= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ =

# МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНОЙ ШПИНЕЛИ В МРАМОРАХ РАЙОНА ЛУК ЙЕН (СЕВЕРНЫЙ ВЬЕТНАМ): МИНЕРАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

© 2022 г. Почетный чл. В. Г. Кривовичев<sup>1,</sup> \*, К. А. Кукса<sup>1</sup>, д. чл. П. Б. Соколов<sup>2</sup>, О. Ю. Мараховская<sup>1</sup>, М. Е. Климачёва<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, С.-Петербург, 199034 Россия <sup>2</sup>ООО СОКОЛОВ, ул. Гатчинская, 11, лит. А, пом. 7Н, Санкт-Петербург, 197136 Россия \*e-mail: v.krivovichev@spbu.ru

> Поступила в редакцию 21.03.2022 г. После доработки 05.04.2022 г. Принята к публикации 07.04.2022 г.

Проведен сравнительный анализ распределения минеральных видов по различным системам в эвапоритах (Индерское месторождение, Казахстан) и в мраморах месторождений Лук Йен (Северный Вьетнам), а также сравнение этих объектов по характеру распределения видообразующих элементов. Полученные данные показывают, что по набору видообразующих элементов (O, H, Si, Ca, S, Al, Na, Mg, K, C, F, Cl, B) оба объекта практически идентичны и различаются главным образом обогащенностью минеральных фаз мраморов Лук Йен такими элементами как Al, Si, C и F. Различия в минеральных кларках эвапоритов и метаморфогенных образований обусловлены ландшафтными и физико-химическими условиями их формирования. Показано, что комплексный анализ минеральных систем) может служить объективной основой для обоснования предположения о том, что протолитом для формирования месторождений рубина и благородной шпинели в мраморах являлись эвапориты с примесью терригенного материала.

*Ключевые слова:* благородная шпинель, месторождения шпинели в мраморах, эвапориты, видообразующие элементы, минеральные системы, минеральные кларки **DOI:** 10.31857/S0869605522030054

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы идеи отечественных минералогов об эволюции минерального мира (Жабин, 1979, 1983; Юшкин, 1982, 2008; и др.) получили развитие в работах, посвященных изучению минерального разнообразия и эволюции минерального состава Земли во времени (Кривовичев, 2013; Hazen et al., 2008; Hazen, Ferry, 2010; Krivovichev et al., 2018a, b, c; Hazen et al., 2019; и др.) и привели к формулировке нового научного направления в минералогии, названного Р. Хейзеном с соавторами (Hazen et al., 2015) "минеральной экологией" (mineral ecology). В задачи минеральной экологии входит анализ процессов, влияющих на распределение, разнообразие, сложность и распространенность минералов, включая взаимодействие минералов с окружающей средой в абиотических и биотических системах. В качестве основного метода для обработки минералогических баз данных минеральная экология использует математическую статистику в сочетании с различными приемами анализа и визуализации сложных многомерных систем, отражающих разнообразие и особенности распределения минералов в природных геологических объектах (Hazen et al., 2019).

Альтернативный подход к сравнительной оценке минерального разнообразия геологических объектов и их эволюции основан на концепции минеральных систем (Кривовичев, Чарыкова, 2013а, б; Krivovichev et al., 2018а, c; Кривовичев и др., 2020), согласно которой любой минерал может быть отнесен к определенной минеральной системе, состоящей из минимального количества видообразующих химических элементов, необходимых для его образования. Минеральные системы можно отнести к концентрационным показателям (по Н.П. Юшкину, 1982), которые используются для количественного сравнительно-исторического анализа эволюции минерального вещества в геологической истории.

В этой связи, особый интерес представляет использование концепции минеральных систем для оценки сходства или различия геологических объектов по минеральному составу (минеральным системам). Продуктивность этого подхода была продемонстрирована на примерах сравнительного анализа распределения минеральных видов в конкретных геологических объектах: высокощелочных массивах (Хибины и Ловозеро, Кольский п-в, Россия; и Сент-Илер, Квебек, Канада) (Кривовичев, Чарыкова, 2015), соляных месторождениях (Индер, Казахстан, и Серлз, США) (Кривовичев, Чарыкова, 2016), продуктах современной фумарольной деятельности на активных вулканах (Толбачик, Камчатка, Россия, и Вулкано, Сицилия, Италия) (Кривовичев, Чарыкова, 2017) и двух месторождениях, отличающихся уникальной минералого-геохимической специализацией в отношении теллура и селена (Отто Маунтин, Калифорния, США, и Эль Драгон, Потоси, Боливия) (Кривовичев, Чарыкова, 2018b).

