

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БЛАГОРОДНЫХ КОРУНДОВ ЛИПОВСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

© 2014 г. А. В. Томилина, М. Н. Сивков, Д. А. Замятин

ВВЕДЕНИЕ

Липовский участок с начала 90-х гг. XX в. известен как место находки одного из самых дорогих цветных камней – рубина [3]. С этого времени работа по изучению проявления велась спорадически. Сейчас интерес к исследованию рубиноносных мраморов вновь повысился не только за рубежом, но и в нашей стране во многом благодаря появлению и доступности новых методов исследования. Ряд вопросов, касающихся генезиса рубина в мраморе, до сих пор остается не изученным, чем и обусловлена актуальность настоящего исследования. Одним из дискуссионных является вопрос об источниках вещества для образования ювелирного корунда. Исследование химического состава корундов и сопутствующих минералов лежит в основе решения этой задачи и является неотъемлемой частью изучения условий образования рубинов и сапфиров в мраморе. Кроме того, по мнению некоторых исследователей [6, 8], изучение особенностей химического состава корундов разных месторождений может помочь в идентификации источника происхождения камня и быть полезным для геммологов.

Липовское проявление находится в 18 км к северо-западу от г. Реж Свердловской области и совпадает с месторождением силикатных никелевых руд, которое обрабатывалось несколькими карьерами в течение почти 30 лет. Месторождение расположено в зоне сочленения Мурзинского и Адуйского гранитогнейсовых массивов. Обрамление этих массивов в значительной степени представлено мощной (более 1 км) зоной мегамеланжа, состоящего из серпентинитов, мраморов, амфиболовых гнейсов, амфиболитов, гранитоидов и гидротермально-метасоматических образований [1–3]. Рубиновая минерализация приурочена исключительно к мраморам, которые образуют крупные линзы и блоки от первых десятков до нескольких сот метров шириной. Благородные корунды обнаружены в бортах карьера № 4 до его затопления и в бортах карьера № 8. Минерализация приурочена к трещинам кливажа течения в мраморе, в ассоциации с рубином находятся слюды (мусковит, в том числе его разновидность фуксит, флогопит, маргарит), хлорит, диопсид, турмалин, титанит, графит, пирит, пирротин [5].

МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ

Образцы для изучения отбирались из шлиховых проб, взятых из карстовых отложений или со склонового делювия в бортах карьеров. Окраска изученных корундов варьирует от бесцветной до насыщенной малиново-красной. Размер зерен от 1 до 5 мм. Химический состав корундов определялся методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) на приборе Cameca SX 100 (ЦКП “Геоаналитик”, Институт геологии и геохимии УрО РАН). Для анализа корундов использовались два набора калибровок и условий измерения. Первый подход использовался для анализа большой партии образцов, содержание Ga, Ti, V, Cr, Fe, Al определено с пределами обнаружения 654, 289, 497, 481, 852, 310 г/т соответственно, при этом время измерения пика и фона составляли 20 и 10 с. Во втором подходе измерение пика и фона примесных элементов выполнено за 240 и 120 с, что позволило снизить пределы обнаружения для Ga, Ti, V, Cr, Fe до 63, 38, 41, 31, 43 г/т соответственно. Для измерения примесных элементов выбрана ускоряющее напряжение 15 кВ и 120 нА, диаметр пучка электронов 50 нм. Калибровка элементов выполнена по сертифицированным стандартам GaP, TiO₂, V, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃. В работе [7] использовались те же стандарты и пределы обнаружения получены с близкими значениями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все изученные образцы корунда по цветовым характеристикам можно разделить на пять групп: 1) красно-малиновые и малиновые (9 образцов), 2) насыщенные розовые (4 образца), 3) светло-розовые (7 зерен), 4) бледно-розовые (10 зерен), 5) бесцветные и бесцветные с легким розоватым оттенком (5 образцов). Результаты анализов корундов в первом подходе представлены в табл. 1. Корунды красно-малиновой и малиновой окраски содержат от 0.33 до 0.83 мас. % Cr₂O₃, при этом другие элементы-примеси содержатся в незначительном количестве и находятся на уровне пределов обнаружения. Образцы корунда насыщенной розовой окраски содержат 0.12–0.43 мас. % Cr₂O₃, кроме того, в некоторых из них отмечается содержание TiO₂ до 0.21 мас. % и FeO до 0.16 мас. %.

