-
сумма	1,99	2,00	1,99	1,99	2,00	2,00
O	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
сумма	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00

5.4. Характеристика амфиболов

Общие сведения об амфиболах

Основой классификации амфиболов является их стандартная кристаллохимическая формула $A_{0-1}B_2C^{VI}{}_5T^{IV}{}_8O_{22}(OH)_2$ (Leak et al., 1997). В этой формуле предполагается заселение позиций следующими атомами: вакансии и К – только в А; Na – в А или В; Са – только в В; катионы типа L (Mg, Fe²⁺, Mn²⁺, Li, реже катионы, близкие по размеру, такие как Zn, Ni, Co) – в С или В; катионы типа М (Al, Fe³⁺ и значительно реже Mn³⁺, Cr³⁺) – только в С; катионы высокой валентности Ti⁴⁺ – в позиции С или Т, Zr⁴⁺ – только в позиции С; Si – только в позиции Т; анионы (OH), F, Cl, O только в позиции (OH). Разнообразие составов амфиболов вызвано широким проявлением изоморфизма (изо- и гетеровалентного типов).

Структура амфиболов ленточная. В ней можно выделить параллельные слои из амфиболовых лент, вытянутые вдоль оси с. Амфиболовые ленты состоят из тетраэдров. Одна из сторон ленты сложена вершинами тетраэдров, другая — гранями. Попарно ленты ориентированы свободными вершинами друг к другу. Выделяется два типа тетраэдров — (Т1)O₄ (содержат три мостиковых кислорода и один немостиковый) и (Т2)O₄ (содержат два немостиковых кислорода, что делает их более крупными и неправильной формы). Если Si изоморфно замещен Fe или Al, то они, как правило локализуются в положении Т1. Амфиболовые слои чередуются со слоями катионных полиэдров. Ленты катионных полиэдров (слагающие слои) состоят из двух- или трехзвенных октаэдрических лент, в которых различаются три неэквивалентных позиции катионов (М1, М2, М3). Эти позиции занимают катионы Mg, Fe, Al, Ti. К ним с двух сторон примыкают полиэдры катионов в позиции М4 — они в зависимости от катиона приобретают разную форму (У. Брэгг, 1967) (рис.42).

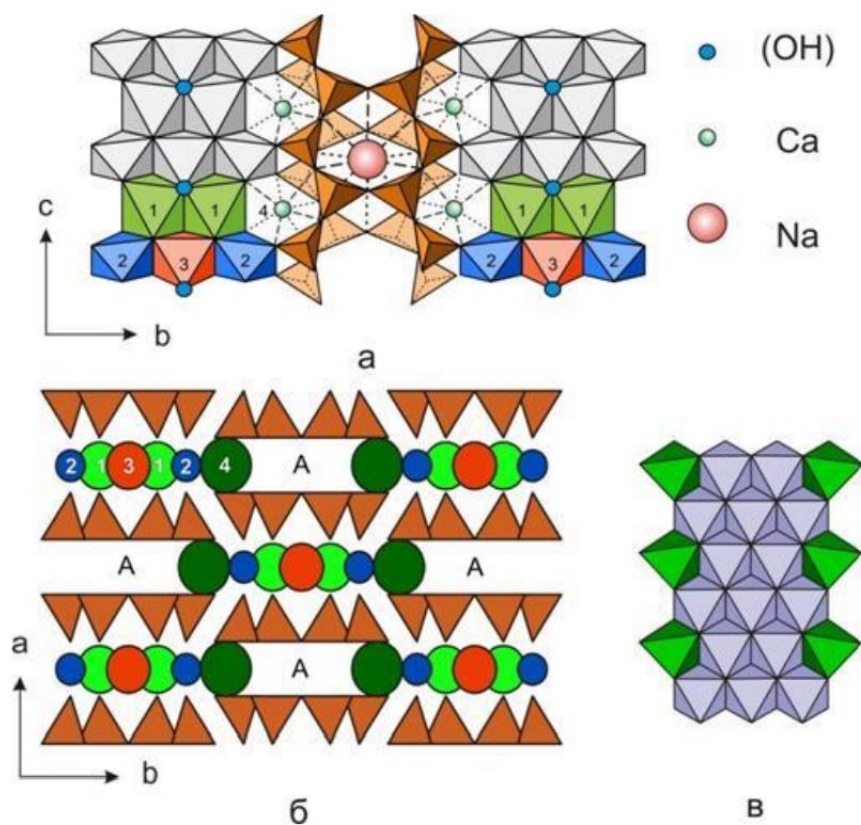


Рисунок 42 – Структура амфиболов в проекциях: а) на (010), б) (001)

По соотношению главных катионов амфиболы по (Leak et al., 1997) делятся на:

1. группу магнезиально-железисто-марганцево-литиевых амфиболов, где $(Ca + Na)_B > 1.00$ и $(Mg, Fe, Mn, Li)_B > 1.00$;
2. группу кальциевых амфиболов, где $(Ca + Na)_B > 1.50$ и $Na_B < 0.50$, также чаще всего выполняется $Ca_B > 1.50$;
3. группу натриево-кальциевых амфиболов, где $(Ca+Na)_B > 1.00$ и $0.50 < Na_B < 1.50$,
4. группу натриевых амфиболов, где $Na_B < 1.50$.

В данной работе будут рассмотрены амфиболы, относящиеся к группе кальциевых. Эта подгруппа объединяет в себе амфиболы с высоким содержанием кальция (около 2-ух формульных единиц (далее – ф.е.)), низким содержанием натрия (0-1 ф.е.) и интервалом содержаний кремнезема от 8 до 4,5 ф.е. В подгруппе выделяются (Маракушев А.А., 2018). магнезиально-железистые серии актинолита, горнблендита (роговой обманки), каннилоита, эденита, чермакита, керсутита, паргасита-гастингсита и саданагаита.

Амфиболы месторождения Хунза

При макроскопическом рассмотрении амфиболов в образцах наиболее явные отличия проявляются в интенсивности окраски, степени идиоморфизма, а также размере кристаллов. Амфиболы из корунд- и шпинель-содержащих мраморов макроскопически трудноопределимы, для этого необходимо диагностировать их в соответствии с химическим составом. Более того, амфиболы из шпинель-содержащего мрамора по размеру достигают первых сотен мкм, что усложняет отбор минеральной фазы для исследований, а также размер кристаллов накладывает ограничения на использование методов исследования. Так, результаты, полученные методом LA-ICP-MS, для таких амфиболов в большинстве случаев оказались загрязненными соседними минералами, так как область воздействия лазера больше поверхности кристалла в шайбе.

Кристаллохимические особенности амфиболов

В предыдущем исследовании (Климачева М.Е., 2020) были рассмотрены амфиболы месторождения Лук Йен (сев. Вьетнам), относящегося к аналогичному типу месторождений, а также принадлежащего тому же метаморфическому поясу в горах Гималаи. Результаты расчета кристаллохимических формул амфиболов месторождения Хунза показали большое сходство составов с амфиболами месторождения Лук Йен (рис.42). Точки составов амфиболов Вьетнама и Пакистана, ассоциирующих со шпинелью, образуют собой два вытянутых «облака», смещенных друг относительно друга, что указывает на более высокое содержание Al в амфиболах Вьетнама. При этом области точек составов амфиболов из корунд-содержащих ассоциаций обоих месторождений перекрывают друг друга.

Составы амфиболов месторождения Хунза описываются изоморфными схемами, наложенными на тремолит, которые приводят при 100-процентной реализации (доле) к составам конечным членам изоморфных рядов, представленных в таблице 12.

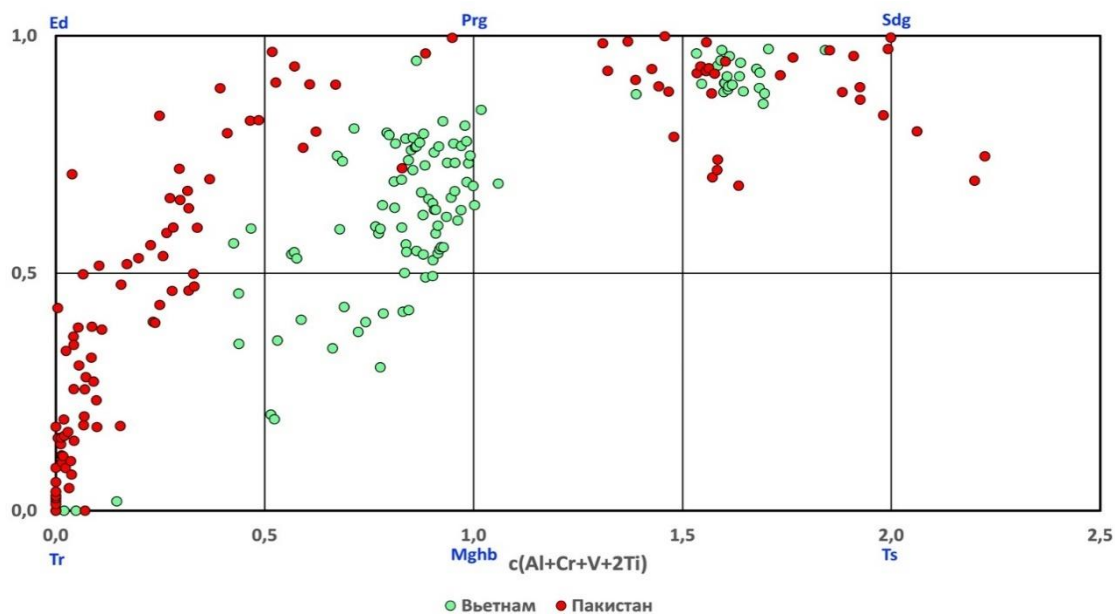


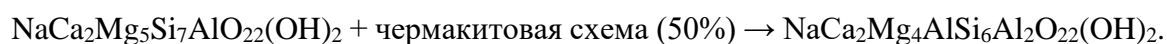
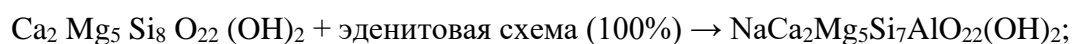
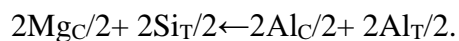
Рисунок 43 – Классификационная диаграмма амфиболов с параметрами $B(Ca+\sum M2+)/\sum B \geq 0,75$; $B_{Ca}/\sum B \geq B_{\sum M2+}/B$ (Hawthorne et al., 2012); Ed- эденит, Prg- паргасит, Sdg- саданагаит, Tr- тремолит, Mghb- магнизогорнблендит, Ts- чермакит.

Таблица 52 – Крайние и конечные члены изоморфных рядов

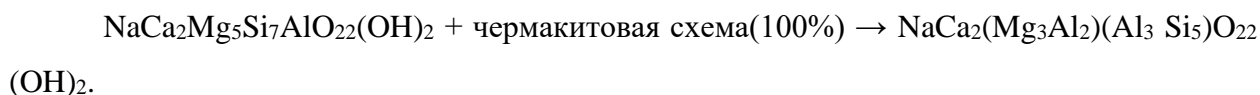
№№ п/п	Название	Аббревиатура	Формула
2	ЭДЕНИТ	Ed	$NaCa_2Mg_5(Al_1Si_7)O_{22}(OH)_2$
4	ЧЕРМАКИТ	Ts	$Ca_2(Mg_3Al_2)(Al_2Si_6)O_{22}(OH)_2$
6	ТРЕМОЛИТ	Tr	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$

1. Эденитовая схема изоморфизма: $Si_T \leftarrow Al_T + Na_A$;
2. Чермакитовая схема изоморфизма: $2Mg_C + 2Si_T \leftarrow 2Al_C + 2Al_T$.