В настоящей статье этот подход используется для оценки наличия эвапоритов в протолите при формировании рубина и благородной шпинели в мраморах на примере месторождения Лук Йен (Северный Вьетнам). Отметим, что признаки наличия эвапоритов в породах исходного субстрата (протолите) включают сравнение петрохимических и геохимических данных метаморфических пород и предполагаемых пород исходного субстрата (Moine et al., 1981; Belley, Groat, 2019; и др.). Кроме того, часто используют и косвенные признаки, например, присутствие в метаморфизованных породах минералов, содержащих элементы (Na, Cl, S, F, B), которые рассматривают в качестве индикаторов растворов, генетически связанных с эвапоритовыми отложениями или полученных в результате выщелачивания солей. В отношении рубин- и шпинельсодержащих мраморов этот вопрос достаточно детально обсуждался В. Гарнье и др. (Garnier et al., 2008), которые в качестве признаков присутствия эвапоритов в протолите приводят результаты определения изотопов серы в ангидрите и бора в турмалине, наличие включений ангидрита и шпинели в рубине и шпинели, наличие остатков ангидрита в мраморе. Все это позволило сделать предположение, что известняк осаждался в среде, благоприятной для отложения других минералов эвапоритов (хлоридов, сульфатов, боратов и др.).

Наша цель, как отмечалось выше, состоит в сопоставлении видообразующих элементов (минеральных систем) в эвапоритах и в рубин- и шпинельсодержащих мраморах, поскольку в данном случае сравнение соотношений содержаний (в ат. или мас. %) индикаторных элементов в обоих объектах не перспективно. Это обусловлено тем, что многие минералы эвапоритов хорошо растворимы и поэтому практически невозможно выделить относительно инертные элементы во время метаморфических преобразований этих пород.

#### 2. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И МЕТОДЫ

#### 2.1. Минеральный вид и видообразующие элементы

В рамках предложенной концепции мы рассматриваем только минеральные виды sensu stricto, т.е. "элементарные вещества или химические соединения, кристаллизованные в результате гео- или космохимического процесса в естественных физико-химических системах" (Бокий, 1997). Особо отметим, что кристаллохимические формулы минеральных видов состоят только из видообразующих элементов, что определяется правилами выделения новых минеральных видов, утвержденными MMA.

Так, в отношении минералов переменного состава границы между минеральными видами задаются согласно "правилу 50%" для бинарных изоморфных рядов, а в многокомпонентных твердых растворах — по преобладанию того или иного элемента в данной структурной позиции. В изоморфных рядах, как с изовалентными, так и с гетеровалентными замещениями, в качестве самостоятельных минеральных видов рассматриваются только конечные члены. Так, например, в изоморфном ряду форстерит-фаялит существуют только два минеральных вида: форстерит,  $Mg_2(SiO_4)$  и фаялит,  $Fe_2(SiO_4)$ , а в изоморфном ряду альбит–анортит: альбит,  $Na(AlSi_3O_8)$ , и анортит,  $Ca(Al_2Si_2O_8)$ .

Таким образом, были составлены формулы минеральных видов, т.е. гипотетических твердых фаз, сложенных только видообразующими химическими элементами (Кривовичев, 2021).

#### 2.2. Минеральная система

Минеральная система представляет собой минимальный набор видообразующих элементов, необходимых для образования кристаллической структуры минерала. В этом смысле понятие "видообразующие элементы" соответствует понятию компонентов термодинамической системы, под которыми понимаются "вещества, которые, будучи взятыми в наименьшем числе, позволяют образовывать каждую фазу системы" (Акопян, 1963). Похожий подход используется, например, в химической литературе для систематизации, хранения и поиска термодинамической информации о различных соединениях. Принятая нами (Кривовичев, Чарыкова, 2013а, б) последовательность записи символов элементов в минеральных системах базируется на так называемой "термохимической" последовательности расположения химических элементов и соответствующих им однокомпонентных систем. Так, например, кристаллохимическая формула дравита  $NaMg_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3(OH)$ , отвечает системе OHBSiAlMgNa. Использование минеральных систем позволяет систематизировать минеральные виды (Кривовичев, Чарыкова, 2013а, б), а также сопоставлять различные геологические объекты по их минеральному составу и оценивать эволюцию минерального разнообразия земной коры в геологической истории Земли.

#### 2.3. Минеральные кларки

Было установлено, что видообразующими являются 70 химических элементов (Кривовичев и др., 2020; Кривовичев, 2021; Krivovichev et al., 2018с). Число минеральных видов, в которые данный химический элемент входит как видообразующий, нормированное на общее число минеральных видов, мы назвали *минеральным кларком* этого элемента (Кривовичев, Чарыкова, 2015). Так, например, минеральный кларк кислорода в земной коре составляет 81.60%, т.к. число минералов, в которых кислород является видообразующим элементом, составляет 81.60% от общего числа минеральных видов и т.д. По сути, эти величины аналогичны атомным кларкам, однако между ними имеется существенное различие. Так, атомные кларки элементов показывают их распространенность в земной коре (или в конкретных геологических объектах) в относительных числах атомов (в % или ppm) и рассчитываются из средних содержаний элементов в мас. %. Следовательно, в случае атомного кларка элемента неважно, в какой форме он находится в минерале, является ли он видообразующим или присутствует в виде изоморфной примеси.

