

**МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА
БЛАГОРОДНОЙ ШПИНЕЛИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛУК ЙЕН, ВЬЕТНАМ**

К.А. Кукса^{1,2}, П.Б. Соколов², О.Ю. Мараховская^{1,2}, Г.А. Гуссиас³, У. Браункомб⁴

¹*Санкт-Петербургский государственный университет,*

Университетская наб., 7/9, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия; katerina.kuksa@spbu.ru

²*ООО СОКОЛОВ, ул. Гатчинская, д. 11, лит. А, пом. 7Н, г. Санкт-Петербург, 197136 Россия*

³*BalderGems Co., Фам Ван Донг 66, То 8, Йен Тхе, Лук Йен, YB 36000 Вьетнам*

⁴*Музей естественной истории, Кромвель роуд, г. Лондон, SW7 5BD Великобритания*

**MINERALOGY, GEOCHEMISTRY AND GENESIS OF THE LUC
YEN NOBLE SPINEL DEPOSIT, VIETNAM**

K.A. Kuksa^{1,2}, P.B. Sokolov², O.Yu. Marakhovskaya^{1,2}, G.A. Gussias³, W. Brownscombe⁴

¹*St. Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7/9, St. Petersburg, 199034 katerina.kuksa@spbu.ru*

²*SOKOLOV Co. Ltd, ul. Gatchinskaya 11/A, 7N, St. Petersburg, 197136 Russia*

³*BalderGems Co., Pham van dong 66, To 8, Yen The, Luc Yen, YB 36000, Vietnam*

⁴*Natural History Museum, Cromwell Road, London SW7 5BD, United Kingdom*

*Работа посвящается светлой памяти Эрика Викторовича Табунса –
идейного вдохновителя и участника экспедиции во Вьетнам –
которому не довелось дожить до публикации первых результатов исследования*

В работе представлены результаты петрографического и минералогического исследования шпинели месторождения Лук Йен, Вьетнам. Детальное изучение вмещающих мраморов, а также анализ химического состава шпинели методом ЛА-ИСП-МС позволили получить новые данные о распределении в минерале широкого круга примесных элементов и выделить несколько типов шпинели, отличающихся по химическому составу и набору ассоциирующих минералов. Методом микронзондового анализа и рамановской спектроскопии в зернах шпинели идентифицированы 47 различных минералов, из них 38 впервые. Обнаружены такие редкие фазы, как леонардсенит, тинтисит, манассеит, халькоалюмит, кобальтин и сферокобальтит. Микроэлементный состав шпинели, тип минеральных ассоциаций и набор твердофазных включений позволяет предполагать, что в формировании, по крайней мере, двух из пяти типов шпинели принимали участие гидротермально-метасоматические растворы, связанные с внедрением магматических интрузивных тел.

Илл. 9. Табл. 2. Библ. 24.

Ключевые слова: шпинель, минералогия, мрамора, Вьетнам.

The paper presents the detailed mineralogical and petrographic study of spinel-bearing marbles at the Luc Yen deposit, North Vietnam. The LA-ICP-MS analysis of 74 spinel grains, combined with mineralogical data, allows us to discriminate them into five types according to mineral assemblages and trace element geochemistry. Forty seven minerals are identified as inclusions in spinel grains and 38 minerals are described at Luc Yen deposit for the first time including leonardsenite, tintisite, manasseite, chalcoalumite, cobaltite and spherocobaltite. The mineral assemblages, trace element pattern, and specific mineral inclusions indicate the involvement of hydrothermal fluids related to magma intrusions in the formation of, at least, two of five spinel types at the deposit.

Figures 9. Tables 2. References 42.

Key words: spinel, mineralogy, marbles, Vietnam.

Введение

Месторождения благородной шпинели в провинции Йен Бай в северном Вьетнаме известны с середины 70-х годов прошлого века. Оттуда на мировой ювелирный рынок поступают не только шпинель, но также рубин, турмалин, перидот, гранат, аквамарин, топаз, кварц и амазонит (Huong et al., 2012). Месторождение Лук Йен локализовано в мраморах зоны Ло Гам и в окружающих их россыпях, откуда добывают ярко-красную, лиловую, пурпурную, голубовато-сиреневую (с эффектом плеохроизма) и редчайшую ярко-голубую «кобальтовую» благородную шпинель.