При выбранных изоморфных схемах стоит отметить, что кристаллохимическую формулу паргасита можно представить в виде наложения на тремолит эденитовой схемы изоморфизма, реализованной на 100% и чермакитовой схемы, реализованной на 50%:



Кристаллохимическая формула саданагаита получается при наложении 100% эденитовой и чермакитовой схем изоморфизма на формулу тремолита:



При наложении на классификационную диаграмму (Hawthorne et al., 2012) (рис.42) точек составов амфиболов из разных типов мрамора, становится видно, что:

1. Амфиболы, находящиеся в ассоциации с розовой и синей шпинелью (а также с форстеритом и минералами группы гумита и клиногумита), мало отличаются по составу, поля их точек перекрывают друг друга, по составу амфиболы соответствуют ряду *тремолит-паргасит*. Единственное отличие: в тремолит-паргасите из ассоциации с синей шпинелью содержание Ti достигает 18 ат.%, а в ассоциации с розовой шпинелью в этом амфиболе отмечено содержание Fe до 0,13 ат.% (табл.14);
2. Одна точка состава амфибола из ассоциации с розовой шпинелью в кальцит-доломитовом мраморе попала в область минералов ряда паргасит-саданагаит, так как этот амфибол находится в парагенезисе с наложенным корундом, развивающимся по кристаллу шпинели;
3. Амфиболы, ассоциирующие с розовым корундом в кальцитовом мраморе по составу соответствуют минералам ряда *паргасит-саданагаит*, в двух образцах амфибол по составу соответствует чистому саданагаиту;
4. Точки составов амфиболов из образцов с черной шпинелью и розовым корундом в кальцитовом мраморе растянулись в виде двух субпараллельных областей в зоне саданагаита. На данной диаграмме две области разделились из-за различия в содержании Ti в позиции С в структуре амфиболов (рис.43). Саданагаит из этой ассоциации характеризуется повышенным содержанием Fe (4,00-4,91 ат.%), а также пониженным (почти в два раза) содержанием Mg в сравнении с саданагаитом из кальцит-доломитового мрамора с розовой шпинелью (табл.13).

Таблица 13 – Химический состав (ат.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах амфиболов ряда паргасит-сдаданагаит в кальцитовом мраморе и кальцит-доломитовом мраморе месторождения Хунза (тип мрамора: Cal – кальцитовый, Cal-Dol – кальцит-доломитовый).

№ спектра	89	604	618	568	591	353
№ ас-ции	15/1	15/1	15/2	6/4	6/4	6/4
Тип мрамора	Cal	Cal	Cal	Cal-Dol	Cal-Dol	Cal-Dol
№ образца	PH-08-02	PH-08-02	PH-08-05	PH-05-07	PH-05-24	PH-07-13
Минерал	Prg-Sdg	Prg-Sdg	Prg-Sdg	Prg-Sdg	Prg-Sdg	Prg-Sdg
Si	13,24	12,43	12,45	12,92	12,97	14,05
Ti	0,37	0,61	0,45	0,33	0,33	0,28
Al	9,93	9,88	10,03	8,95	8,48	8,48
Fe	4,91	4,56	4,00	0,37	0,29	0,35
Mg	3,42	3,55	4,14	7,99	8,22	8,65
Ca	4,56	4,35	4,35	4,50	3,93	4,51
Na	2,12	1,82	1,70	2,03	2,77	2,19
K	0,51	0,69	0,79	0,33	0,13	0,23
V	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-
F	-	-	0,50	1,64	1,30	1,75
O	60,94	62,11	61,59	60,95	61,57	59,53
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 46 зарядов						
Na	0,75	0,67	0,64	0,81	0,93	0,79
K	0,21	0,29	0,33	0,14	0,06	0,09
Ca	-	-	-	-	-	-
Сумма «А»	0,95	0,96	0,97	0,95	0,99	1,00
Ca	1,86	1,83	1,83	1,92	1,75	1,85
Na	0,12	0,10	0,08	0,06	0,16	0,11
Mg	0,02	0,07	0,09	0,02	0,09	0,04
Сумма «В»	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Ca	-	-	-	-	-	-
Mg	1,38	1,43	1,65	3,39	3,46	3,51
Fe ²⁺	2,01	1,92	1,69	0,16	0,13	0,14
Al	1,46	1,40	1,47	1,32	1,27	1,24
Ti ⁴⁺	0,15	0,26	0,19	0,14	0,14	0,11
V ³⁺	-	-	-	-	-	-
Cr ³⁺	-	-	-	-	-	-
Сумма «С»	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Al	5,41	5,23	5,25	5,51	5,61	5,76
Si	2,59	2,77	2,75	2,49	2,39	2,24

Сумма «Т»	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
О	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
ОН	2,00	2,00	1,79	1,30	1,44	1,28
F	-	-	0,21	0,70	0,56	0,72
Сумма «W»	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Сумма зарядов к-нов	46,00	46,00	46,00	46,00	46,00	46,00
Сумма к-нов	15,95	15,96	15,98	15,95	15,99	15,88

Таблица 14 – Химический состав (ат.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах амфиболов ряда тремолит-паргасит в кальцит-доломитовом мраморе месторождения Хунза (тип мрамора: Cal-Dol – кальцит-доломитовый).

№ спектра	724	597	1336	2433	2417	2452
№ ассоции	3/1,2	3/1,2	3/1,2	4/1,2	4/1,2	4/1,2
Тип мрамора	Cal-Dol	Cal-Dol	Cal-Dol	Cal-Dol	Cal-Dol	Cl-Dol
№ образца	PH-05-16	PH-06-11	PH-06-17	PH-16-02	PH-16-01	PH-16-02
Минерал	Tr-Prg	Tr-Prg	Tr-Prg	Tr-Prg	Tr-Prg	Tr-Prg
Si	19,32	15,06	18,20	20,80	16,37	18,66
Ti	-	0,15	0,18	-	-	-
Al	0,38	6,09	2,74	0,25	5,61	2,51
Fe	-	-	-	0,11	0,13	-
Mg	12,34	10,13	11,99	12,83	10,73	12,01
Ca	4,69	4,86	5,09	5,26	5,12	5,09
Na	0,51	2,28	1,82	0,34	2,11	1,10
K	-	0,14	0,11	-	0,24	0,16
Cr	-	-	-	-	-	-
V	-	0,21	-	-	-	-
F	0,92	1,41	1,17	-	1,19	-
О	61,84	59,68	58,70	60,41	58,50	60,47
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 46 зарядов						
Na	0,16	0,91	0,63	0,09	0,80	0,40
K	-	0,06	0,04	-	0,09	0,06
Ca	-	-	-	-	-	-
Сумма «А»	0,16	0,97	0,67	0,09	0,89	0,46
Ca	1,91	1,97	1,92	1,96	1,97	1,97
Na	0,05	0,03	0,08	0,04	0,03	0,03
Mg	0,04	-	-	-	-	-
Сумма «В»	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

Ca	-	0,02	0,07	0,04	0,05	0,02
Mg	4,98	4,16	4,68	4,89	4,23	4,70
Fe²⁺	-	-	-	0,04	0,05	-
Al	0,02	0,68	0,17	0,02	0,67	0,28
Ti⁴⁺	-	0,06	0,07	-	-	-
V³⁺	-	0,09	-	-	-	-
Cr³⁺	-	-	-	-	-	-
Сумма «С»	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Al	7,87	6,18	7,11	7,93	6,46	7,30
Si	0,13	1,82	0,89	0,07	1,54	0,70
Сумма «Т»	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
O	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
OH	1,63	1,42	1,54	2,00	1,53	2,00
F	0,37	0,58	0,46	-	0,47	-
Сумма «W»	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Сумма зарядов к-нов	46,00	46,00	46,00	46,00	46,00	46,00
Сумма к-нов	15,16	15,97	15,67	15,09	15,90	15,46

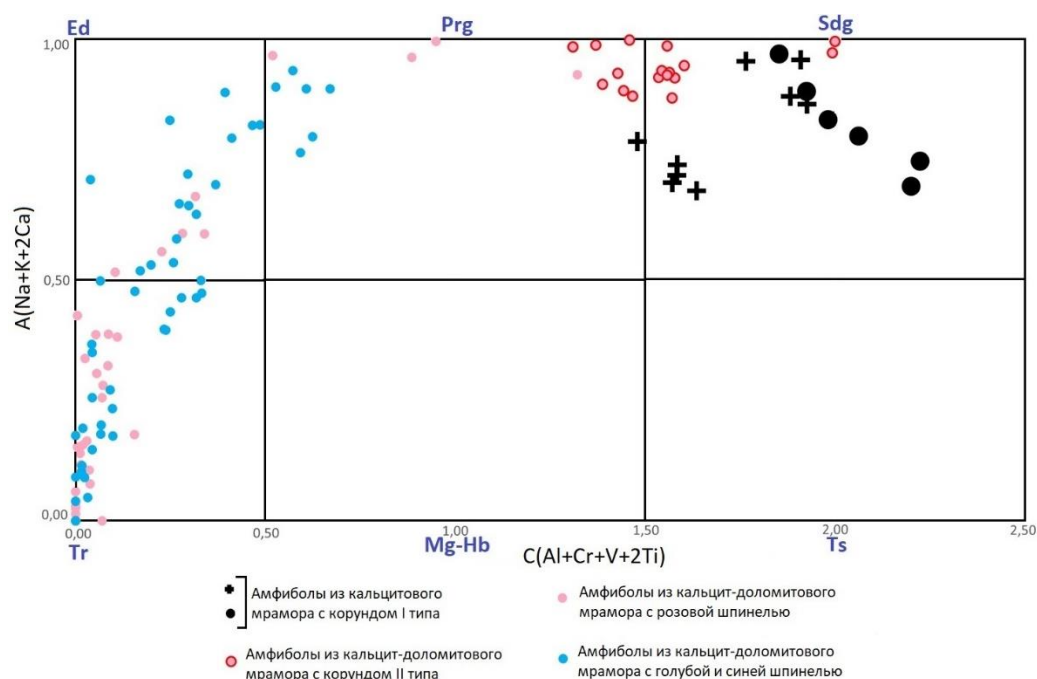


Рисунок 44 – Классификационная диаграмма амфиболов с параметрами $V(\text{Ca} + \sum \text{M}^{2+}) / \sum \text{V} \geq 0,75$; $\text{VCa} / \sum \text{V} \geq \text{V} \sum \text{M}^{2+} / \text{V}$ (Hawthorne et al., 2012); Ed- эденит, Prg- паргасит, Sdg- саданагаит, Tr- термолит, MgHb- магниогорнблендит, Ts- чермакит.

Важно, что на классификационной диаграмме точки составов амфиболов из корунд- и шпинель-содержащих мраморов образуют непересекающиеся области (рис.44), что также было отмечено в ходе изучения месторождения Лук Йен во Вьетнаме. Это явление можно использовать в качестве поисковой модели для рубинов и благородной шпинели.

Поисковым признаком является отношение Al/Mg (ат.%), что видно из диаграммы на рис.45: отношения Al/Mg варьируют от 0 до 0,64 в амфиболах из шпинель-содержащих ассоциаций и от 0,85 до 3,25 в амфиболах из корунд-содержащих.