Как правило, минеральные кларки элементов пропорциональны их атомным кларкам. Однако, для ряда элементов наблюдается резкое несоответствие между минеральными и атомными кларками. Например, атомные кларки серы и алюминия резко различны (227 и 63400 ppm, соответственно), а минеральные кларки примерно равны (20.70 и 19.39%, соответственно). Причин таких несоответствий довольно много и, повидимому, при общем положительном тренде повышения числа минеральных видов того или иного элемента с увеличением его атомного кларка, существует довольно много факторов, усложняющих эту зависимость для ряда элементов (см., напр., Урусов, 2010; Christy, 2015).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Как отмечалось выше, целью настоящей работы является сравнительный анализ минеральных систем, формирующихся в двух различающихся по условиям образования геологических обстановках: (1) минералы соляных пород и продукты их преобразования (Индерское месторождение, Казахстан) и (2) минералы метаморфогенного месторождения рубина и благородной шпинели в мраморах (Лук Йен, Вьетнам).

Минералы эвапоритов Индерского месторождения, расположенного в пределах одноименного соляного купола, и их минеральные системы приведены в табл. 1 (данные И.В. Пекова и Д.В. Абрамова (1993) и mindat.org). Список включает минералы солевых пород, продуктов эволюционного развития сложного по генезису Индерского месторождения (Пеков, Абрамов, 1993). Наиболее древними породами в пределах месторождения являются морские (лагунные) эвапориты пермского возраста (от карбонатно-гипсово-ангидритовых к существенно галитовым и карналлит-бишофитовым фациям), которые изменялись при диагенезе и галокинезе с образованием минеральных ассоциаций глинисто-гипсового кепрока (включая продукты преобразования боратов как выше, так и ниже уровня грунтовых вод). Существенно меньший вклад в минеральное разнообразие месторождения вносят минералы современных отложений (эвапоритов) озера Индер. В целом подобный список минералов характерен и для других близких по составу соленосных толщ морских заливов и лагун, мест осадкообразования из подземных вод (внутрипочвенных корок).

Аналогичные данные по минеральным системам месторождения Лук Йен (табл. 2) были составлены по данным базы http://www.mindat.org/, статьи (Кукса и др., 2019) и собственной базы данных, включающей более 2000 микрозондовых анализов.

Характер распределения числа минералов в зависимости от числа видообразующих элементов для обоих месторождений близок к нормальному (табл. 3), что подтверждается статистическими оценками. При этом число видообразующих элементов в минералах месторождений изменяется от 1 до 7, а максимальное число минералов образовано 3 и 4 элементами.

Для количественной характеристики минерального разнообразия рассматриваемых объектов для них были рассчитаны минеральные кларки видообразующих элементов (табл. 4). Графически эти данные представлены на рис. 1 — по оси абсцисс графика нанесены химические элементы в порядке уменьшения числа минералов в земной коре, в которые эти элементы входят как видообразующие, а по оси ординат — минеральные кларки, т.е. доли (в %) минералов, содержащих каждый элемент, от общего числа минералов. Гистограммы построены для месторождений Индер и Лук Йен, а также для Земли в целом.

<i>m</i> *	Минерал	Формула	Минеральная система
2	Селлаит	MgF <sub>2</sub>	FMg
2	Флюорит	CaF <sub>2</sub>	FCa
2	Галит	NaCl	ClNa
2	Сильвин	KC1	CIK
3	Ангидрит	CaSO <sub>4</sub>	OSCa
3	Целестин	SrSO <sub>4</sub>	OSSr
3	Тенардит	$Na_2SO_4$	OSNa
3	Арагонит	CaCO <sub>3</sub>	OCCa
3	Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	OCCa
4	Афтиталит	$K_3Na(SO_4)_2$	OSNaK
4	Бишофит	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	OHClMg
4	Кизерит	$MgSO_4 \cdot H_2O$	OHSMg
4	Гипс	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	OHSCa
4	Мирабилит	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	OHSNa
4	Индерит	$Mg[B_2O_2(OH)_5] \cdot 5H_2O$	OHBMg
4	Макэллистерит	$Mg_2[B_6O_7(OH)_6]_2 \cdot 9H_2O$	OHBMg
4	Курнаковит	$Mg[B_2O_2(OH)_5] \cdot 5H_2O$	OHBMg
4	Пинноит	$Mg[B_0O(OH)_2]$	OHBMg
4	Преображенскит	$Mg_2[B_{11}O_{15}(OH)_0]$	OHBMg
4	Ссайбелиит	MgBO <sub>2</sub> (OH)	OHBMg
4	Колеманит	$Ca[B_2O_4(OH)_2]$ H <sub>2</sub> O	OHBCa
4	Лжинорит	$Ca_2[B_{14}O_{20}(OH)_{6}]$ 5H <sub>2</sub> O	OHBCa
4	Иньоит	$Ca(H_4B_2O_7)(OH) 4H_2O$	OHBCa
4	Прайсеит	$Ca_2[B_5O_7(OH)_5] \cdot H_2O$	OHBCa
4	Тыретскит	$Ca_2B_5O_0(OH)$ ] H <sub>2</sub> O	OHBCa
4	Витчит	$Sr_{2}[B_{11}O_{12}(OH)_{5}]:H_{2}O$	OHBSr
4	Бура	$Na_2[(B_4O_5)(OH)_4]:8H_2O$	OHBNa
4	Борацит	$Mg_2(B_7O_{12})Cl$	OClBMg
4	Вантгоффит	Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	OSMgNa
4	Лангбейнит	$K_2Mg_2(SO_4)_2$	OSMgK
4	Глауберит	$Na_2Ca(SO_4)_2$	OSCaNa
4	Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	OCMgCa
5	Хилгардит	$Ca_2B_5O_0Cl H_2O$	OHCIBCa
5	Карналлит	KMgCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	OHClMgK
5	Каинит	KMg(SO <sub>4</sub> )Cl·3H <sub>2</sub> O	OHCIMgK
5	Сульфоборит	$Mg_3[B(OH)_4]_2(SO_4)(OH)_2$	OHSBMg
5	Блёдит	$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	OHSMgNa
5	Левеит	$Na_{12}Mg_7(SO_4)_{13} \cdot 15H_2O$	OHSMgNa
5	Леонит	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	OHSMgK
5	Пикромерит	$K_2 Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	OHSMgK
5	Гергейит	$K_2Ca_5(SO_4)_6 H_2O$	OHSCaK
5	Сингенит	$K_2Ca(SO_4)_2 H_2O$	OHSCaK
5	Мусковит	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	OHSiAlK
5	Гидроборацит	$CaMg[B_3O_4(OH)_3]_2$ , $3H_2O$	OHBMgCa
5	Индерборит	$CaMg(H_3B_3O_7)_2 \cdot 8H_2O$	OHBMgCa
5	Калиборит	$KMg_2H[B_6O_8(OH)_5]_2 \cdot 4H_2O$	OHBMgK
5	Улексит	NaCa[B <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> ]·5H <sub>2</sub> O	OHBCaNa
6	Кургантаит	$CaSr[B_5O_9]Cl \cdot H_2O$	OHClBCaSr
6	Волковскит	KCa <sub>4</sub> [B <sub>5</sub> O <sub>8</sub> OH] <sub>4</sub> [B(OH) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl·4H <sub>2</sub> O	OHClBCaK
6	Полигалит	$K_2Ca_2Mg(SO_4)_4$ ·2H <sub>2</sub> O	OHSMgCaK