Таблица 1. Результаты микронзондового анализа корундов Липовского участка (мас. %)

Номер образца	Ga ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Сумма	Окраска образца
III-1-2	0.04	0.01	0.02	0.59	0.01	98.93	99.60	Малиново-красная
III-1-3	0.01	0.02	0.04	0.33	0.02	98.99	99.41	—"
1_I-1	-	0.02	0	0.83	0.1	98.53	99.47	Красно-малиновая
2_II-1	-	0	0.02	0.59	0	99.06	99.69	Малиново-красная
2_I-2	-	0	0.02	0.67	0	98.65	99.34	Малиновая
2_III-3	-	0	0.01	0.67	0	99.16	99.84	—"
2_IV-2	-	0.03	0	0.41	0.01	98.78	99.23	—"
2_V-3	-	0.02	0	0.65	0	98.82	99.5	—"
2_IV-1	-	0.01	0.01	0.39	0.01	99.08	99.5	—"
IV-20	0.05	0.04	0.03	0.12	0.01	99.38	99.63	Насыщенная розовая
1_I-3	-	0.21	0.02	0.29	0.16	98.54	99.22	То же
1_I-6	-	0.07	0.01	0.47	0.11	98.82	99.48	—"
III-7-1	0.00	0.02	0.00	0.43	0.05	99.27	99.78	—"
III-4-2	0.03	0.03	0.02	0.22	0.01	99.51	99.82	Розовая
III-6-2	0.03	0.01	0.01	0.17	0.08	98.85	99.14	—"
IV-5-2	0.03	0.02	0.02	0.37	0.03	98.96	99.43	—"
IV-22	0.03	0.00	0.02	0.08	0.01	99.08	99.22	—"
2_I-1	-	0	0.04	0.42	0.08	98.61	99.15	—"
2_I-3	-	0.01	0	0.28	0.06	98.91	99.27	—"
2_I-2	-	0.02	0	0.3	0.03	99.47	99.84	—"
IV-9-1	0.01	0.01	0.02	0.16	0.03	99.01	99.23	Светло-розовая
IV-10-1	0.02	0.14	0.04	0.21	0.01	98.93	99.36	—"
IV-12-1	0.03	0.05	0.01	0.23	0.02	99.09	99.44	—"
IV-17-1	0.05	0.01	0.02	0.13	0.01	98.82	99.03	—"
IV-26	0.04	0.03	0.01	0.04	0.02	99.07	99.22	—"
1_II-3	-	0.02	0.03	0.28	0.04	99.07	99.46	—"
2_III-1	-	0.02	0.06	3.27	0.06	95.98	99.41	—"
2_III-3	-	0	0.02	2.95	0.01	96.54	99.53	—"
2_III-4	-	0	0.02	2.18	0	97.53	99.73	—"
III-2-3	0.04	0.24	0.00	0.03	0.16	98.98	99.45	Бледно-розовая
III-3-4	0.03	0.05	0.02	0.10	0.09	99.82	100.11	—"
IV-2-1	0.05	0.26	0.03	0.07	0.01	99.31	99.74	—"
IV-4-1	0.03	0.10	0.01	0.05	0.01	99.74	99.94	—"
IV-6-1	0.02	0.03	0.00	0.21	0.02	98.95	99.21	—"
IV-13-1	0.03	0.01	0.02	0.17	0.01	98.93	99.17	—"
IV-24	0.03	0.02	0.03	0.07	0.01	99.60	99.74	—"
1_IV-1	-	0	0	0.09	0.1	99.75	99.94	—"
1_V-4	-	0.06	0	0.13	0.07	100.06	100.32	—"
2_V-1	-	0.01	0.01	0.24	0.07	99.3	99.64	—"
IV-8-1	0.03	0.22	0.05	0.03	0.02	99.28	99.62	Почти не окрашен
IV-8-2	0.03	0.04	0.02	0.11	0.02	99.15	99.37	То же
III-8-1	0.02	0.06	0.03	0.01	0.13	98.95	99.19	Бесцветная
III-8-2	0.00	0.04	0.00	0.00	0.12	98.98	99.14	—"
2_VI-2	-	0.14	0.03	0.07	0.82	98.18	99.26	—"

Примечание. Курсивом выделены значения ниже пределов обнаружения.