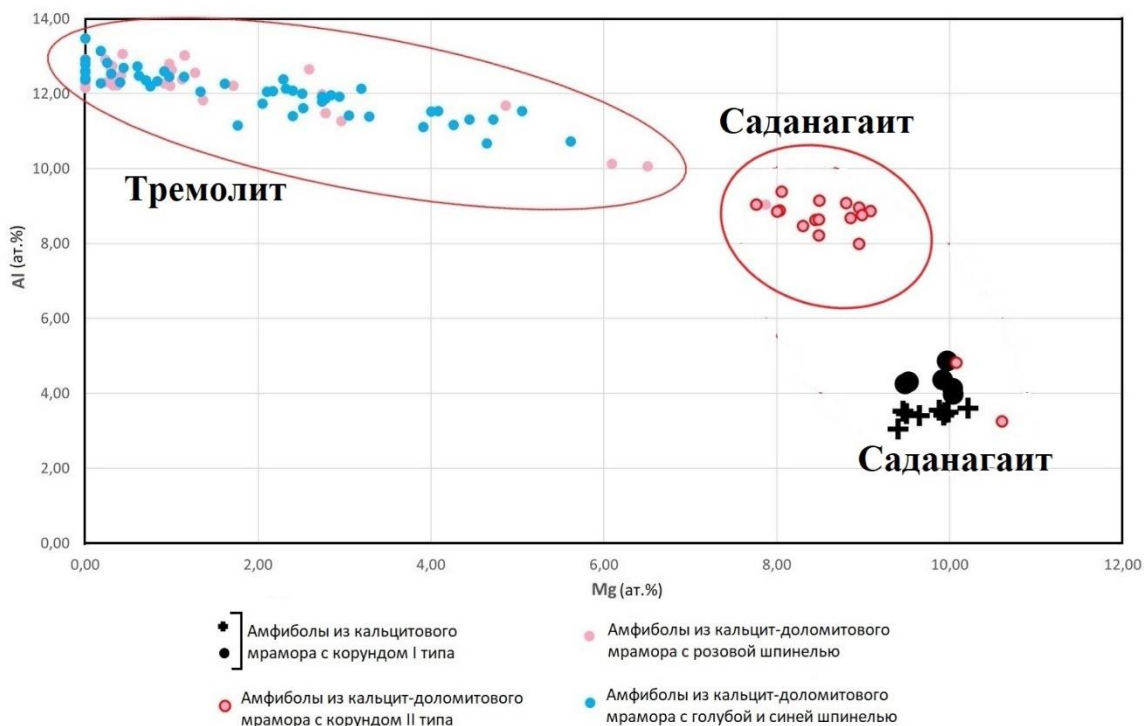


Рисунок 45 – Группы амфиболов по соотношению Al(ат.%)/Mg(ат.%): положение точек амфиболов из двух типов мрамора на координатной плоскости в осях Al(ат.%) и Mg(ат.%)

Поисковый признак: Определив отношение Al к Mg в кристалле амфибола из мрамора месторождения Хунза, можно точно утверждать, какой рудный минерал можно искать в данном участке: шпинель или корунд. Если отношение не превысило значение 0,64 – следует искать кристаллы благородной шпинели. Если отношение попало в диапазон от 0,85 до 3,25 – на данном участке следует искать кристаллы рубина.

5.5. Характеристика слюд

Видообразующие компоненты

Среди слюд мрамора месторождения Хунза диагностированы минералы, относящиеся к изоморфным рядам (1) истонит – флогопит с небольшой примесью аспидолитового минала (табл.15), (2) маргарит – парагонит (табл.16), (3) парагонит – алюмоноселадонит и (4) клинтонаит – прайсверкит (табл.19) (рис.46). Сквозным минералом, который присутствует во всех типах пород является флогопит.

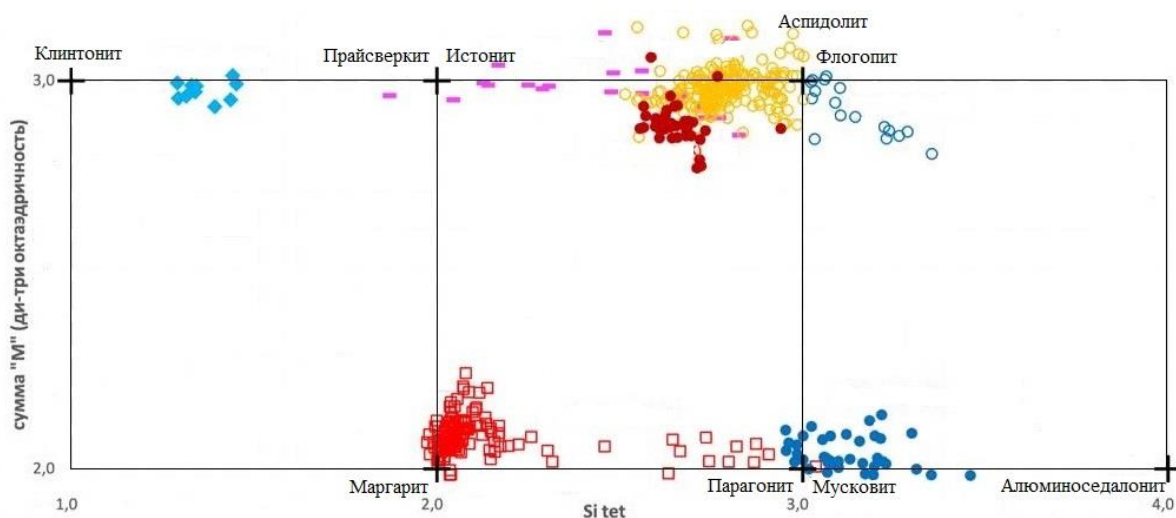


Рисунок 46 – Классификационная диаграмма слюд с параметрами $\sum Si(IV)$ (форм. ед-цы)/ $\sum M$; Aspdl – аспидолит, Klt – клинтонаит, Prsw – прайсверкит, Eas – истонит, Phl – флогопит, Mrg – маргарит, Pr – парагонит, Ms – мусковит, Al-Sld – алюмоселадонит.

Все слюды в *кальцитовом* мраморе в ассоциации с корундом и черной шпинелью отличаются повышенными содержаниями Fe и Al:

1. Мусковит-алюмоноселадонит имеет содержания Fe (до 0,32 ат%) и Al (до 14,09 ат%) (табл.17);
2. Флогопит-истонит характеризуется содержаниями Fe до 3,65 ат.% и Al до 9,25 ат.%, тогда как в слюде ряда флогопит-истонит из кальцит-доломитового мрамора Fe отсутствует (табл.15);
3. Флогопит-алюмоноселадонит характеризуется повышенным содержанием как Fe (до 0,27 ат.%), так и Ti (0,11 ат.%) (табл.18).

В *кальцит-доломитовом* мраморе, для слюд, наблюдаемых в ассоциации со шпинелью, отмечаются следующие особенности химического состава:

1. Мусковит-алюмоноселадонит характеризуется повышенными содержаниями Mg (до 2,54 ат.%), что превышает аналогичный показатель для этой слюды из кальцитового мрамора приблизительно в 5 раз;

2. Во флогопит-истоните, сосуществующем с розовой и синей шпинелью, отмечены высокие содержания Mg (до 14,11 ат.%), K (до 4,64 ат.%) и F (до 2,29 ат.%) (табл.15);
3. Флогопит-алюминоселадонит характеризуется повышенным содержанием K (до 4,68 ат.%), а в ассоциации с синей шпинелью – повышенным содержанием Na (0,37 – 0,6 ат.%);
4. Только в этом типе мраморов в условиях замещения корундом 2 типа шпинели зафиксировано появление слюд ряда клинтонит-прайсверкит характеризующийся содержанием Ti (до 0,11 ат.%) и F (до 1,22 ат.%).

Слюды ряда флогопит-алюминоселадонит как в кальцитовом, так и в кальцит-доломитовом мраморах характеризуются повышенные содержания F (от 2,52 до 3,05 ат.%).

Таблица 15 – Химический состав (ат.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах слюд ряда флогопит-истонит в кальцитовом (Cal) и кальцит-доломитовом (Cal-Dol) мраморах месторождения Хунза.

№ спектра	1072	1164	1100	1158	1612	271	2064	1409
№ ассоциации	15/2	15/2	3/1,2	3/a	4/1,2	4/a	6/4	6/4
№ образца	PH-06-08	PH-10-23	PH-06-17	PH-10-20	PH-16-09	PH-16-16	PH-05-06	PH-05-21
Мрамор	Cal	Cal	Cal-Dol	Cal-Dol	Cal-Dol	Cal-Dol	Cal-Dol	Cal-Dol
Минерал	Phl-Eas	Phl-Eas	Phl-Eas	Phl-Eas	Phl-Eas	Phl-Eas	Phl-Eas	Phl-Eas
Si	12,06	12,74	13,77	13,67	14,09	13,62	10,20	10,06
Ti	0,06	0,32	0,11	0,08	0,13	0,20	-	
Al	9,19	9,25	6,64	6,77	5,35	6,95	18,80	19,97
Fe	2,95	3,65	-	-	0,01	-	-	-
Mg	6,31	7,72	13,7	13,84	14,11	13,58	-	-
Ca	-	-	-	0,03	-	-	2,96	4,03
Na	-	0,29	0,82	0,94	1,24	-	1,40	0,95
K	1,35	4,4	3,78	3,91	3,50	4,63	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	1,96	1,40	2,29	1,98	-	-
O	68,08	61,63	59,22	59,36	59,19	59,04	66,64	64,99
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 22 заряда								
Na	-	0,06	0,17	0,19	0,26	-	0,29	0,19
K	0,31	0,90	0,77	0,80	0,73	0,94	-	-
Ca	-	-	-	0,01	-	-	0,62	0,81
Сумма «X»	0,31	0,96	0,94	0,99	0,99	0,94	0,92	1,00

Mg	1,45	1,58	2,80	2,82	2,93	2,77	-	-
Al	0,87	0,50	0,18	0,17	0,03	0,19	2,10	2,05
Fe²⁺	0,67	0,75	-	-	0,02	-	-	-
Ti⁴⁺	0,01	0,07	0,02	0,02	0,03	0,04	-	-
Cr³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма «Y»	3,00	2,90	3,00	3,01	3,00	3,00	2,10	2,05
Al	1,23	1,39	1,18	1,21	1,08	1,22	1,85	1,97
Si	2,77	2,61	2,82	2,79	2,92	2,78	2,15	2,03
Сумма «Z»	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
O	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
ОН	2,00	2,00	1,60	1,71	1,53	1,60	2,00	2,00
F	-	-	0,40	0,29	0,47	0,40	-	-
Сумма «ОН»	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Сумма зарядов к-нов	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
Сумма к-нов	7,32	7,86	7,95	8,00	7,99	7,95	7,02	7,06

Ниже приведены химический состав и кристаллохимические формулы слюд ряда маргарит – парагонит (табл.16). Как известно (устное сообщение Семеновой Т.Ф.), маргарит и парагонит образуют неполный изоморфный ряд. Из рис.45 видно, что несколько точек состава слюд этого ряда попали в отрезок от 2,3 до 2,6 формульных единиц Si в тетраэдрической позиции (на оси абсцисс на графике).

Таблица 16 – Химический состав (ат.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах слюд ряда маргарит-парагонит в кальцитовом мраморе месторождения Хунза.

№ спектра	1835	1846	1192	1171	1183	1178
№ ас-ции	15/1	15/1	15/2	15/2	15/2	15/2
№ образца	PH-08-01	PH-08-01	PH-09-03	PH-10-26	PH-10-28	PH-10-27
Минерал	Mrg-Pr	Mrg-Pr	Mrg-Pr	Mrg-Pr	Mrg-Pr	Mrg-Pr
Si	10,69	10,34	10,59	10,27	10,39	12,12
Ti	-	-	0,07	0,08	0,05	-
Al	21,19	20,71	19,95	20,37	20,28	17,71
Fe	-	-	0,14	0,06	0,09	0,14
Mg	-	-	0,25	0,09	0,18	0,17
Ca	4,72	4,75	3,37	3,91	3,98	4,59
Na	0,65	0,47	1,77	1,3	1,09	0,77

K	-	-	-	0,03	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	1,48
O	62,75	63,74	63,85	63,89	63,94	63,02
сумма	100,00	100,01	99,99	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 22 заряда						
Na	0,12	0,09	0,35	0,26	0,21	0,15
K	-	-	-	-	-	-
Ca	0,89	0,92	0,66	0,77	0,78	0,90
Сумма «X»	1,01	1,01	1,01	1,03	0,99	1,05
Mg	-	-	0,05	0,02	0,04	0,03
Al	2,02	2,02	2,01	2,02	2,01	1,95
Fe²⁺	-	-	0,03	0,01	0,02	0,03
Ti⁴⁺	-	-	0,01	0,02	0,01	-
Cr³⁺	-	-	-	-	-	-
Сумма «Y»	2,02	2,02	2,10	2,07	2,08	1,91
Al	1,98	2,00	1,92	1,98	1,96	1,62
Si	2,02	2,00	2,08	2,02	2,04	2,38
Сумма «Z»	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
O	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
ОН	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,71
F	-	-	-	-	-	0,29
Сумма «ОН»	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Сумма зарядов к-нов	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
Сумма к-нов	7,04	7,03	7,11	7,09	7,07	6,96

Таблица 17 – Химический состав (ат.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах слюд ряда мусковит-алюминоселадонит в кальцитовом (Cal) кальцит-доломитовом (Cal-Dol) мраморе месторождения Хунза.