Таблица 1. Минеральные системы Индерского месторождения (Казахстан) Table 1. Mineral systems of the Inder deposit (Kazakhstan)

Примечание. \* *m* – число видообразующих элементов.

$m^*$	Минерал	Формула	Минеральная система			
1	Графит	С	С			
2	Кварц	SiO <sub>2</sub>	OSi			
2	Корунд	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	OAI			
2	Анатаз	TiO <sub>2</sub>	OTi			
2	Рутил	TiO <sub>2</sub>	OTi			
2	Бадделеит	ZrO <sub>2</sub>	OZr			
2	Торианит	ThO <sub>2</sub>	OTh			
2	Флюорит	CaF <sub>2</sub>	FCa			
2	Галит	NaCl	ClNa			
2	Сильвин	KCl	ClK			
2	Галенит	PbS	SPb			
2	Молибденит	MoS <sub>2</sub>	SMo			
2	Пирротин	FeS	SFe			
2	Пирит	FeS <sub>2</sub>	SFe			
3	Сассолин	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	OHB			
3	Диаспор	AlO(OH)	OHAl			
3	Бёмит	AlO(OH)	OHAI			
3	Брусит	Mg(OH) <sub>2</sub>	OHMg			
3	Ангидрит	CaSO <sub>4</sub>	OSCa			
3	Монацит-(Се)	CePO <sub>4</sub>	OPCe			
3	Сферокобальтит	CoCO <sub>3</sub>	OCCo			
3	Магнезит	MgCO <sub>3</sub>	OCMg			
3	Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	OCCa			
3	Кианит	Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )O	OSiAl			
3	Силлиманит	Al(AlSiO <sub>5</sub> )	OSiAl			
3	Циркон	ZrSiO <sub>4</sub>	OSiZr			
3	Форстерит	MgSiO <sub>4</sub>	OSiMg			
3	Энстатит	$Mg_2Si_2O_6$	OSiMg			
3	Шпинель	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	OAlMg			
3	Кобальтин	CoAsS	SAsCo			
3	Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	SFeCu			
4	Тинтикит	$Fe_5(PO_4)_4(OH)_3 \cdot 3H_2O$	OHPFe			
4	Куммингтонит	$\Box Mg_7(Si_8O_{22})(OH)_2$	OHSiMg			
4	Тальк	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$	OHSiMg			
4	Хондродит	$Mg_5(SiO_4)_2F_2$	OFSiMg			
4	Гумит	$Mg_7(SiO_4)_3F_2$	OFSiMg			
4	Норбергит	$Mg_3(SiO_4)F_2$	OFSiMg			
4	Доломит	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCMgCa			
4	Кордиерит	$Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$	OSiAlMg			
4	Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$	OSiAlCa			
4	Альбит	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	OSiAlNa			

**Таблица 2.** Минеральные системы месторождения Лук Йен (Вьетнам) **Table 2.** Mineral systems of the Luc Yen deposit (Vietnam)