В корундах розового цвета присутствует от 0.08 до 0.42 мас. % Cr₂O₃, содержание FeO до 0.08 мас. %. В светло-розовых зернах обычно отмечается от 0.04 до 0.28 мас. % Cr₂O₃, однако в образце 2_III-3 светло-розовой окраски его количество достигает 3.27 мас. % (от 2.18 до 3.27 мас. % в разных участках). Такое высокое содержание хрома в светло-розовом корунде позволяет предполагать, что интенсивность окраски определяется не только содержанием хрома. В бледно-розовых корундах Cr₂O₃ находится в пределах от 0.03 до 0.21 мас. %, в не-

которых из них содержание TiO₂ увеличивается до 0.26 мас. %, а FeO – до 0.16 мас. % В бесцветных образцах или образцах со слабым розовым оттенком содержание Cr₂O₃ близко к нулю, максимальное – 0.11 мас. %, при этом повышается содержание TiO₂ и FeO – до 0.22 и 0.82 мас. % соответственно. Содержание V₂O₃ и Ga₂O₃ находится на уровне пределов обнаружения элементов.

Таким образом, на насыщенность окраски корундов Липовского проявления, несомненно, влияет содержание хрома: чем его больше, тем ярче окрас-

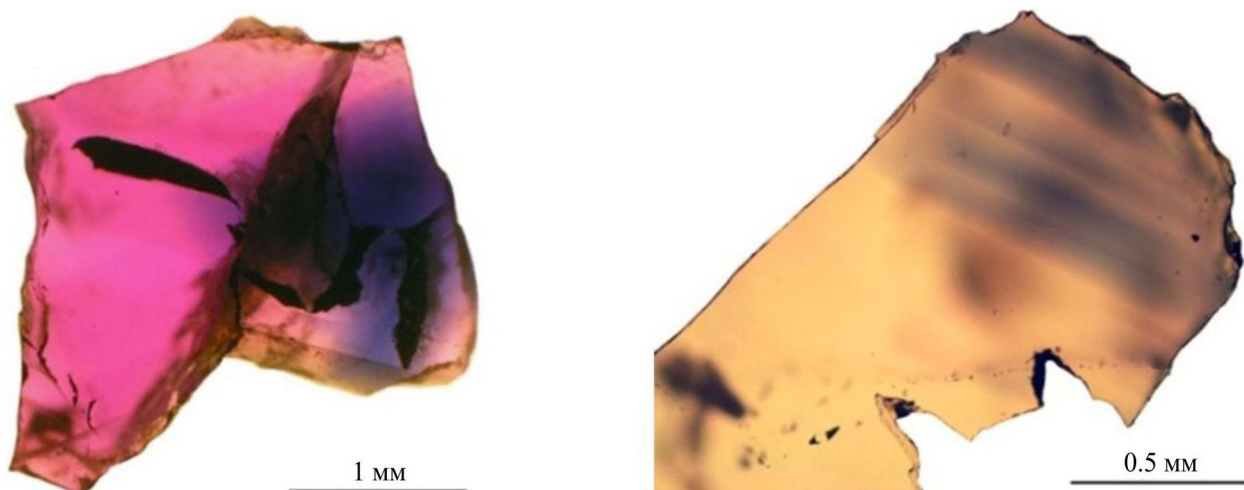


Рис. 1. Цветовая зональность в корундах Липовского проявления.

ка. Однако есть исключения, особенно в образцах, окрашенных менее интенсивно (светло-розовых и бледно-розовых). Так, образец 2_V-1 при содержании Cr_2O_3 0.24% имеет бледно-розовую окраску, а образец IV-20 при содержании Cr_2O_3 0.12 мас. % имеет насыщенную розовую окраску. Примеси титана и железа в значимом количестве присутствуют в слабоокрашенных образцах с низким содержанием хрома, таким образом, можно предположить, что изоморфизм в корундах ограничен.

Интересной особенностью благородных корундов Липовского проявления является наличие синих зон как в яркоокрашенных камнях, так и в слабоокрашенных и бесцветных зернах (рис. 1). Эти синие участки располагаются закономерно по зонам роста, хотя часто на первый взгляд кажутся неориентированными. По литературным данным, причиной синей окраски корундов могут быть хромофорные центры $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ [4] или механические примеси мелких частиц диаспора [9].