№ спектра	2027	1175	1058	1085	1788	1065	1563	1560
№ асс-ции	15/2	15/2	15/2	15/2	15/2	6/4	4/a	4/a
№ образца	PH-05-05	PH-10-26	PH-06-02	PH-06-09	PH-10-27	PH-06-05	PH-16-03	PH-16-03
Мрамор	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal-Dol	Cal-Dol	Cal-Dol
Мин-л	Msk-Al-Sld	Msk-Al-Sld	Msk-Al-Sld	Msk-Al-Sld	Msk-Al-Sld	Msk-Al-Sld	Msk-Al-Sld	Msk-Al-Sld
Si	14,90	15,86	15,45	15,50	15,88	16,31	15,45	16,74

Ti	-	0,26	0,29	0,17	-	0,36	-	0,11
Al	11,74	14,09	13,77	14,02	15,70	12,33	13,59	11,4
Fe	0,32	0,22	0,16	0,10	-	-	-	0,13
Mg	1,49	0,65	0,63	0,70	-	1,68	1,52	2,54
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	0,35	0,30	0,30	0,46	0,24	0,16	0,23	-
K	3,15	4,80	4,64	4,47	4,93	4,78	4,65	4,72
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	0,41	-	-	-	-	-
O	68,05	63,82	64,35	64,58	63,25	64,38	64,56	64,36
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 22 заряда								
Na	0,08	0,06	0,06	0,09	0,05	0,03	0,05	-
K	0,68	0,93	0,92	0,88	0,94	0,94	0,93	0,93
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма «X»	0,76	0,99	0,98	0,97	0,99	0,97	0,98	0,93
Mg	0,32	0,12	0,13	0,14	-	0,33	0,30	0,50
Al	1,75	1,80	1,80	1,84	2,00	1,63	1,78	1,54
Fe²⁺	0,07	0,04	0,03	0,02	-	-	-	0,03
Ti⁴⁺	-	0,05	0,06	0,03	-	0,07	-	0,02
Cr³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма «Y»	2,14	2,02	2,02	2,03	2,00	2,03	2,08	2,09
Al	0,78	0,93	0,93	0,94	0,98	0,80	0,92	0,07
Si	3,22	3,07	3,07	3,06	3,02	3,20	3,08	3,30
Сумма «Z»	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
O	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
ОН	2,00	2,00	1,92	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
F	-	-	0,08	-	-	-	-	-
Сумма «ОН»	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Сумма зарядов к-нов	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
Сумма к-нов	6,90	7,01	7,00	7,00	6,98	7,00	7,06	7,02

Таблица 18 – Химический состав (ат.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах слюд ряда флогопит-алюминоледонит в кальцитовом мраморе месторождения Хунза.

№ спектра	979	1326	1334	715	1202
№ асс-ции	15/3	3/1,2	3/1,2	4/1,2	4/1,2
№ образца	PH-05-02	PH-06-17	PH-06-17	PH-16-07	PH-15-05
Минерал	Phl-Al-Sld	Phl-Al-Sld	Phl-Al-Sld	Phl-Al-Sld	Phl-Al-Sld
Si	14,87	15,81	15,28	14,97	15,12

Ti	0,11	-	-	-	-
Al	6,03	4,65	4,80	4,88	4,90
Fe	0,27	-	-	-	0,17
Mg	12,89	15,11	14,88	14,77	14,80
Ca	-	-	-	-	-
Na	0,09	-	-	0,37	0,60
K	3,68	4,68	4,54	4,36	4,31
Cr	-	-	-	-	-
F	2,66	2,70	2,71	2,52	3,05
O	59,40	57,05	57,79	58,13	57,05
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 22 заряда					
Na	0,20	-	-	0,07	0,86
K	0,75	0,92	0,91	0,88	0,12
Ca	-	-	-	-	-
Сумма «X»	0,77	0,92	0,91	0,96	0,98
Mg	2,62	2,97	2,98	2,99	2,96
Al	0,25	0,02	0,02	0,01	-
Fe ²⁺	0,05	-	-	-	0,03
Ti ⁴⁺	0,02	-	-	-	-
Cr ³⁺	-	-	-	-	-
Сумма «Y»	2,95	2,98	3,00	3,00	3,00
Al	0,97	0,90	0,94	0,97	0,98
Si	3,03	3,10	3,06	3,03	3,02
Сумма «Z»	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
O	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
ОН	1,46	1,47	1,46	1,49	1,39
F	0,54	0,53	0,54	0,51	0,61
Сумма «ОН»	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Сумма зарядов к-нов	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
Сумма к-нов	7,72	7,90	7,91	7,96	7,98

Таблица 19 – Химический состав (ат.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах слюд ряда клинтонит-прайсверкит в кальцитовом мраморе месторождения Хунза.

№ спектра	1975	1910	1924	1735	1740	1737
№ асс-ции	4/a	4/a	4/a	3/a	3/a	3/a
№ образца	PH-15-15	PH-15-19	PH-15-19	PH-08-07	PH-08-07	PH-08-07
Минерал	Klt-Prsw	Klt-Prsw	Klt-Prsw	Klt-Prsw	Klt-Prsw	Klt-Prsw
Si	6,23	7,19	6,99	6,47	6,94	6,54
Ti	-	-	-	0,07	0,07	0,11
Al	17,18	16,84	17,32	16,83	15,75	16,74
Fe	0,11	-	-	0,12	0,12	0,14

Mg	10,25	10,78	10,50	10,52	10,56	10,52
Ca	4,24	4,16	4,35	4,24	3,75	4,15
Na	0,56	1,02	0,84	0,67	1,08	0,80
K	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	1,22	1,00
O	61,43	60,01	60,00	61,08	60,51	60,00
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны на 22 заряда						
Na	0,12	0,20	0,16	0,14	0,23	0,16
K	-	-	-	-	-	-
Ca	0,88	0,83	0,87	0,87	0,78	0,85
Сумма «X»	1,00	1,03	1,03	1,01	1,01	1,02
Mg	2,12	2,15	2,09	2,16	2,21	2,16
Al	0,85	0,80	0,84	0,79	0,74	0,78
Fe²⁺	0,02	-	-	0,02	0,03	0,03
Ti⁴⁺	-	-	-	0,01	0,01	0,02
Cr³⁺	-	-	-	-	-	-
Сумма «Y»	2,99	2,95	2,93	2,99	2,99	2,99
Al	2,71	2,56	2,61	2,67	2,55	2,66
Si	1,29	1,44	1,39	1,33	1,45	1,34
Сумма «Z»	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
O	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
ОН	2,00	2,00	2,00	2,00	1,74	1,79
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,21
Сумма «ОН»	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Сумма зарядов к-нов	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
Сумма к-нов	7,99	7,98	7,97	8,00	8,00	8,00

Микроэлементный состав слюд

Флогопит является сквозным минералом месторождения Хунза, он обнаружен во всех типах мрамора. Поэтому рассмотрение особенностей изменения геохимического состава флогопита при переходе от одного парагенезиса к другому может стать источником информации о перераспределении микроэлементов в пределах изучаемого месторождения.

Микроэлементный состав был изучен только для флогопита, поскольку он является сквозным минералом и присутствует во всех типах мраморов в ассоциации как с корундами обоих типов, так и с разноокрашенной шпинелью.

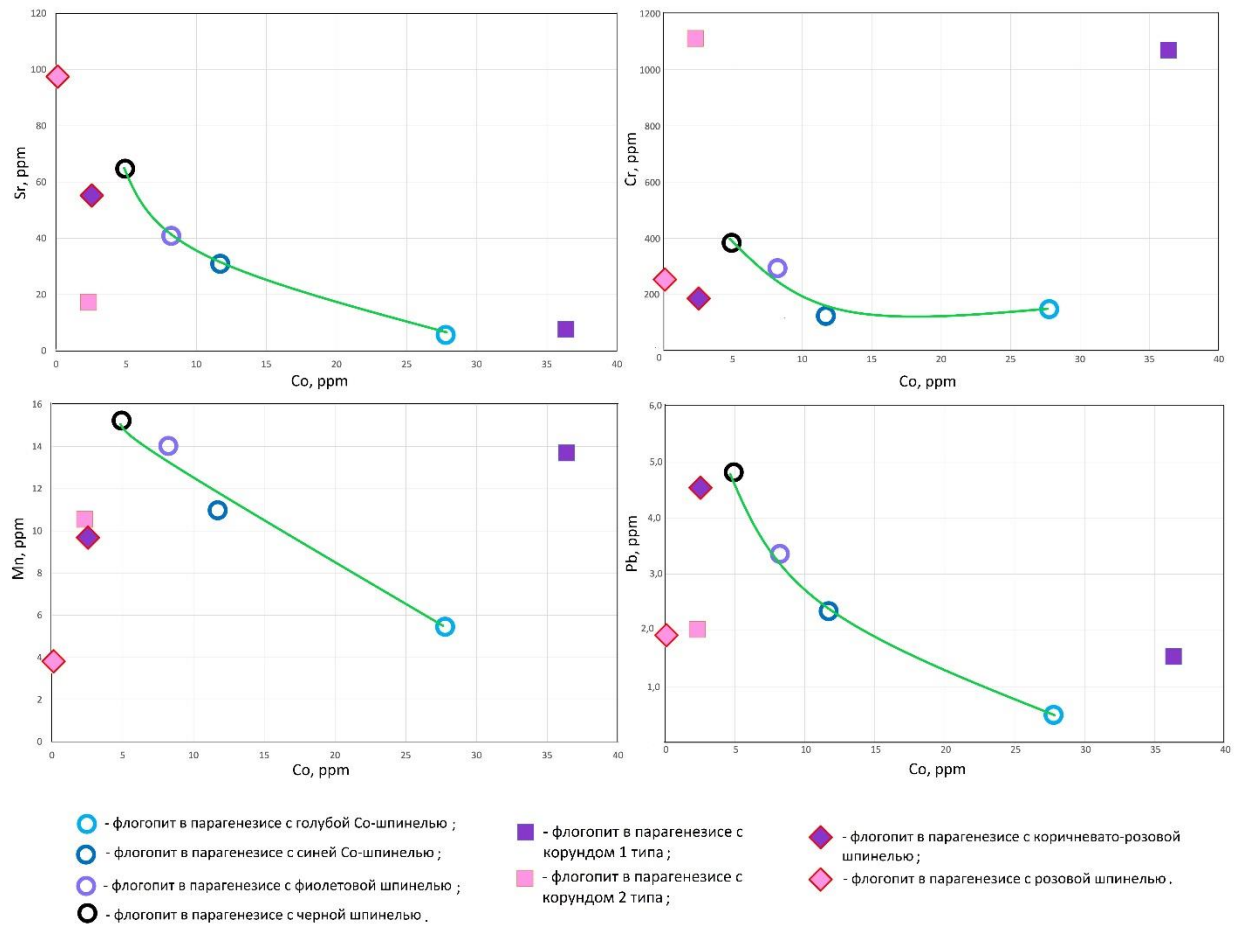
Флогопит в кальцитовых мраморах отличается в среднем значительно более высоким содержанием Fe, Ti, V, Cr, Sc, Zn, Ni, Co, Ga Ge, несколько повышенными В (в

среднем 14 г/т), Li (в среднем 330 г/т) и Cs и низкими Be. В то же время во флогопите в кальцит-доломитовых мраморах, напротив, отмечается низкое содержание элементов группы железа и высокое содержание Be, Ba (1600 г/т) и Sr. При этом, а в ассоциации с розовой шпинелью – высокое содержание В (8-10 г/т) и Рb (300-350 г/т).