В геологическом плане данная территория частью исследователей относится к Индокитайской рубин-сапфиросной провинции (Барнов и др., 2016), в пределах которой в олигоцене-миоцене произошла активизация древних кембрийских толщ в краевой части Индосинийского докембрийского срединного массива и примыкающей к нему Бирманно-Малайской складчатой области (Киевленко, 2001). Генезис месторождений рубина и шпинели эти исследователи связывают с процессами скарнирования палеозойских мраморов. Другие исследователи полагают, что камнесамоцветная минерализация сформировалась в результате коллизии Индийской и Азиатской плит в кайнозой при региональном метаморфизме специфических по составу лагунных карбонатных отложений, обогащенных летучими компонентами (F, Cl) и некоторыми переходными металлами (Cr, V, Co, Ti, Fe) (Garnier, 2003; Garnier et al., 2005, 2008).

Сходные по составу мрамора установлены на всем протяжении Южно-азиатского складчатого пояса: на Памире (Кух-и-Лал), в Афганистане (Джегдалек), Пакистане (Хунза), Бирме (Могок, Намья) и Индии (Пайгутан) (рис. 1). Практически на всех месторождениях благородная шпинель сосредоточена в мраморах в ассоциации с форстеритом, клиногумитом (иногда ювелирного качества), хондродитом, графитом, флогопитом, пиритом и пирротинитом (Giuliani et al., 2017).

Однако, несмотря на кажущееся сходство, на каждом месторождении шпинель имеет уникальный микроэлементный состав (Peretti, Günther, 2003; Malsy, Klemm, 2010; Giuliani et al., 2017; Long et al., 2018) и набор минеральных и флюидных включений (Malsy, Klemm, 2010; Huong et al., 2012; Hughes, 2017). При этом, несмотря на многолетние исследования, многие вопросы, связанные с

генезисом шпинели до сих пор остаются нерешенными.

Изучению шпинелей месторождения Лук Йен посвящено небольшое число работ. Наиболее детальные исследования микроэлементного состава минерала были выполнены методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (Long et al., 2018). Основной задачей этой работы стало найти отличия химического и изотопного состава шпинели, добываемой на разных участках месторождения, для определения критерия, позволяющего идентифицировать шпинель, пользующуюся наибольшим рыночным спросом. Детально изучена синяя «кобальтовая» шпинель месторождения (Chauvire et al., 2015). Результаты обеих работ привели авторов к выводу об образовании шпинели в результате регионального метаморфизма в закрытой системе.

Отдельные вопросы химизма шпинели месторождения Лук Йен обсуждались в ряде других работ (Peretti, Günther, 2003; Malsy, Klemm, 2010; Sutthirat et al., 2008; Huong et al., 2012), однако их целью, в основном, являлось выделение диагностических признаков, позволяющих отличать шпинели, поступающие на ювелирный рынок из разных месторождений мира. Специальные исследования касаются природы окраски минерала (Häger et al., 2013; Huong et al., 2018), оценки возраста вмещающих мраморов (Garnier et al., 2005) и условий их формирования (Garnier et al., 2003; Giuliani et al., 2017; Fallick et al., 2019).

Наибольшее внимание геологии шпинельсодержащих мраморов уделено в работе (Huong et al., 2012), где впервые высказано предположение о различном генезисе красной и лиловой шпинели, образованных в результате изохимического метаморфизма и метасоматоза, соответственно (Hofmeister, Mao, 2001). Однако собственно минералогическим и парагенетическим аспектам шпинеленосных мраморов во всех перечисленных публикациях уделено крайне незначительное внимание, несмотря на то, что шпинель имеет явно выраженные отличия в окраске и морфологии. Настоящая работа ставит целью закрыть данный пробел, а также представить новые данные о распределении элементов-примесей в шпинели месторождения Лук Йен.

Материалы и методы

Материал для исследования был отобран в пределах месторождения Лук Йен в ходе полевых