Чтобы установить, связана ли зональность корундов с изоморфными примесями Ti и Fe, необходимо было провести более точные измерения в разных участках зональных образцов и сопоставить их. Для решения этой задачи использовалось большее время измерения характеристических линий – второй подход ЭЗМА. Результаты приведены в табл. 2 и вынесены на тройную диаграмму по распределению Cr, Ti, Fe в разных зонах корундов (рис. 2). На диаграмме видно, что от содержания Ti и Fe, а также Cr окраска синих зон не зависит. Содержание V также изменяется закономерно в разных участках зональных корундов (см. табл. 2). При этом содержание всех элементов-хромофоров в разных зонах зерна нередко варьирует, что свидетельствует об изменении состава флюидов во время роста кристаллов, однако эти изменения, по всей видимости, не ока-

зывали существенного влияния на окраску камней. Таким образом, связь зональности корундов Липовского проявления с изоморфными примесями элементов-хромофоров не установлена. Вероятно, она связана с примесями диаспора, как это предполагается для рубинов Бирмы [9].

В настоящее время нередко появляются работы об изучении распределения примесей в рубинах и сапфирах из разных месторождений [7]. Некоторые авторы [6, 8] полагают, что, изучив геохимию благородных корундов, можно определить

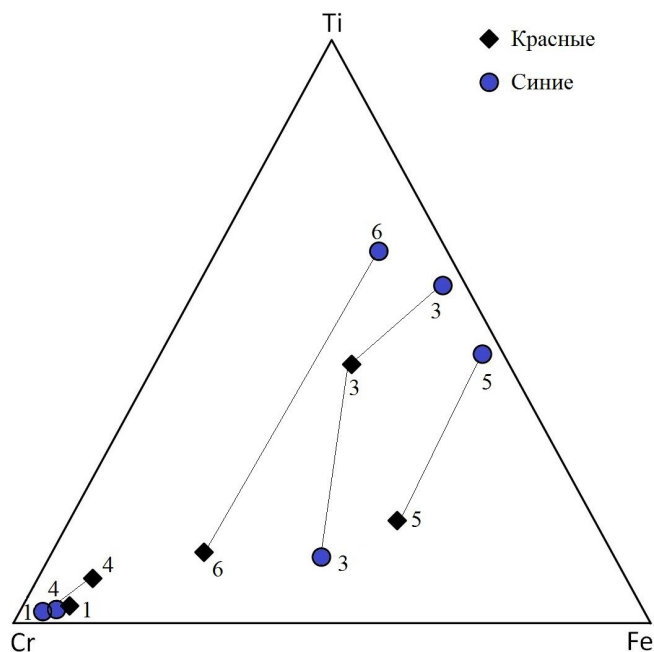


Рис. 2. Диаграмма распределения элементов-хромофоров в зональных корундах Липовского проявления.

Таблица 2. Состав зональных корундов (г/т)

Элемент	Малиновая/ розовая /бес- цветная зона	Синяя зона	Предел обнаружения	Номер образ- ца
Ti	74	85	33	1
	968	153	38	3
	He опр.	1420	37	3
	114	38	38	4
	150	729	36	5
	366	1659	37	6
Cr	2264	4053	27	1
	544	624	30	3
	He опр.	94	30	3
	1251	1529	30	4
	266	55	29	5
	1938	285	30	6
Fe	189	162	38	1
	681	580	43	3
	He опр.	951	43	3
	131	95	42	4
	442	804	41	5
	726	671	43	6
V	99	86	37	1
	116	58	41	3
	He опр.	156	41	3
	154	120	41	4
	68	134	40	5
	137	154	41	6
Ga	13	50	48	1
	36	47	62	3
	He опр.	57	62	3
	32	36	62	4
	89	59	61	5
	47	37	62	6

Примечание. Основной цвет корунда: 1 – малиново-красный, 3 – бледно-розовый, 4 – розовый, 5 – бесцветный с желтоватым оттенком, 6 – розовый. He опр. – не определялось.

тип месторождения или даже конкретное месторождение, с которого были отобраны камни. Авторы упомянутых статей изучали состав рубинов и сапфиров с разных месторождений и сопоставили данные методов ICP-MS и ЭЗМА. Для сравнения содержания элементов-примесей благородных корундов Липовского проявления с таковым других месторождений применен второй подход ЭЗМА (табл. 3). Кроме корундов Липовского проявления этим методом были изучены камни с других уральских проявлений (Нижняя Алабашка, Кучино) и с Юго-Западного Памира.