Таблица 20 - Результаты расчета средних значений содержаний Sr, Co, Cr, Mn, Pb (ppm) во флогопите из ассоциаций с разноокрашенной шпинелью и корундом двух типов.

п анализов	минерал	минерал в ассоциации		Sr	Co	Cr	Mn	Pb
		шпинель	корунд					
14	флогопит	-	I тип	7,68	36,36	1069,29	13,70	1,54
21	флогопит	-	II тип	17,31	2,31	1110,80	10,55	2,02
16	флогопит	коричнево-фиолетовая	-	55,22	2,55	186,26	9,68	4,54
7	флогопит	розовый	-	97,53	0,11	253,59	3,82	1,91
9	флогопит	голубая	-	5,67	27,78	148,29	5,46	0,50
11	флогопит	синяя	-	30,95	11,70	124,12	10,98	2,34
28	флогопит	фиолетовая	-	40,86	8,22	293,78	14,03	3,36
6	флогопит	черная	-	64,78	4,92	384,27	15,23	4,81

Для таких микроэлементов, как Sr, Cr, Mn и Pb (табл.20) фиксируются почти линейные тренды изменения концентраций во флогопите, находящемся в ассоциации со шпинелью разных оттенков синего цвета (с голубой, синей, фиолетовой, черной шпинелью)



(рис.47).

Рисунок 47 – Содержания Sr, Co, Cr, Mn, Pb (ppm) во флогопите из ассоциаций с корундом и шпинелью.

5.6. Характеристика турмалина

Турмалин представляет сложную по химизму группу минералов. Современная общая формула для всей группы:



$X=Ca, Na, K, _$ (вакансия);

$Y=Li, Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al, Cr^{3+}, V^{3+}, Fe^{3+}, (Ti^{4+})$;

$Z=Mg, Al, Fe^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}$;

$T=Si, Al, (B)$;

$V=B; V=OH, O; W=OH, F, O$.

Основу разделения турмалинов на подгруппы составляют отношения элементов в позиции X. Выделяются щелочная (с преобладанием в позиции X Na с резко подчиненным K), кальциевая (с преобладанием Ca) и вакантная подгруппа турмалинов (с преобладанием структурной вакансии) (Маракушев А.А., 2018).

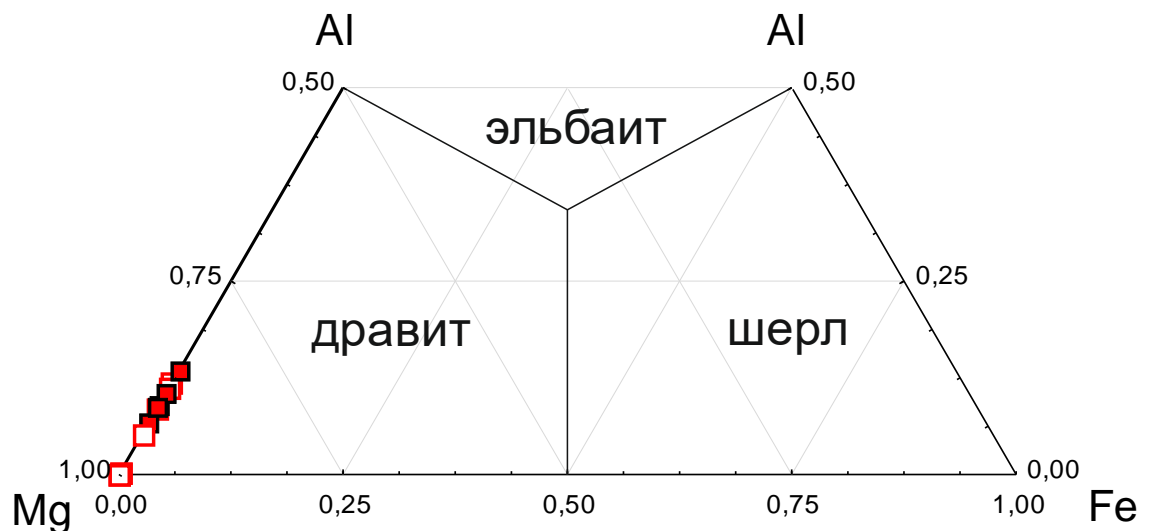


Рисунок 48 – Составы турмалинов из кальцитовых (белые квадраты) и кальцит-доломитовых (красные квадраты) мраморов месторождения Хунза.

Дравит, диагностированный в кальцитовом и кальцит-доломитовом мраморе месторождения Хунза (рис.48), относится к группе *щелочных* турмалинов.

Теоретическая формула дравита: $NaMg_3Al_6Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH)_3(OH)$.

Позиция «Y» в кристаллохимической формуле турмалина является главной позицией изоморфных замещений. В случае рассмотренных анализов (табл.21) эта позиция

почти полностью заполнена катионами Mg, и лишь изредка в нее входит Al в незначительных количествах (от 0,01 до 0,31 ф.е.).

При этом турмалины кальцитовых мраморов обогащены Mg, Ca и обеднены Na, Al и Si относительно турмалинов кальцит-доломитовых мраморов.

Таблица 21 – Химический состав (в мас.%) и коэффициенты в кристаллохимических формулах турмалина дравита в кальцитовом мраморе месторождения Хунза.

№ спектра	564	566	567	2043	2046	2048
№ образца	PH-05-03	PH-05-04	PH-05-04	PH-05-12	PH-05-12	PH-05-12
Минерал	Tur-Drv	Tur-Drv	Tur-Drv	Tur-Drv	Tur-Drv	Tur-Drv
№ асс-ции	15/3	15/3	15/3	6/4	6/4	6/4
SiO ₂	36,95	37,22	37,31	37,49	37,40	37,82
TiO ₂	-	-	-	-	-	-
B ₂ O ₃ (теор.)	10,82	10,83	10,84	10,81	10,77	10,77
Al ₂ O ₃	31,74	31,73	31,74	32,71	32,92	33,16
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
FeO	-	-	-	-	-	-
MgO	12,74	12,67	12,64	11,55	11,21	10,76
CaO	1,79	1,76	1,67	1,29	1,49	1,23
Na ₂ O	2,22	2,05	2,07	2,43	2,49	2,54
F	-	-	-	-	-	-
O=F	-	-	-	-	-	-
сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Коэффициенты рассчитаны 15 катионов						
Na	0,69	0,64	0,64	0,76	0,78	0,80
Ca	0,31	0,30	0,29	0,22	0,26	0,21
сумма X	1,00	0,94	0,93	0,98	1,04	1,01
Mg	3,05	3,03	3,02	2,77	2,70	2,59
Fe	-	-	-	-	-	-
Al	0,01	-	-	0,20	0,26	0,31
сумма «Y»	3,06	3,03	3,02	2,97	2,96	2,90
Al	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Cr	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-
сумма «Z»	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
B теор.	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Si	5,94	5,97	5,98	6,03	6,04	6,10
O теор.	27,00	27,00	27,00	27,00	27,00	27,00
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ОН теор.	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
сумма доп. анионов	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00

Глава 6. Термометрия

6.1. Кальцит-доломитовая термометрия

Температура метаморфизма кальцит-доломитовых мраморов был оценена по составу кальцита, ассоциирующего с доломитом (Anovitz, Essene, 1987). Результаты показали, что полученные величины находится в интервале от 200 до 850°C и распределены нормально (рис.1).

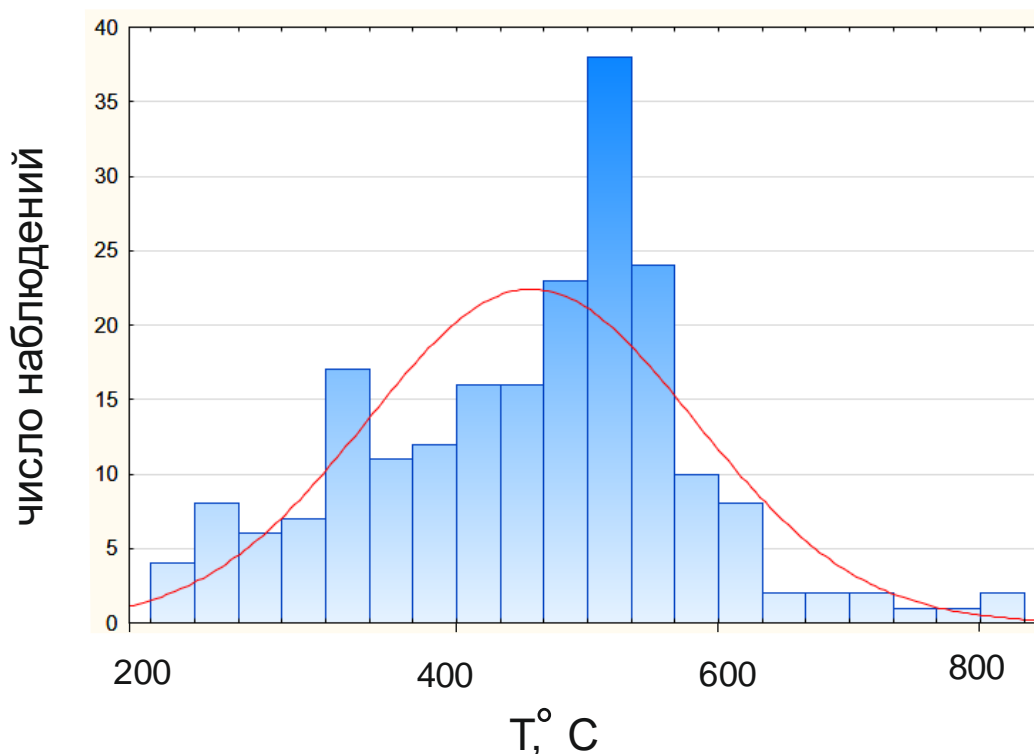


Рисунок 49. Гистограмма частот встречаемости температур, оцененных по составу кальцита, сосуществующего с доломитом в кальцит-доломитовых мраморах месторождения Хунза (Т рассчитаны по Anovitz, Essene, 1987).

Основная часть полученных значений для мраморов с корундом 2 типа находится в интервале 335-580°C, с розовой шпинелью – 370-620°C, а с синей шпинелью – 410-620°C (табл. 22).

Таблица 22. Температуры кристаллизации кальцита (в °C) в кальцит-доломитовых мраморах месторождения Хунза, оцененные по термометру (Anovitz, Essene, 1987)

Ассоциация	с корундом 2 типа	с розовой шпинелью	с синей шпинелью
Ср.знач.	458	495	513
Ст.отклон.	121	123	102
Макс.	580	850	700
Мин.	200	235	245

При этом наиболее низкие температуры соответствуют кальциту из основной ткани мраморов, а наиболее высокие (750-850°C) – кальциту из шпинельсодержащих мраморов и из включений в каймах обрастания корундом 2 типа зерен шпинели.

6.2. Амфибол-плаггиоклазовая термометрия

Для оценки температур кристаллизации кальцитовых и кальцит-доломитовых корунд-содержащих мраморов было использован “эдениит-рихтеритовый термометр” Холланда и Бланди (Holland, Blundy, 1994) для недосыщенных кварцем пород. Результаты расчетов температурной зависимости между амфиболом и плаггиоклазом представлены в табл. 23.