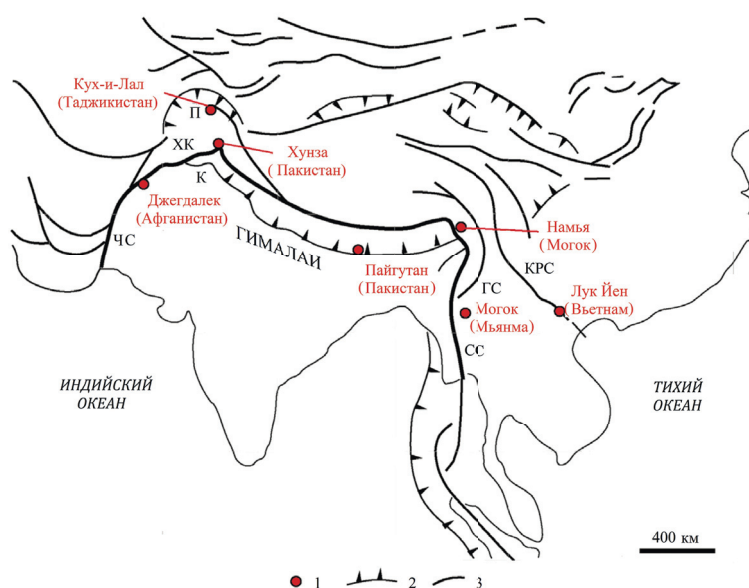


Рис. 1. Схема расположения месторождений благородной шпинели в мраморах юго-восточной Азии по (Fallick et al., 2019) с изменениями.

1 – месторождения шпинели; 2 – надвиги; 3 – сдвиги. Сдвиги: ЧС – Чаман, ГС – Гаолигонг, СС – Сагаинг, КРС – Красная река. Тектонические блоки: ХК – Хинду Куш, К – Кохистан, П – Памир.

Fig. 1. Location of spinel deposits in marbles of the Southeastern Asia, modified after (Fallick et al., 2019).

1 – spinel deposit; 2 – thrusts; 3 – strike-slip faults. Strike-slip faults: ЧС – Chaman, ГС – Gaoligong, СС – Sagaing; КРС – Red River. Tectonic blocks: ХК – Hindu Kush, К – Kohistan, П – Pamir.

работ в феврале 2017 г. Всего было опробовано 13 точек наблюдения (рис. 2), из них четыре – на разрабатываемых в настоящее время мраморных карьерах, где ведется добыча строительного мрамора без драгоценных камней, и девять – из локальных обнажений коренных пород, где ведется добыча ювелирного материала. Еще 60 образцов были приобретены на местном рынке камнесамоцветного сырья. В общей сложности коллекция насчитывала 144 образца. Петрографическое исследование шлифов выполнялось в РЦ «Геомодель» СПбГУ на оптическом поляризационном микроскопе Leica DM4500 P, оснащенный цифровой камерой Leica DFC 495 при увеличении $\times 200$ и $\times 400$. Там же проводилось исследование твердофазных и газожидких включений в зернах шпинели в плоскополированных пластинках.

Минералы идентифицированы методами электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. Электронно-микроскопические анализы проводились на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с энергодисперсионной приставкой Oxford X-Max 20 в РЦ «Геомодель», СПбГУ (аналитики Н.С. Власенко и В.В. Шиловских) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 1 нА и времени анализа 20 сек. Рамановские спектры

сняты на спектрометре Horiba LabRam HR800 в РЦ «Геомодель», СПбГУ (аналитик В.Н. Бочаров) при следующих параметрах: лазер 514 нм максимальной мощностью 50 мВт, объектив 50х, время накопления точки 20–30 с. Юстировка прибора проводилась по Si стандарту на частоте 520.7 см^{-1} . Разрешение спектральное 2 см^{-1} , пространственное – 1 мкм.

Микроэлементный состав шпинели изучен методом ЛА-ИСП-МС в сертификационно-испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка, Московская обл.) на квадрупольном масс-спектрометре X-series 2 (Thermo Fisher Scientific, США). Распыление образца производилось импульсным лазером с длиной волны 266 нм, мощность лазера в импульсе составляла 3.5 мДж, длительность импульса 4 нс, частота повторения импульсов 10 Гц, диаметр пятна лазера на образце 60–100 мкм. Калибровка проводилась с использованием стандартных образцов NIST SRM-610–SRM-616 с последующей нормировкой по внутреннему стандарту. В качестве внутреннего стандарта для шпинели выбирался Mg.