Результаты анализов представлены в виде диаграмм распределения химических элементов в корундах с разных месторождений и проявлений Бирмы [7, 10] (рис. 3–5). Как видно из табл. 3 и рис. 3–5, полученные результаты по содержанию изоморфных примесей в благородных корундах уральских проявлений и Юго-Западного Памира в целом сопоставимы с результатами исследования рубинов Бирманских месторождений

Таблица 3. Результаты микронзондового анализа благородных корундов уральских проявлений и Юго-Западного Памира (г/т)

Cr	Ti	Fe	V	Ga	Образец	Мест-е
1162	200	71	92	H/o	sh-M-1-1	Памир
1173	237	65	81	H/o	sh-M-1-1+	–"
1800	98	62	54	H/o	sh-M-1-2	–"
1998	137	50	81	H/o	sh-M-1-3	–"
1346	154	65	79	H/o	sh-M-2-1	–"
947	107	66	80	H/o	sh-M-2-2	–"
2207	H/o	253	142	108	sh-M-3-1	–"
2249	43	76	163	69	sh-M-3-2	–"
2298	H/o	81	168	93	sh-M-3-3	–"
9228	70	56	65	H/o	sh-M-4-1	Кучино
8019	70	52	90	H/o	sh-M-4-2	–"
2629	325	67	265	H/o	sh-M-5-1	–"
2478	281	76	204	H/o	sh-M-5-2	–"
11193	94	95	H/o	H/o	sh-M-6-1	–"
12851	81	H/o	H/o	H/o	sh-M-6-2	–"
124	785	125	127	267	sh-M-7-1	–"
144	216	122	57	309	sh-M-7-2	–"
4163	40	H/o	118	H/o	sh-M-8-2	Алабашка
5232	H/o	H/o	94	98	sh-M-9-1	–"
2663	72	H/o	60	82	sh-M-9-2	–"
10427	H/o	238	53	H/o	sh-M-10-1	–"
11815	H/o	244	H/o	69	sh-M-10-2	–"
6659	183	H/o	57	102	sh-M-11-1	–"
8621	38	H/o	63	84	sh-M-11-2	–"
4053	85	180	86	50	III-1-2+	Липовка
2264	74	210	99	H/o	III-1-3	–"
94	1421	1055	156	H/o	III-3-2	–"
624	153	644	58	H/o	III-3-3	–"
544	968	756	116	H/o	III-3-4	–"
1251	115	145	154	H/o	III-4-3	–"
55	729	893	134	H/o	III-5-1	–"
285	1660	745	154	H/o	III-6-1	–"
1938	366	806	137	H/o	III-6-2	–"
812	1634	133	307	H/o	IV-5-1	–"
2793	42	96	170	H/o	IV-5-2	–"
1930	739	H/o	323	74	IV-10-2	–"
2472	263	82	143	H/o	IV-12-1	–"
2931	206	78	245	H/o	IV-20-1	–"

Примечание. H/o – ниже пределов обнаружения.

и проявлений. Корунды Липовского проявления отличаются от корундов других уральских проявлений более широкими вариациями по содержанию Fe – от 78 до 1055 г/т; содержание Fe в корундах Н. Алабашки до 244 г/т, Кучино – до 125 г/т (см. рис. 3). Широкие вариации по содержанию железа характерны также для рубинов многих месторождений Бирмы (см. рис. 3). Содержание Ti, как и Fe, может сильно изменяться в пределах одного месторождения/проявления (Липовское – от 42 до 1660, Кучино – от 40 до 785, Монг-Шу – примерно от 250 до 1600, Кадок Тат – примерно от 15 до 200 г/т и др.) (см. рис. 4). Содержание V варьирует меньше, большинство результатов анализов корундов уральских прояв-