<i>m</i> *	Минерал	Формула	Минеральная система
4	Микроклин	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	OSiAlK
4	Диопсид	CaMg(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	OSiMgCa
4	Данбурит	CaB <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	OBSiCa
4	Титанит	CaTi(SiO <sub>4</sub> )O	OTiSiCa
4	Цирконолит	CaZrTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	OTiZrCa
5	Леонардсенит	MgAlF <sub>5</sub> <sup>·</sup> 2H <sub>2</sub> O	OHFAIMg
5	Гидроталькит	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}$ ·4H <sub>2</sub> O	OHCAlMg
5	Жедрит	$Mg_5Al_2(Al_2Si_6O_{22})(OH)_2$	OHSiAlMg
5	Амезит	$Mg_2Al(AlSiO_5)(OH)_4$	OHSiAlMg
5	Маргарит	$CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$	OHSiAlCa
5	Парагонит	NaAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	OHSiAlNa
5	Мусковит	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	OHSiAlK
5	Тремолит	$Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$	OHSiMgCa
5	Мейонит	$Ca_4(Al_6Si_6O_{24})(CO_3)$	OCSiAlCa
6	Магнезиогорнблендит	Ca <sub>2</sub> (Mg <sub>4</sub> Al)(Si <sub>7</sub> AlO <sub>22</sub> )(OH) <sub>2</sub>	OHSiAlMgCa
6	Аспидолит	NaMg <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	OHSiAlMgNa
6	Флогопит	KMg <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	OHSiAlMgK
7	Саданагаит	NaCa <sub>2</sub> (Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> )(Si <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>22</sub> )(OH) <sub>2</sub>	OHSiAlMgCaNa
7	Паргасит	NaCa <sub>2</sub> (Mg <sub>4</sub> Al)(Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>22</sub> )(OH) <sub>2</sub>	OHSiAlMgCaNa
7	Эденит	NaCa2Mg5(Si7AlO22)(OH)2	OHSiAlMgCaNa
7	Дравит	NaMg <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> )(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> (OH)	OHBSiAlMgNa

Таблица 2. Окончание

Примечание. \* *т* – число видообразующих элементов.

Более наглядно различия между минералами эвапоритов и мраморов иллюстрирует рис. 2, на котором по оси абсцисс графика нанесены химические элементы в порядке уменьшения числа минералов в эвапоритах, а по оси ординат — отношения минеральных кларков Лук Йена и Индера, т.е. величины, показывающей во сколько раз Лук





Fig. 1. Mineral clarks for essential, species-defining chemical elements in the Earth (1), evaporites (Inder) and marbles (Luc Yen) (Table 4).

Таблица З.	Распределени	е минеральны	іх видов в э	вапоритах (	(Индер)	и в мрамора	ıx (Лук Й	1ен) по
минеральн	ым системам	(числу видообр	разующих з	элементов)				

<b>Table 3.</b> Distribution of mineral species in evaporites	(Inder) and marbles (Luc Yen) by mineral systems
(number of species-defining elements)	

Минеральная	Ин	дер	Лук Йен					
система	n*	n, %	п	n, %				
1	0	0	1	1.61				
2	4	8.0	13	20.96				
3	6	10.0	17	24.19				
4	23	46.0	15	27.42				
5	15	30.0	9	14.55				
6	3	6.0	3	4.83				
7	0	0	4	6.44				
Всего	50	100.00	62	100.00				

Примечание. \* *n* – число минералов.

Таблица 4.	Мине	ерал	ьны	е кла	арки	(B %)	) ві	4дс	юбр	азую	щ	их элеме	ентоі	ввз	эва	пор	итах (	(Инд	ep)	И	мра	a-
морах (Лук	: Йен)																					
				~ ~ ~										1 T								

Table 4	. Mineral	l clarks	(in %	) of species	-defining e	lements in evapor	ites (I	nder) a	and marbles (	Luk Y	Yen)
---------	-----------	----------	-------	--------------	-------------	-------------------	---------	---------	---------------	-------	------

Элемент	Индер	Лук Йен	$(K_i)^*$
0	92.16	85.48	-1.07
Н	70.59	35.48	-2.0
Mg	50.98	41.93	-1.22
В	47.06	4.84	-10.0
Ca	43.14	25.81	-1.67
S	37.25	9.68	-3.85
К	21.57	6.45	-3.33
Na	19.61	12.90	-1.51
Cl	19.61	3.23	-6.25
С	7.84	11.29	1.44
Sr	5.88	_	—
F	3.92	8.06	2.06
Si	2.32	53.22	22.94
Al	2.32	41.93	18.07
Fe	—	6.45	—
Ti	-	6.45	—
Zr	-	4.84	—
Co	—	3.23	—
Р	-	3.23	—
Ce	-	1.61	—
Cu	-	1.61	—
Мо	-	1.61	-
Pb	-	1.61	—
Th	—	1.61	—
As	-	1.61	—

Примечание. \* Коэффициент концентрации ( $K_i$ ) = отношение минеральных кларков видообразующих элементов в мраморах и эвапоритах (Лук Йен/Индер); отрицательные значения =  $1/K_i$ .





Fig. 2. Ratio of mineral clarks for essential, species-defining chemical elements  $(K_i)$  in marbles (Luc Yen) and evaporities (Inder) (see Table 4).

Йен обогащен или обеднен тем или иным видообразующим элементом в сравнении с эвапоритами Индерского месторождения. Видно, что рассматриваемые объекты проявляют заметные различия. Положительные значения коэффициентов концентрации  $K_i$  (рис. 2), отвечают видообразующим элементам, минеральные кларки которых выше в мраморах Лук Йена, по сравнению с отложениями Индерского месторождения. К таким элементам относятся, главным образом, Al, Si, C и F. Это хорошо согласуется с преимущественным присутствием среди солевых минералов месторождения карбонатов и фторидов.