ЛА-ИСП-МС анализ шпинели был также проведен на масс-спектрометре Agilent 7700х ICP-MS в Центре обработки изображений и анализа при

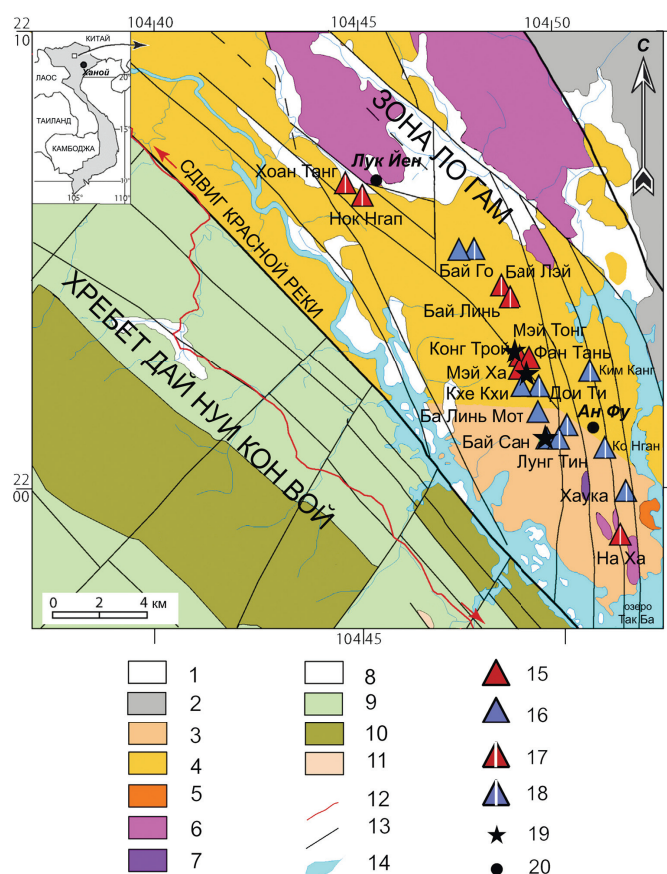


Рис. 2. Схема геологического строения зоны Ло Гам с участками опробования (по Long et al., 2018 с изменениями).

1–7 – Зона Ло Гам: 1 – четвертичные отложения, 2 – свита Дай Ти, 3 – свита Ан Фу, 4 – свита Так Ба, 5 – комплекс Нуи Чуа, 6 – магматический комплекс Фиа Биок, 7 – магматический комплекс Фиа Ма; 8–11 – зона Дэй Нуи Кон Вой: 8 – четвертичные отложения, 9 – свита Нгои Чи, 10 – свита Нуи Вой, 11 – магматический комплекс Тан Хуонг; 12 – дороги; 13 – разломы; 14 – озера и реки; 15, 16 – месторождения шпинели в коренных отложениях: 15 – красная, розовая и прочая шпинель, 16 – синяя шпинель; 17, 18 – месторождения шпинели в россыпях: 17 – красная, розовая и прочая шпинель, 18 – синяя шпинель; 19 – точки отбора образцов, 20 – населенные пункты.

Fig. 2. Schematic geological map of the Lo Gam Zone in the Northern Vietnam, modified after (Long et al., 2018).

1–7 – Lo Gam Zone: 1 – Quaternary sediments, 2 – Dai Thi Formation, 3 – An Phu Formation, 4 – Thac Ba Formation, 5 – Nui Chua complex, 6 – Phia Bioc igneous complex, 7 – Phia Ma igneous complex; 8–11 – Day Nui Con Voi Range: 8 – Quaternary sediments, 9 – Ngoi Chi Formation, 10 – Nui Voi Formation, 11 – Tan Huong igneous complex; 12 – roads; 13 – faults; 14 – lakes and rivers; 15, 16 – primary spinel deposits: 15 – red, pink and other spinel, 16 – blue spinel; 17, 18 – placer spinel deposits: 17 – red, pink and other spinel, 18 – blue spinel; 19 – sampling locations; 20 – settlements.

Музее естественной истории (г. Лондон, Великобритания) при размере пучка 45 мкм, частоте 10 Гц, плотности потока 3.50 Дж/см². В качестве стандартов использовались BC28, NIST 612, NIST 610, BCR 2, GSD-1G, BHVO-2; данные нормализовались по Al. Всего сделано 406 анализов 74 образцов, причем на каждое зерно сделано от 2 до 32 определений.

Геологическое строение месторождения

Месторождение Лук Йен расположено на севере Вьетнама в провинции Йен Бай. В геологи-

ческом отношении данная территория разделяется на две крупные структурные зоны: Ло Гам в северо-восточной части и хребет Дей Нуи Кон Вой в юго-западной части (рис. 2), разделенные разломом Красной реки (Chauviré et al., 2015; Fallick et al., 2019).