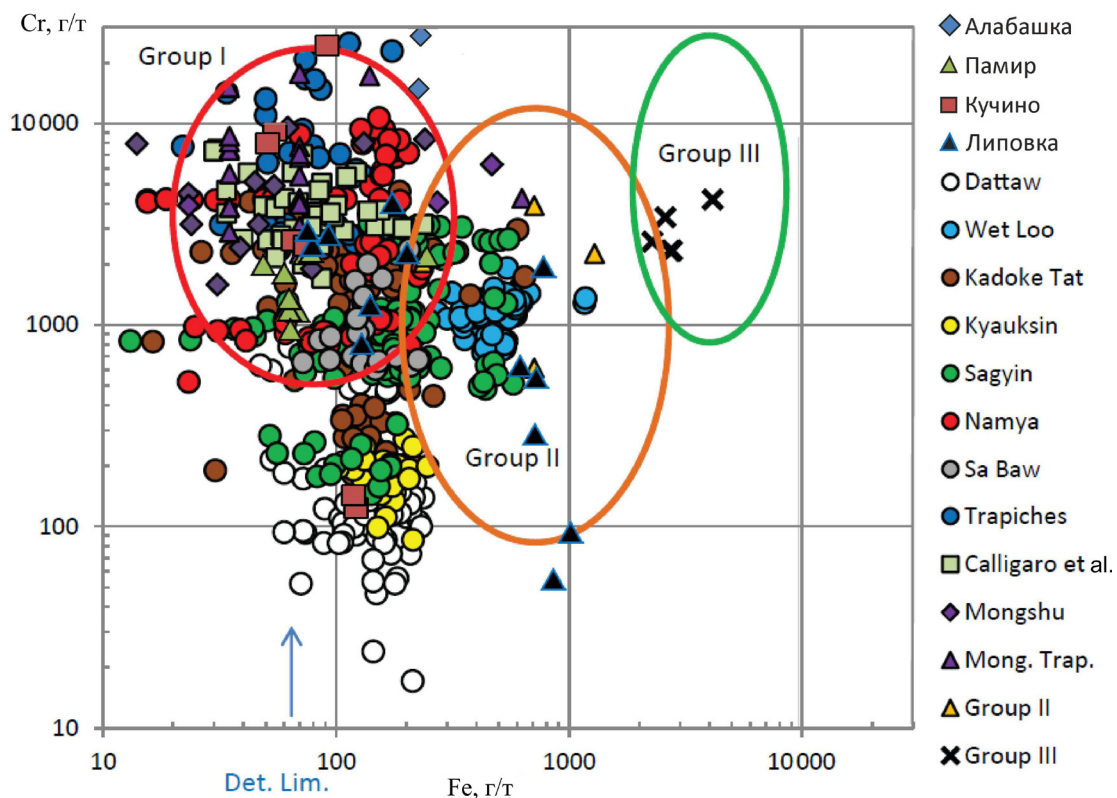


Рис. 3. Диаграмма распределения Cr/Fe в благородных корундах Бирмы [7], Урала и Памира.

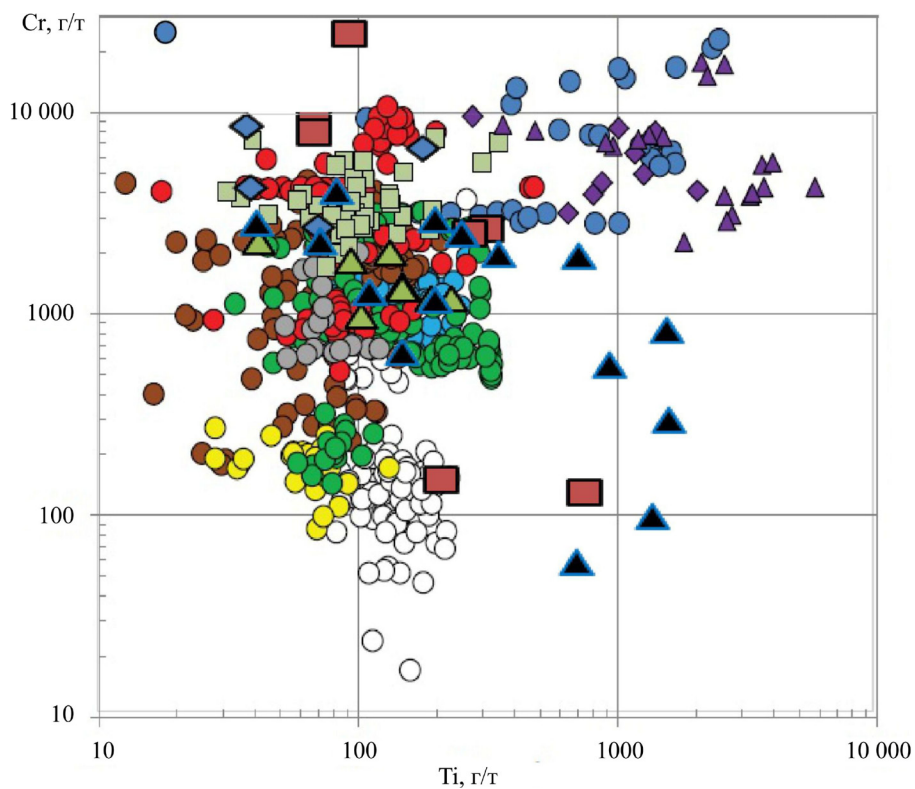


Рис. 4. Диаграмма распределения Cr/Ti в благородных корундах Бирмы [7], Урала и Памира. Обозначения – см. рис. 3.