В то же время, отрицательные значения  $K_i$  отвечают видообразующим элементам, минеральные кларки которых выше в отложениях Индерского месторождения, по сравнению с мраморами района Лук Йен: О, В, Сl, H, S, Mg, Na, Ca и K. Эти данные хорошо согласуются с преобладанием среди минеральных видов Индерского месторождения хлоридов, сульфатов и боратов щелочных и щелочноземельных металлов. Низкие величины  $K_i$  для Al и Si, по всей вероятности, связаны с тем, что сведения по терригенным, в частности глинистым, минералам в литературе отсутствуют, что может быть обусловлено их слабой изученностью. Кроме того, собственно озеро Индер бессточное, реки в озеро не впадают, а источники питания, в основном, подземные (соленые источники, приуроченные к глинистым отложениям). С этим, по-видимому, и связано отсутствие терригенного материала, который, по модели В. Гарнье и др. (Garnier et al., 2008), является основным источником алюминия и кремния в метаморфизованных мраморах.

Обеднение магнием, калием, кальцием и натрием минералов, ассоциирующих со шпинелью и рубином в мраморах Лук Йена, а также присутствие дравита и замена гидроксильных групп в амфиболах, слюдах и минералах группы гумита фтором и хлором являются дополнительными доказательствами участия эвапоритов в образовании месторождения Лук Йен. Наблюдаемые различия двух рассмотренных минеральных систем, по всей вероятности, связаны с разными ландшафтными обстановками их формирования — лагунно-морской и континентально-озерной в случае Индерского месторождения и только лагунно-морской для субстрата мраморов месторождения Лук Йен. Систематическое изучение современных и древних соленосных толщ (Проблемы соленакопления..., 1977) показало, что для континентально-озерных эвапоритов характерен преимущественно хлоридный, натриево-сульфатный либо хлоридно-карбонатный тип отложений, тогда как в лагунно-морских условиях формируются главным образом карбонатные и фторидные соединения часто с примесью терригенного материала.

Образование сульфидов в мраморах связано (Garnier et al., 2008) с органическим веществом, наличие которого способствовало при повышении температуры и понижении фугитивности кислорода восстановлению эвапоритовых сульфатов до сульфидов.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сравнительный анализ минерального состава эвапоритов месторождений Индер и Лук Йен с выделением видообразующих элементов (минеральных систем) позволил установить их сходство, что является дополнительным аргументом в пользу участия эвапоритов в образовании протолита мраморов месторождения Лук Йен, содержащего рубиновую и благородную шпинелевую минерализацию. Как отмечалось выше, установленные отличия в преобладающем составе солей двух рассмотренных минеральных систем по всей вероятности обусловлены разницей в условиях их формирования — лагунно-морские и континентально-озерные эвапориты в случае Индерского месторождения и только лагунно-морские эвапориты для протолита мраморов месторождения Лук Йен. Кроме того, усложнение минерального состава метаморфизованных мраморов может быть связано с наличием в протолите терригенного материала, а также с возможными метасоматическими преобразованиями, связанными с встречающимися в районе Лук Йен гранитоидами и пегматитами.

Полученные данные могут служить вещественной основой для построения количественных физико-химических моделей формирования месторождений шпинели и рубина в мраморах.

Авторы благодарны чл.-кор. РАН, проф. И.В. Пекову за ценные замечания и конструктивные советы при подготовке рукописи к печати.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 22-27-00172. Часть исследований была проведена на оборудовании Ресурсных Центров Научного парка СПбГУ: "Методы анализа состава вещества", "Геомодель", "Ретгенодифракционные методы исследования", "Оптические и лазерные методы исследования вещества".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Акопян А.А. Химическая термодинамика. М.: Высшая школа, 1963. 527 с.

Бокий Г.Б. Систематика природных силикатов. М.: ВИНИТИ, 1997. 192 с.

*Жабин А.Г.* Проблемы филогении минералов / Новые идеи в генетической минералогии. Л.: Наука, **1983**. С. 7–12.

Жабин А.Г. Существует ли эволюция видообразования минералов на Земле? // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. №1. С. 142-144.

*Кривовичев В.Г.* Минеральные виды / Под ред. Пекова И.В. СПб: Изд-во СПбГУ, **2021**. 600 с. *Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В.* Число минералов различных химических элементов: Стати-

стика 2012 года (новый подход к старой проблеме) // ЗРМО. **2013**а. № 4. С. 36–42.

*Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В.* Классификация минеральных систем. СПб: Изд-во СПбГУ, **2013**б. 196 с.

*Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В.* Минеральные системы, их типы и распространенность в природе. 1. Хибины, Ловозеро и Сент-Илер // ЗРМО. **2015**. № 4. С. 1–12.

*Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В.* Минеральные и физико-химические системы эвапоритов: геохимический и термодинамический аспекты // ЗРМО. **2016**. № 2. С. 30–43.