Таблица 23. Величины долей различных компонентов в составе сосуществующих плаггиоклазов и амфиболов, использованные для оценки температуры кристаллизации кальцитовых и кальцит-доломитовых корунд-содержащих мраморов по эдениит-рихтеритовому термометру Холланда и Бланди (Holland, Blundy, 1994)

Тип корунда	Тип мрамора	№ обр.	X_{Ab}^{Pl}	cm	X_{Si}^{T1}	X_{Al}^{T1}	X_{Al}^{M2}	X_{Na}^A	X_{Na}^{M4}	T, °C
2	Cal-Dol	РН-07-13	0,69	0,04	0,44	0,56	0,62	0,79	0,05	600
2	Cal-Dol	РН-05-07	0,06	0,02	0,38	0,62	0,66	0,81	0,03	775
1	Cal	РН-06-08	0,4	0,09	0,33	0,67	0,78	0,61	0,06	660
1	Cal	РН-08-05	0,14	0,14	0,38	0,62	0,97	0,47	0,20	633
1	Cal	РН-10-22	0,2	0,02	0,35	0,65	0,77	0,57	0,11	710

X_{Ab}^{Pl} – доля альбитового минала в плаггиоклазе; cm – куммингтонитовый компонент в составе амфибола; X_{Si}^{T1} , X_{Al}^{T1} , X_{Al}^{M2} , X_{Na}^A , X_{Na}^{M4} – доли соответствующих элементов в структурных позициях амфибола. величина P для расчетов была принята равной 6 кбар согласно (Okrusch et al., 1976).

Расчеты показали, что образование амфибол-плаггиоклазового парагенезиса как в кальцитовых, так и в кальцит-доломитовых мраморах могло происходить при близких температурах, которые составляли порядка 600-770 °C.

По расчетам (Okrusch et al., 1976) температуры образования мраморов месторождения Хунза находятся в пределах 525 – 680 °C, что достаточно близко к полученным нами данным.

6.3. Газово-жидкие включения

Изучение газово-жидких включений в различных типах шпинели показало, что включения различаются как по морфологии, так и по своему составу в минерале разных цветовых оттенков. Так, темно-синяя шпинель из образца РН-16-13 наиболее богата первичными газово-жидкими включениями размером порядка 20-50 мкм. Они представляют собой изолированные полости, расположены по зонам роста в минерале-хозяине и заполнены, как правило, жидкостью, газовым пузырьком и кристаллической фазой (рис. 50А, 50А, 50В).

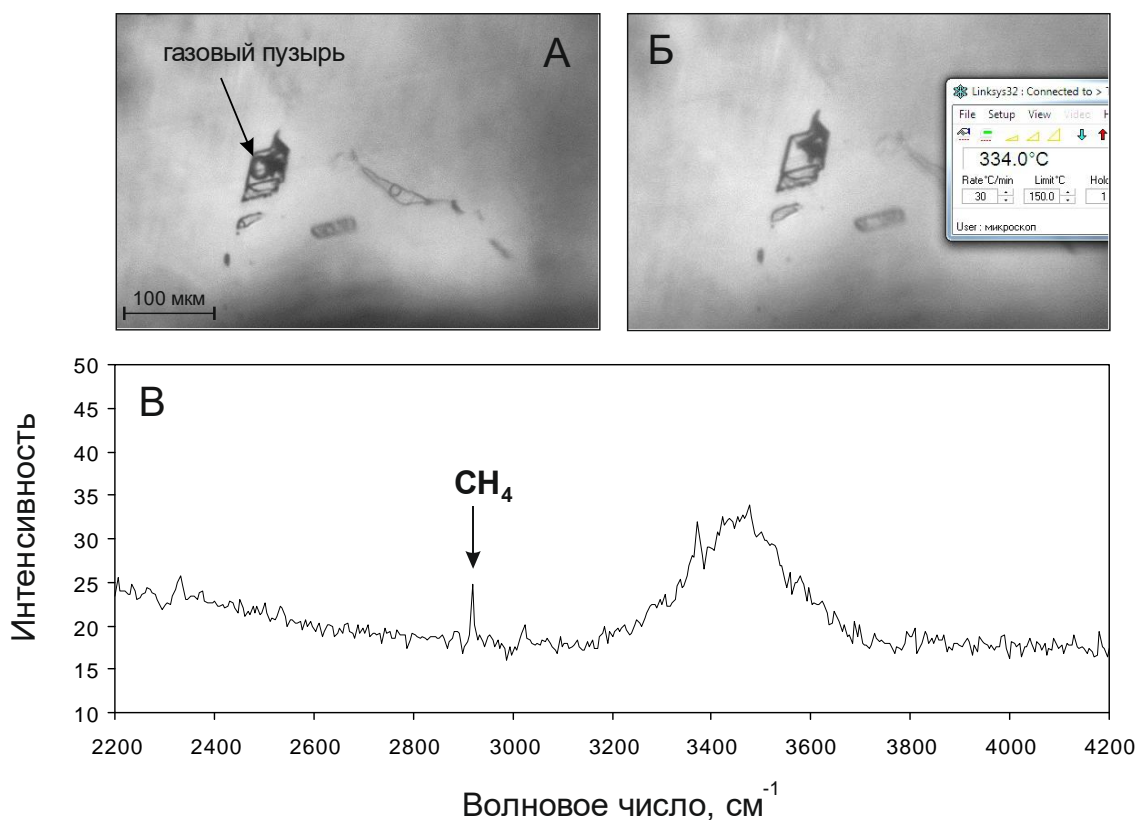


Рисунок 50 – Результаты термических экспериментов с ГЖВ в темно-синей шпинели месторождения Хунза (обр. РН-16-13а): А – включение при комнатной температуре (видны газовый пузырь, жидкость и кристаллическая фаза), Б – то же после нащревания до 334°C (газовый пузырь полностью растворился), В – рамановский спектр состава газового пузыря, демонстрирующий линию метана CH_4 в районе 2910 см^{-1} .

Низкая плотность жидкой фазы не позволила определить ее состав методом рамановской термометрии, однако широкий пик на рамановском спектре в районе $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (рис.50, В) указывает на преимущественно водный состав.

Газовый пузырек во всех изученных включениях занимает примерно $1/3$ объема полости и представляет собой метан CH_4 . Эксперименты по нагреву газового пузыря показали, что температура его полного растворения находится в интервале $300\text{--}335^{\circ}\text{C}$ (рис.50, Б).

Среди твердых кристаллических фаз в темно-синей шпинели методом рамановской спектроскопии удалось диагностировать арагонит и магнезиальный карбонат, характер спектра которого указывает на состав близкий к магнезиту $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ (рис. 51).

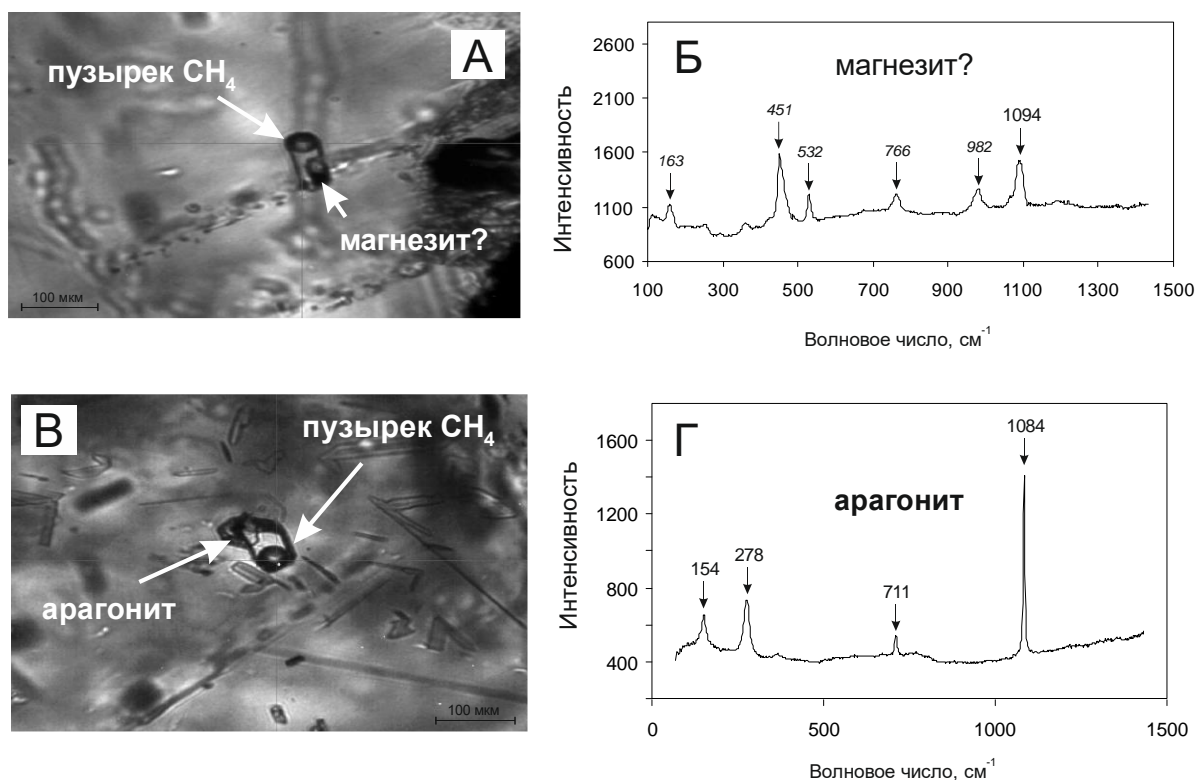


Рисунок 51 – Состав ГЖВ в темно-синей шпинели месторождения Хунза (обр. РН-16-136): А - трехфазное включение с метаном (CH₄), жидкостью и кристаллической фазой (магнезитом?); Б – рамановский спектр состава кристаллической фазы, демонстрирующий набор линий в районе 1094, 982, 766, 532, 451 и 163 см⁻¹; В – трехфазное включение с метаном (CH₄) и арагонитом; Г – рамановский спектр состава кристаллической фазы, демонстрирующий набор линий, соответствующих арагониту в районе 1084, 711, 278 и 154 см⁻¹.

В то же время ярко-голубая шпинель (образец РН-16-38) практически полностью лишена газовой-жидких включений, единственные обнаруженные нами образования представляют собой серию удлиненных полостей шириной 4 мкм и длиной до 6-9 мкм, заполненных низкоплотной жидкостью и газом, составы которых идентифицировать не удалось (рис.52).



Рисунок 52 – Двухфазные ГЖВ в ярко-голубой шпинели месторождения Хунза (обр. РН-16-38).

5.8. Обсуждение результатов

В ходе проведенного исследования было установлено, что среди мраморов месторождения Хунза можно выделить три типа: кальцитовый, кальцит-доломитовый и доломит-кальцитовый, которые отличаются как по количественным и структурным взаимоотношениям породообразующих кальцита и доломита, так и по набору второстепенных и аксессуарных минералов.

Все три типа мраморов характеризуются большим разнообразием второстепенных и аксессуарных минералов: в ходе данного исследования было установлено присутствие 62 новых минералов (для этого месторождения), среди которых оказались достаточно редкие: например, уранинит, хегбомит, шриланкит, слюды ряда аспидолит-прайсверкит, шеелит и другие.

Такие минералы, как корунд, шпинель, флогопит, сфалерит, титанит, циркон, циркон, каолин, апатит, гематит, диаспор, анортит, лепидокрокит, дравит, маргарит-парагонит, хлорит, пирит, пирротин, являются сквозными и встречены во всех типах мраморов. При этом для *кальцитового* мрамора характерно присутствие саданагаита, эпидота, ильменита, основного плагиоклаза (андезина-лабрадора), целестина, шеелита и уранинита. В то же время в *кальцит-доломитовом* мраморе второстепенными минералами являются форстерит, амфибол (тремолит), минералы группы гумита, а аксессуарными слюды ряда аспидолит-прейсверкит, квинтинита, хегбомит, магнезит, молибденит, серпентин, сильвин, скаполит, сколецит, смитсонит, тальк, халькопирит, цирконолит, шриланкит, диопсид, флюорит, кордиерит, крокоит, молибденит, теллуровисмутит, тетраэдрит, тонгксинит, брусит, бетафит, аргентит и ангидрит.

Для кальцит-доломитовых мраморов месторождения характерны реакционные взаимоотношения минералов, чьи равновесия могут индикаторами условий их формирования. Так, в *кальцит-доломитовых* мраморах по краям кристаллов форстерита (до 0,6 см в поперечнике) часто обнаруживается кайма клиногумита, содержащая в себе закономерные субпараллельные прорастания кристаллов тремолита (рис.53). Гумит также часто обнаруживается в кайме на кристаллах форстерита, в виде срастаний неправильной формы с тремолитом. В описанных каймах прослеживается зональность: от периферийной зоны в направлении к форстеритовому ядру, кристаллы тремолита укрупняются от 0,1 до 0,8 мм.