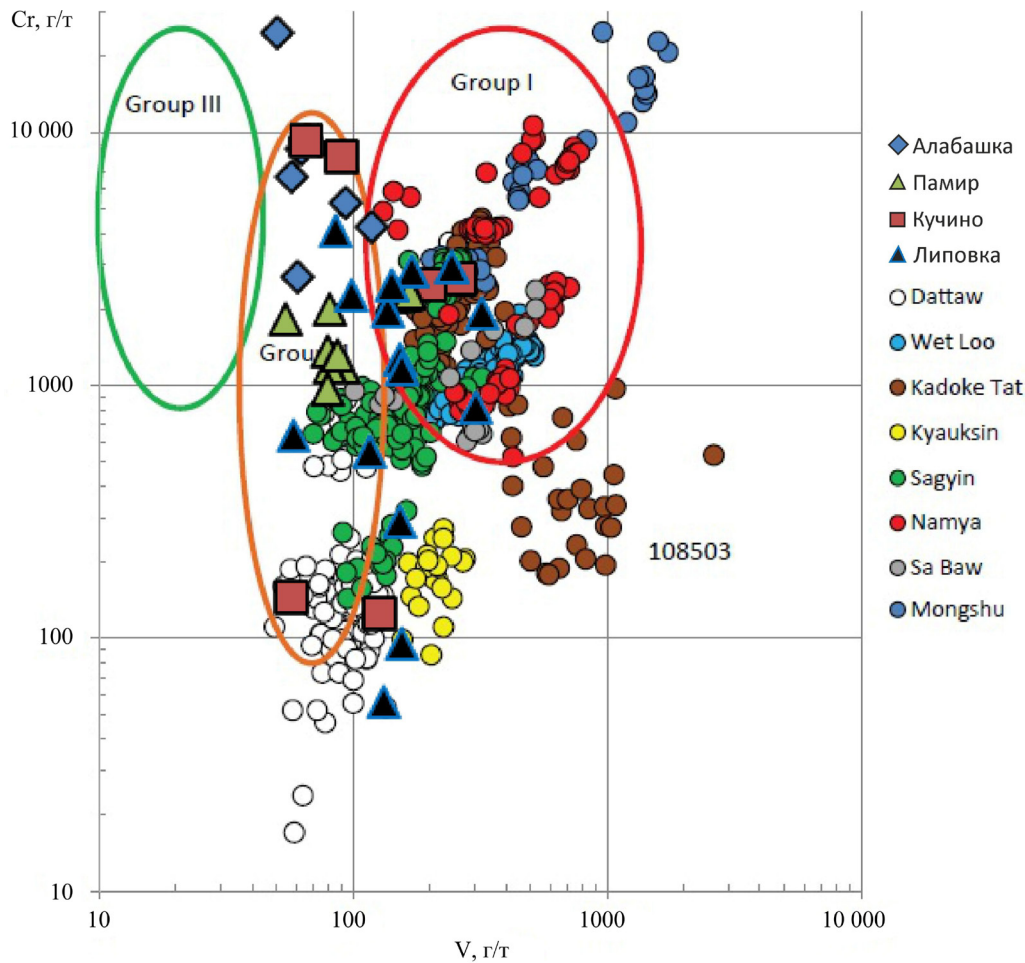


Рис. 5. Диаграмма распределения Cr/V в благородных корундах Бирмы [7], Урала и Памира.

лений и месторождений Бирмы попадает в интервал от 50 до 600 г/т (см. рис. 5). Содержание хрома также может варьировать в пределах одного объекта (Липовское, Кучино, Сэиджин, Кадок Тат и др.). Как видно на рис. 3–5, точки, показывающие содержание элементов-примесей в рубинах для некоторых проявлений/месторождений, располагаются компактно, для других достаточно разбросаны, однако в целом они перекрываются. Таким образом, различие камней из месторождений одного генетического типа по химическому составу не представляется возможным.