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Минеральные системы, их типы и распространенность в природе. 2. Продукты современной фумарольной деятельности на активных вулканах Толбачик (Россия) и Вулкано (Италия) // ЗРМО. 2017. № 1. С. 15–28.

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Минеральные системы, их типы и распространенность в природе. 3. Месторождения Отто Маунтин (США) и Эль Драгон (Боливия) // ЗРМО. 2018. № 4. С. 14–27.

*Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В., Кривовичев С.В.* Минеральные системы, основанные на числе видообразующих химических элементов в минералах: их разнообразие, сложность, распространенность в природе и эволюция в геологической истории (обзор) // ЗРМО. **2020**. № 1. С. 1–22.

*Кривовичев С.В.* Сложность, разнообразие и эволюция минерального мира: от Вернадского до наших дней / Вернадский и XXI век: геосфера, биосфера, ноосфера и симметрия. София: ИК "Св. Иван Рилски", **2013**. С. 26–32.

Кукса К.А., Соколов П.Б., Мараховская О.Ю., Гуссиас Г.А, Браункомб У. Минералогия, геохимия и вопросы генезиса благородной шпинели месторождения Лук Йен, Вьетнам // Минералогия. **2019**. Т. 5. № 3. С. 56–69.

Пеков И.В., Абрамов Д.В. Индерское месторождение бора и его минералы // Мир камня. 1993. № 1. С. 8–13.

*Проблемы соленакопления*. Т. 1 / Под ред. Яншина А.Л., Жаркова М.А. Новосибирск: Наука, **1977**. 318 с.

Урусов В.С. "Естественный отбор" минеральных видов // ЗРМО. 2010. № 1. С. 1–12.

*Юшкин Н.П.* Эволюционные представления в современной минералогии // ЗВМО. **1982**. № 4. С. 432–442.

*Юшкин Н.П.* Эволюция минерального мира, зарождение биосферы и биоминеральная коэволюция / Минералы, минералообразование, структура, разнообразие и эволюция минерального мира, роль минералов в происхождении и развитии жизни, биоминеральные взаимодействия. Сыктывкар, **2008**. С. 455–459.

## Marble-Hosted Noble Spinel Deposits from the Luc Yen District (Vietnam): Mineral Systems and Some Aspects of Genesis

## V. G. Krivovichev<sup>a, \*</sup>, K. A. Kuksa<sup>a</sup>, P. B. Sokolov<sup>b</sup>, O. Yu. Marakhovskaya<sup>a</sup>, and M. E. Klimacheva<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 199164 Russia <sup>b</sup>SOKOLOV Co. Ltd., Gatchinskaya str., 11/A, 7N, Saint Petersburg, 197136 Russia \*e-mail: v.krivovichev@spbu.ru

A comparative analysis of the mineral species distribution on various systems in evaporites (Inder, Kazakhstan) and in marbles of the Luc Yen deposit (North Vietnam), and also a comparison of these objects on character of the distribution of species-defining elements, was carried out. The data obtained show that according to the set of species-defining elements (O, H, Si, Ca, S, Al, Na, Mg, K, C, F, Cl, B), both objects are almost identical and slightly differ only in the Luc Yen marbles enrichment in Al, Si, C and F. The differences in the mineral clarks of evaporites and metamorphic rocks are due to the various sedimentary environments and physico-chemical conditions of their formation. A comprehensive analysis of the mineral systems) can be used as an additional argument for the participation of evaporites in the formation of the Luc Yen ruby and noble spinel deposit assuming closed-system metamorphic conditions.

*Keywords:* Spinel, marble-hosted spinel deposits, species-defining elements, evaporites, mineral clarks, sedimentary environment

## REFERENCES

*Belley P.M., Groat L.A.* Metacarbonate-hosted spinel on Baffin Island, Nunavut, Canada: insights into the origin of gem spinel and cobalt-blue spinel. *Canad. Miner.* **2019**. Vol. 57. P. 147–200.

Bokii G.B. Systematics of natural silicates. Moscow: VINITI, 1997. 192 p. (in Russian).

*Christy A.G.* Anomalous mineralogical diversity in the Periodic Table, and its causes. *Miner. Mag.* **2015**. Vol. 79. P. 33–49.

Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A.E., Dubessy J., Banks D., Hoang Q.V., Lhomme T., Maluski H., Pêcher A., Bakhsh K.A., Long P.V., Trinh P.T., Schwarz D. Marble-hosted ruby deposits from Central and Southeast Asia: Towards a new genetic model. Ore Geol. Rev. 2008. Vol. 34. P. 169–191.

Hazen R.M., Ferry J.M. Mineral evolution: mineralogy in the fourth dimension. *Elements.* 2010. Vol. 10. P. 9–12.

Hazen R.M., Papineau D., Bleeker W., Downs R.T., Ferry J.M., McCoy T.J., Sverjensky D.A., Yang H. Mineral evolution. Amer. Miner. 2008. Vol. 93. P. 1693–1720.

Hazen R.M., Grew E.S., Downs R.T., Golden J., Hystad G. Mineral ecology: Chance and necessity in the mineral diversity of terrestrial planets. Canad. Miner. 2015. Vol. 53. P. 295–324.