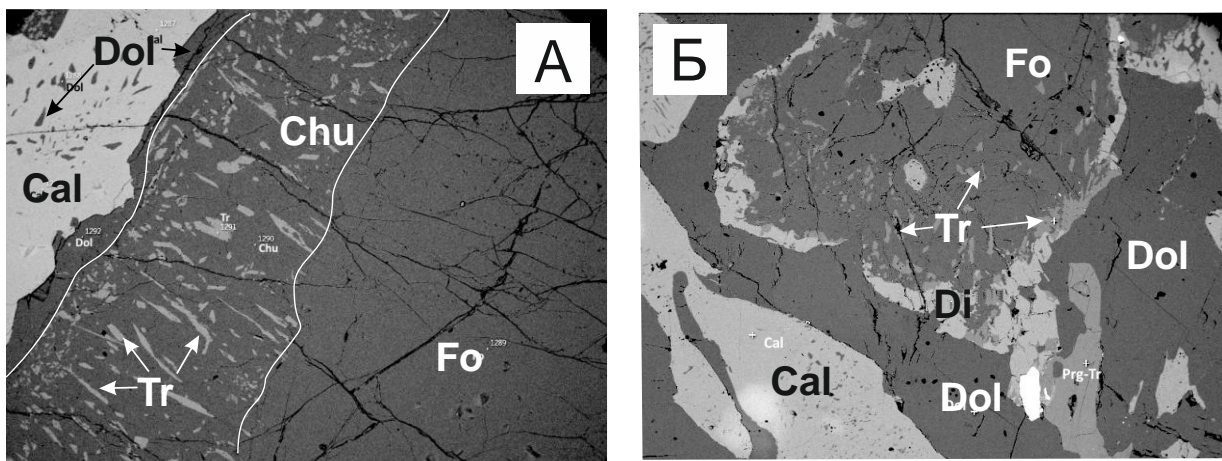
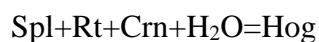


Рисунок 53. Реакционные взаимоотношения между отдельными минералами в шпинельсодержащих кальцит-доломитовых мраморах: А - распад форстерита (Fo) с образованием клиногумита (Chu) и амфибола (Tr) (обр. РН-05-16), Б - распад форстерита (Fo) с образованием в краевых частях ламелей амфибола (Tr) и каймы диопсида (Di) (обр. РН-05-16). Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Вероятно, такая кайма стала результатом частичного распада форстерита до тремолита и клиногумита на регрессивном этапе метаморфизма в условиях поступления в систему обогащенного F водного флюида. Этот процесс может быть описан следующей реакцией:

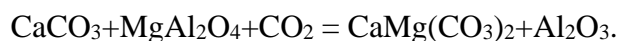


В кальцит-доломитовых мраморах также часто можно встретить каймы нарастания корунда 2 типа на зерна шпинели. (рис.54). При этом в зоне контакта зафиксировано присутствие такого редкого минерала, как магнезиохёгбомит, образующегося в результате распада шпинели в присутствии корунда, рутила и водного флюида также на регрессивном этапе метаморфизма по схеме:



(Giere, 1986; Rammlmar et al., 1988; Petersen et al., 1989; Sengupta et al., 2004).

Зачастую вокруг областей нарастания корунда на кристаллы шпинели присутствует доломитовая кайма. Возникновение доломитовой каймы может быть вызвано следующей реакцией, в ходе которой материал для образования доломита высвобождается в процессе перекристаллизации шпинели:



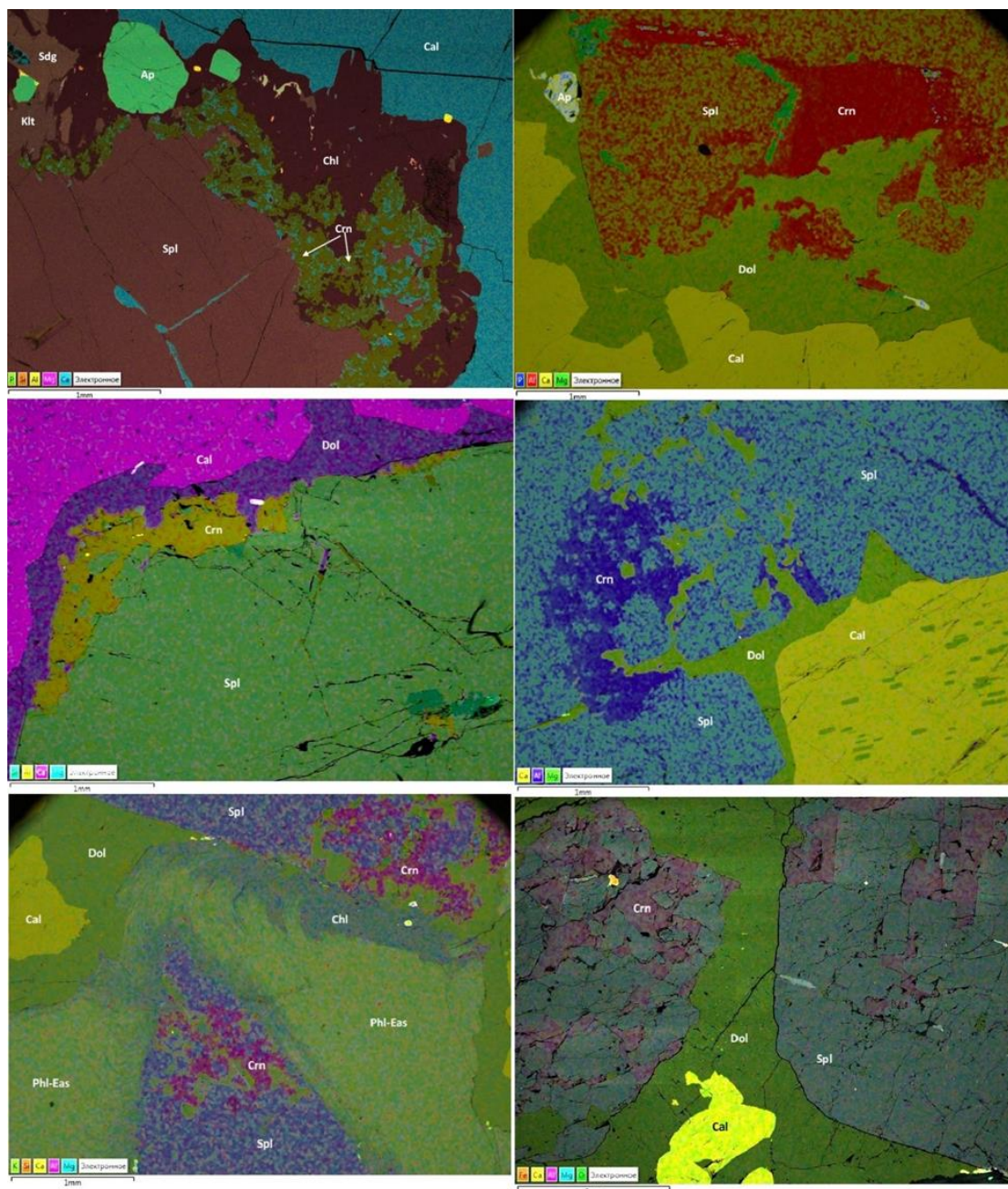
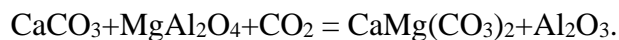


Рисунок 54 – Карта распределения химических элементов: Каймы замещения корундом (Crn) кристаллов шпинели (Spl) в кальцит-доломитовых мраморах (обр. РН-07-03): Ap – апатит, Sdg – саданагаит, Klt – клинтонаит, Chl – хлорит, Cal – кальцит, Phl-Eas – флогопит-истонит.

Отмеченные различия в минеральном составе разных типов мраморов находят отражение и в химическом составе слагающих их минералов. Так, практически все минералы *кальцитовых* мраморов обогащены Fe: корунд 1 типа содержит в среднем 1500 г/т против 250 г/т в корундах 2 типа; шпинель представлена герцинитом и плеонастом с уровнями концентрации 20-40 мас.%, а амфиболы – железистыми саданагаитами. То же касается и слюд: как флогопиты так и мусковиты в кальцитовых мраморах обогащены

железом: 7,5 и 0,45 % соответственно относительно флогопитов и мусковитов из кальцит-доломитовых мраморов (0,5 и 0,32 % соответственно).

Присутствие шпинели в виде включений в зернах корунда как 1, так и 2 типа позволяет предполагать, что корунд формировался за счет распада шпинели по схеме:



Однако, различный минеральный и химический состав выделенных типов мраморов свидетельствует в пользу того, что этот процесс был реализован на месторождении дважды: предположительно корунд 2 типа формировался за счет замещения благородной шпинели с возрастом 83-90 млн. лет (Garnier et al., 2006), тогда как корунд 1 типа – за счет замещения железистой шпинели (герцинита-плеонаста) в конце кайнозоя, поскольку возраст корунда оценивается в 6-10 млн. лет (Garnier et al., 2006).

Изучение состава газовой-жидких включений в шпинели также подтверждает высказанную гипотезу: включения в корунде (Giuliani et al., 2015) имеют преимущественно углекислый состав с примесью H_2S , COS и S_8 . Среди кристаллических фаз были идентифицированы калиевый полевой шпат, диаспор, самородная сера, пирит и арсенопирит. В то же время полученные нами данные для ГЖВ в шпинели месторождения указывает на их преимущественно водный состав с примесью метана и карбонатных (арагонит и магнезит) минералов. Это также свидетельствует о существенно различных условиях образования корунда и шпинели и вмещающих их мраморов.

Между тем, оценка интенсивных параметров формирования мраморов месторождения Хунза с помощью кальцит-доломитового и амфибол-плаггиоклазового термометров показали их близость для двух выделенных типов мраморов. Установлено, что температуры их кристаллизации находятся в интервале 330-710 °С для кальцитовых и 370-850 °С для кальцит-доломитовых, что в целом совпадает с оценками, полученными ранее другими исследователями - 600-700 °С (Okrush et al., 1976). Более низкие диапазоны температур, полученные по кальцит-доломитовому термометру (330-620 °С) для минералов в основной ткани мраморов могут быть связаны с низкотемпературным перераспределением Са и Mg между карбонатными минералами, что подтверждается присутствием симплектитов доломита в кальците. В то же время включения в каймах замещения корундом шпинели дают наиболее высокие температуры, порядка 750-850 °С и близки (и даже превышают) оценки, полученным по амфибол-плаггиоклазовому термометру. Это хорошо согласуется с петрографическими наблюдениями о замещении

корундом шпинели, которое может быть реализовано лишь в интервале $P=6-2,5$ кбар и $T=750-600^{\circ}\text{C}$ (Fallic et al., 2019).

Как уже было сказано выше, амфиболы в кальцитовом мраморе в ассоциации с корундом I типа и в кальцит-доломитовом мраморе с корундом II типа представлены саданагаитом, а в кальцит-доломитовом мраморе в ассоциации с синей и розовой шпинелью – тремолит-паргаситом. Схожая закономерность была зафиксирована нами ранее для амфиболов месторождения Лук Йен во Вьетаме (Климачева М., 2020) и может быть использована в качестве поискового признака для обнаружения рубинов и благородной шпинели. Поисковым признаком является отношение Al/Mg (ат.%), что видно из диаграммы на (рис.55): отношения Al/Mg варьируют от 0 до 0,64 в амфиболах из шпинель-содержащего кальцит-доломитового мрамора и от 0,85 до 3,25 в амфиболах из корунд-содержащего кальцит-доломитового и кальцитового мраморов.