Т. Каллигаро с соавторами [6] по результатам изучения рубинов из Афганистана, Камбоджи, Индии, Кении, Мадагаскара, Бирмы, Шри-Ланки, Таиланда и Вьетнама пришли к выводу о том, что для рубинов из разных месторождений характерно разное содержание элементов-примесей. В своей работе на диаграммах Cr/Fe и они выделили три поля распределения химических элементов в корундах из разных месторождений (см. рис. 3, 5):

- группа I – от 0 до 200 г/т Fe: Бирма (Mogok), Вьетнам (Luc Yen);

- группа II – 200–1500 г/т Fe: Шри-Ланка (Ratnapura), Афганистан (Jagdalek), Кения (Tsavo), Вьетнам (Luc Yen);

- группа III – более 1500 г/т Fe: Индия (Jaipur and Mysore), Камбоджа (Pailin), Таиланд (Chantaburi), Мадагаскар, Вьетнам (Luc Yen).

На основании результатов исследования Т. Каллигаро с соавторами [6] можно сделать вывод о том, что вариации по химическому составу в рубинах из мраморов наиболее широкие, так как, по их данным, камни этого генетического типа попадают во все три группы в отличие от рубинов из базальтов или пегматитов. В работе Г. Харлоу [7] показано, что рубины и сапфиры из Бирмы не укладываются только в выделенное Т. Каллигаро с соавторами поле I, а их состав более изменчив. Результаты настоящего исследования рубинов и сапфиров Урала также показывают широкие вариации содержания в них элементов-примесей, значения выходят за пределы полей, выделенных Т. Каллигаро с соавторами. Результаты по химическому составу рубинов Бирмы и Урала не попадают в выделенную Т. Каллигаро с соавторами

группу III, где по большей части находятся составы корундов из базальтов и пегматитов.

ВЫВОДЫ

1. Насыщенность окраски красных и розовых камней усиливается с ростом содержания Cr_2O_3 , но есть отклонения от этой закономерности, что позволяет предполагать, что это не единственная зависимость.

2. Зависимость окраски синих зон в рубинах и розовых сапфирах Липовского проявления от содержания Cr, Ti, Fe, V не установлена. Предположительно она может быть связана с примесью диаспора.

3. Химический состав корундов Липовского и других проявлений Урала близок составу рубинов из месторождений Бирмы и Памира.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проекты № 12-П-5-2015 и ОФИ № 13-5-014-НДР, 14-5-НП-171).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ерохин Ю.В., Захаров А.В., Каверина В.П.* Самородные металлы (Au, Ag, Cu) из гранитных пегматитов Липовского жильного поля (Средний Урал) // Уральская минералогическая школа-2010: мат-лы Всерос. науч. конф. Екатеринбург: УГГУ, 2010. С. 58–60.
2. *Емлин Э.Ф., Вахрушева Н.В., Кайнов В.И.* Самоцветная полоса Урала: Режевской государственной природно-минералогический заказник. Путеводитель. Екатеринбург; Реж, 2002. 156 с.
3. *Кисин А.Ю.* Деформации мраморов и время образования рубин-сапфировой минерализации на Липовском проявлении (Средний Урал) // Уральская минералогическая школа-2005: мат-лы Всерос. науч. конф. Екатеринбург: УГГУ, 2005. С. 104–108.
4. *Платонов А.Н.* Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 196 с.
5. *Томилина А.В.* Особенности химического состава слюд рубиноносных мраморов Липовского проявления // Уральская минералогическая школа-2013: мат-алы Всерос. науч. конф. Екатеринбург: УГГУ, 2013. С. 165–170.
6. *Calligaro T., Poirot J.-P., Querre G.* Trace element fingerprinting of jewellery rubies by external beam PIXE // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1999. В 150. P. 628–634.
7. *Harlow G., Bender W.* A study of ruby (corundum) composition from the Mogok Belt, Myanmar: Searching for chemical fingerprints // Am. Mineralog. 2013. V. 98. P. 1120–1132.
8. *Paradieu V., Thirangoon K., Lomthong P. et al.* Sapphires Reportedly from Batakundi/Basil area. A preliminary examination and a comparison with rubies and pink sapphires from other deposits in Central Asia // GIA Laboratory, Bangkok. 2010.
9. *Peretti A., Schmetzer K., Bernhardt H. et al.* Rubies from Mong Hsu // Gems & Gemmology. 1995. № 31. GIA. Spring. P. 2–26.
10. *Smith C.* A contribution to understanding the infrared spectra of rubies from Mong Hsu, Myanmar // J. Gemm. 1995. V. 24, № 5. P. 321–335.