Hazen R.M., Downs R.T., Eleish A., Fox P., Gagné O.C., Golden J.J., Grew E.S., Hummer D.R., Hystad G., Krivovichev S.V., Li C., Liu C., Ma X., Morrison S.M., Pan F., Pires A.J., Prabhu A., Ralph J., Runyon S.E., Zhong H. Data-Driven Discovery in Mineralogy: Recent Advances in Data Resources, Analysis, and Visualization. Engineering. **2019**. Vol. 5(3). P. 397–405.

*Krivovichev S.V.* Complexity, diversity and evolution of the mineral world: from Vernadsky to the present day.In: *Vernadsky and XXI century: geosphere, biosphere, noosphere and symmetry.* Sofia: St. Ivan Rilski, **2013**. P. 26–32 (*in Russian*).

*Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M.* Structural and chemical complexity of minerals: correlations and time evolution. *Eur. J. Miner.* **2018a**. Vol. 30. P. 231–236.

Krivovichev V.G. Mineral species. Ed. by I.V.Pekov. Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, 2021. 600 p. (in Russian).

*Krivovichev V.G., Charykova M.V.* Number of Minerals of Various Chemical Elements: Statistics 2012 (a New Approach to an Old Problem). *Zapiski RMO (Proc. Russain Miner. Soc).* **2013a.** Vol. 142. N 4. P. 36–42 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2014.** Vol. 56. P. 553–559).

Krivovichev V.G., Charykova M.V. Classification of mineral systems. Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, **2013b**. 196 p. (*in Russian*).

*Krivovichev V.G.*, *Charykova M.V.* Mineral systems, their types and distribution in nature. 1. Khibiny, Lovozero and the Mont Saint-Hilaire. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2015**. Vol. 144. N 4. P. 1–12 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2016**. Vol. 58. P. 551–558).

*Krivovichev V.G.*, *Charykova M.V.* Mineral and physical-chemical systems of evaporites: geochemical and thermodynamical aspects. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016**. Vol. 145. N 2. P. 30–43 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2017**. Vol. 59. P. 677–686).

*Krivovichev V.G., Charykova M.V.* Mineral system based on the number of essential, species-defining chemical elements in minerals, their types and distribution in nature. 2. The products of fumarole activity at the active volcanoes (Tolbachik, Vulcano). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* 2017. Vol. 146. N 1. P. 15–28 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits*. 2017. Vol. 59. P. 575–583).

*Krivovichev V.G., Charykova M.V.* Mineral Systems, Their Types, and Distribution in Nature: 3. Otto Mountain (USA) and Dragon (Bolivia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2018**. Vol. 147. N 4. P. 14–27 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2019**. Vol. 61. N 7. P. 1–9).

*Krivovichev V.G., Charykova M.V., Krivovichev S.V.* The concept of mineral systems and its application to the study of mineral diversity and evolution. *Eur. J. Miner.* **2018c**. Vol. P. 219–230.

*Krivovichev V.G., Charykova M.V., Krivovichev S.V.* Mineral Systems Based on the Number of Species-Defining Chemical Elements in Minerals: Their Diversity, Complexity, Distribution, and the Mineral Evolution of the Earth's Crust: A review. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* 2020. Vol. 149. N 1. P. 1–22 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits.* 2020. Vol. 62. № 8. P. 704–718).

Kuksa K.A., Sokolov P.B., Marakhovskaya O.Yu., Gussias G.A., Brownscombe W. Mineralogy, geochemistry and genesis of the Luc Yen noble spinel deposit, Vietnam. *Mineralogy.* **2019**. Vol. 5. N 3. P. 56–69 (*in Russian*).

*Moine B., Sauvan P., Jarousse J.* Geochemistry of evaporite-bearing series: A tentative guide for the identification of metaevaporites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1981**. Vol. 76. P. 401–412.

Problems of salt deposition (Problemy solenakopleniya). Vol. 1. Ed. Yanshin A.L., Zharkov M.A. Novosibirsk: Nauka, 1977. 318 p. (in Russian).

*Pasero M.* The New IMA List of Minerals. Updated: March, **2022**. http://pub-sites.uws.edu.au/ima-cnmnc/ http://cnmnc.main.jp/

*Pekov I.V., Abramov D.V.* Boron deposit of the Inder and its minerals. *World of Stones.* **1993**. N 1. P. 23–30.

Urusov V.S. Natural selection of Mineral Species. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2010. Vol. 139. N 4. P. 89–100 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. 2010. Vol. 52. P. 852–871).

Yushkin N.P. Evolution of the mineral world, origin of the biosphere and biomineral co-evolution. In: Minerals, Mineral Formation, Structure, Diversity and Evolution of the Mineral World, the Role of Minerals in the Origin of Life, BioMineral Interactions. Syktyvkar. **2008**. P. 455–459 (in Russian).

Yushkin N.P. Evolutionary ideas in modern mineralogy. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1982. Vol. 111. N 4. P. 432–442 (in Russian).

*Zhabin A.G.* Is there evolution of mineral species on Earth? *Dokl. Acad. Sci. SSSR.* **1979.** Vol. 247. N 1. P. 199–202 (*in Russian*).

Zhabin A.G. Problems of the mineral philogeny. In: New Ideas in Genetic Mineralogy. Leningrad: Nauka, **1983**. P. 7–12 (*in Russian*).