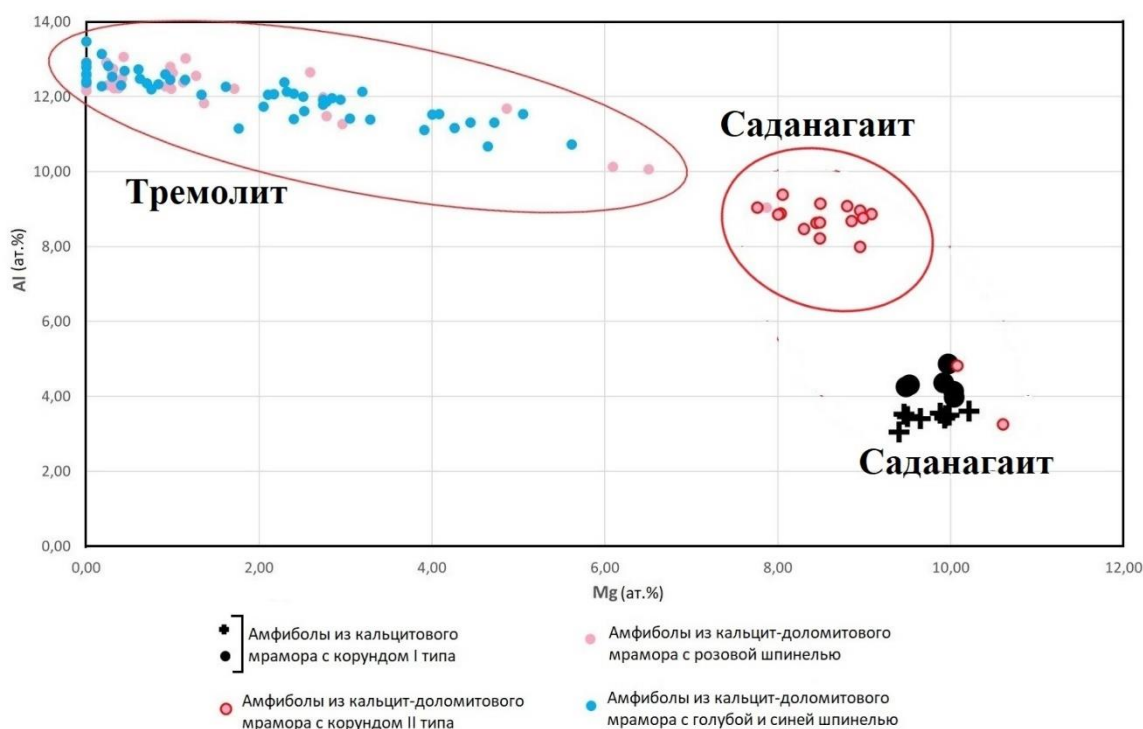


Рисунок 55 – Группы амфиболов по соотношению $\text{Al(ат. \%)/Mg(ат. \%)}$: положение точек амфиболов из двух типов мрамора на координатной плоскости в осях Al(ат. \%) и Mg(ат. \%)

Таким образом, определив отношение Al к Mg в кристалле амфибола из мрамора месторождения Хунза, можно с высокой вероятностью утверждать, какой минерал следует искать в конкретном участке выхода горных пород: шпинель или корунд. Если отношение не превысило значение 0,64 – следует искать кристаллы благородной шпинели. Если

отношение попало в диапазон от 0,85 до 3,25 – на данном участке следует искать кристаллы рубина.

Заключение

В ходе проведенного исследования установлено, что в составе мраморов месторождения Хунза присутствуют 76 минералов, из которых 62 были установлены впервые для данного месторождения.

По соотношению кальцита и доломита выделяется три типа мрамора: кальцитовый, кальцит-доломитовый и доломит-кальцитовый, которые отличаются по своим структурно-текстурным особенностям и набору второстепенных и акцессорных минералов.

Шпинель в мраморах представлена тремя типами. В кальцитовом мраморе – это герцинит черного цвета с высокими содержаниями железа и микровключения шпинели, обогащенной Zn, в зернах корунда. В кальцит-доломитовом мраморе – это розовая (с низкими содержаниями литофильных элементов, Fe, Ti, Zn и Co, повышенным содержанием Cr) и синяя шпинель (с высокими содержаниями Fe и Co).

Корунд в мраморах представлен двумя типами, которые отличаются по типу вмещающего мрамора, цвету кристаллов и химическому составу. Первый тип – это корунд из кальцитового мрамора – имеет лиловый оттенок и характеризуется повышенным содержанием железа. Второй тип – это корунд из кальцит-доломитового мрамора – характеризуется повышенным содержанием Cr, Ti, V и более интенсивной рубиновой окраской. Корунды второго типа часто образуют каймы по кристаллам шпинели.

Реакционные взаимоотношения корунда и шпинели указывают на то, что оба типа корунда были образованы за счет замещения шпинели на двух различных этапах метаморфизма в разных типах мраморов.

Кальцит-доломитовый и амфибол-плагиоклазовый термометры указывают, что температуры метаморфизма, в процессе которого были образованы рассматриваемые мраморы, достигали 700-800 °С.

Установлено, что содержание Mg и Al в амфиболах можно использовать, как поисковый признак для предсказания нахождения ювелирных шпинели и корунда на конкретном участке обнажения.

Составы газово-жидких включений в кристаллах шпинели и корунда месторождения принципиально отличаются по составу, что указывает их образование на разных этапах метаморфизма.

Благодарности

Выражаю благодарность Павлу Борисовичу Соколову (ООО «СОКОЛОВ») за предоставленные для работы материалы, всестороннюю поддержку и помощь в освоении методик обработки и документирования каменного материала, а также за бесценный опыт, полученный в экспедиции на Южном Урале с целью изучения карьеров корунд- и шпинельсодержащего мрамора.

Также хочу выразить глубокую признательность своему научному руководителю Зайцеву А.Н. за чуткое наставничество и ценные советы при планировании и интерпретации результатов исследования.

Благодарю Кукса К.А., сотрудника кафедры геоморфологии СПбГУ за постоянную помощь, терпение, внимание и интерес к работе.

Выражаю благодарность сотруднику каф. Кристаллографии ИНоЗ СПбГУ Т.Ф. Семеновой за помощь в классификации слюд месторождения, сотрудникам ИГГД РАН Д.В. Доливо-Добровольскому за помощь в классификации амфиболов месторождения. А также Е.В. Толмачевой и Н.И. Пономаревой за консультации по вопросам изучения ГЖВ, сотрудникам РЦ Геомодель СПбГУ Власенко Н.С. и Бочарову В.Н. за помощь в проведении микрорентгеноспектрального анализа и идентификации минеральных фаз методом рамановской спектроскопии, В.А. Хвостикову (Институт Проблем Технологий Микроэлектроники и Особочистых Материалов РАН, Черногловка) за проведение LA-ICP-MS анализа минералов.

Аналитические работы были выполнены на оборудовании Научного парка СПбГУ в ресурсных центрах «Геомодель», «Оптические и лазерные методы исследования вещества». Выражаю благодарность за предоставление доступа к оборудованию и помощь в исследовании.

Список литературы

1. Брэгг, У. Кристаллическая структура минералов / У. Брэгг, Г. Кларингбулл. – М., Мир. 1967. – 390 с.
2. Климачева М.Е. (2020) Амфиболы в мраморах месторождения рубинов и благородной шпинели Лук Йен, северный Вьетнам, Санкт-Петербургский Государственный Университет.
3. Маракушев А.А., Бобров А.В., Перцев Н.Н., Феногенов А.Н. Основы кристаллооптики и породообразующие минералы – М: Научный Мир, 2000. – 316 с.
4. Annovitz L. M., Essene E. J. Phase equilibria in the system $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3\text{--FeCO}_3$ // J. Petrol. 1987. V. 28 (2). P. 389–414
5. Debon, F., Afzali, H., Le Fort, P., Sonet, J., and Zimmermann, J.L. 1987. Plutonic rocks and associations in Afghanistan. Typology, age and geodynamic setting. Mémoires des Sciences de la Terre, Nancy, 49, pp. 1–132.
6. Fallick A.E., Giuliani G, Thomas R., Boyce A J., Pham Van Long, Pardieu V. Remarkably uniform oxygen isotope systematics for co-existing pairs of gem-spinel and calcite in marble, with special reference to Vietnamese deposits. Comptes Rendus Geoscience. Volume 351, Issue 1, 2019, Pages 27-36.
7. Gansser, A. (1964). Geology of the Himalayas. Chichester: John Wiley & Sons.
8. Garnier V., Maluski H., Giuliani G., Ohnenstetter D., Swartz D (2006): Ar-Ar and U-Pb ages of marble-hosted ruby deposits from central and southeast Asia/ Canada J. Earth Sci. 43: 509–532 (2006)
9. Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A.E., Groat L., Fagan A.J. (2014) – MAC 44, pages 29-112, Gem Corundum, Chapter 2: The geology and Genesis of Gem Corundum deposits.
10. Gottard G., Smith D., 1999. Preiserwerkite and Na-(Mg, Fe)-margarite in eclogites. Contrib Mineral Petrol. Volume 136, pages 20–32.
11. Green, O.R., Searle, M.P., Corfield, R.I. & Corfield, R.M. (2008). Cretaceous-Tertiary carbonate platform evolution and the age of the India-Asia collision along the Ladakh Himalaya (Northwest India). Journal of Geology, 116, 331–353.
12. Hawthorne F., Oberti R., Harlow G.E., Maresch W., Martin R., Schumacher J., Welch M. (2012): Nomenclature of the amphibole supergroup. American Mineralogist, vol. 97, 2031-2048
13. Hildebrand, P.R., Noble, S.R., Searle, M.P., Waters, D.J., and Parrish, R.R. 2001. Old origin for an active mountain range: Geology

- and geochronology of the eastern Hindu Kush, Pakistan. *GSA Bulletin*, 113: 625–639.
14. Keusen H., Peters Tj. (1980): Preiswerkite, an Al-rich trioctahedral sodium mica from the Geisspfad ultramafic complex (Penninic Alps). *American Mineralogist*, Vol. 65, 1134-1137
 15. Okrusch M., Bunch T., Bank H. (1976): Paragenesis of a Corundum-Bearing Marble at Hunza (Kashmir). *Mineralium Deposita (Berl.)* 11, 278-297.
 16. Pécher A., Giuliani G., Garnier V., Maluski H., Kausar A.B., Malik R.H., Muntaz H.R. Geology, geochemistry and Ar – Ar geochronology of the Nangimali ruby deposit Nanga Parbat Himalaya (Azad Kashmir, Pakistan)// *J. Asian Earth Sciences*. 2002. V. 21. P. 262 – 282.
 17. Schollenbruch K., Blauwet D., Malsy A-K., Bosshard V.(2021): Cobalt-Blue Spinel from Northern Pakistan. *The Journal of Gemmology*, Vol. 37, №7, 726-736.
 18. Searle, M.P., Cottle, J.M., Streule, M.J. & Waters, D.J. (2010). Crustal melt granites and migmatites along the Himalaya: melt source, segregation, transport and granite emplacement mechanisms. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 100, 219–233.
 19. Searle M.P., (2017): *Geological Origin and Evolution of the Himalayas*, Wageningen Universiteit, The Netherlands
 20. Searle, M.P., Waters D., Randall Richardson Parrish (2008). Anatomy, Age and Evolution of the Baltoro granite batholith, Pakistani Karakoram. *Himalayan Journal of Sciences*.
 21. Simonet, C., Fritsch, E. & Lasnier, B. (2008): A classification of gem corundum deposits aimed towards gem exploration. *Ore Geol. Rev.* 34, 127–133.
 22. Thow, A. 2004. Tectonic, metamorphic and magmatic evolution of the central Karakoram crust, northern Pakistan. DPhil thesis, University of Oxford.
 23. Wang R., XU S., XU S., 2000. First occurrence of preiswerkite in the Dabie UHP metamorphic belt. *Chinese Science Bulletin*, Volume 45, № 8.
 24. Whitney, Evans, 2010. *American Mineralogist*, Volume 95, pages 185–187, 2010
- Abbreviations for names of rock-forming minerals