Зона Ло Гам в северной части сложена, главным образом, слюдяными сланцами, гнейсами и мигматитами позднепротерозойского-раннекембрийского возраста, чередующимися с прослоями кварцитов и мраморов. В южной части зоны развиты преимущественно блочные кальцит-доломи-

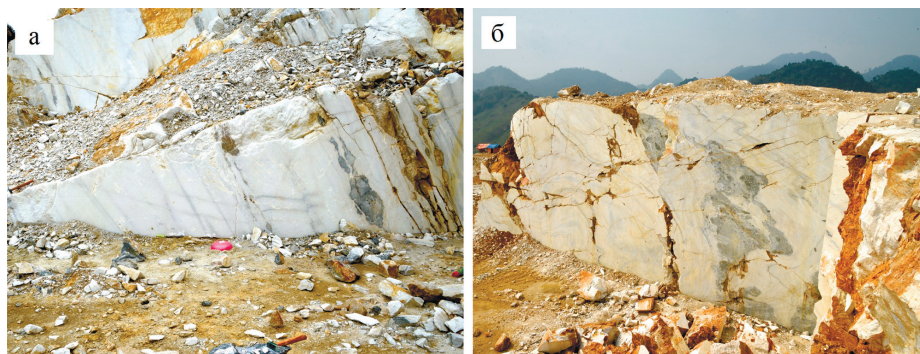


Рис. 3. Обнажения мраморов в стенке карьера:

а – разноориентированная полосчатость и мелкие опрокинутые складки с рубинами; б – пустые мрамора, прорываемые по трещинам телами альбититов.

Fig. 3. Marble outcrops in a quarry wall:

a – variously oriented banding and small reversed folds with ruby; б – barren marbles cut by albitite bodies.

товые мрамора с флогопитом, клиногумитом, графитом (Long et al., 2004).

Мрамора имеют белый и серовато-белый цвет, для них характерна полосчатость в нескольких различных направлениях (рис. 3а), обусловленная присутствием скоплений оксидов железа, клиногумита и хлорита. Местами мрамора интенсивно дислоцированы (рис. 3б) и прорваны разнообразными интрузивными породами: дайками оливиновых базальтов, нефелиновых сиенитов, гранитов и пегматитов. По трещинам развиваются тела кальцит-альбититовых скарнов. На контакте интрузивных тел с мраморами отмечаются диопсид-гранатовые известковые скарны. Небольшие линзы гранитоидов и пегматоидов метаморфизованы и ориентированы параллельно основной полосчатости мраморов.

Минералогия шпинельсодержащих мраморов

Шпинель встречается на месторождении исключительно в мраморах. Чаще всего минерал наблюдается в виде идиоморфных октаэдрических кристаллов размером от 2 до 30 мм, реже зерен неправильной формы. Цвет шпинели варьирует от розового, красного, сиреневого и бурого до бледно-голубого, ярко-голубого и голубовато-синего (рис. 4).

Мрамора представляют собой преимущественно мелко-среднезернистые кальцит-доломитовые породы с переменным соотношением карбонатных минералов. Часто наблюдаются симплектитовые срастания кальцита и доломита. В качестве второстепенных минералов присутствуют паргасит, клиногумит, форстерит, графит, реже хондрит-норбергит, пирит и пирротин. Среди аксессуарных минералов встречаются апатит, титанит, бадделейт,

циркон, торит, торианит, уранинит. В небольших количествах также были обнаружены флюорит, маргарит, хлорит, тальк и серпентин. Структура мраморов гранобластовая, гетеробластовая, реже немато- и лепидогранобластовая в местах скопления амфиболов и чешуек парагонита и графита.

На контакте мраморов с интрузивными породами появляются алюмосиликатные фазы, типичные для скарновой ассоциации: основной плагиоклаз (андезин-лабрадор), калиевый полевой шпат, кварц, везувинан, гранаты гроссуляр-андрадитового ряда, диопсид-геденбергит, титанит, куммингтонит и жедрит.

На основе петрографического и минералогического изучения мраморов нами выделено пять типов шпинели, различающихся по цвету и набору ассоциирующих (совместно встречающихся) минералов.

Лиловая и розовато-сиреневая шпинель типа 1 (ассоциация 3/1, рис. 4а) встречается, главным образом, в белых мелкозернистых кальцит-доломитовых мраморах в районе Конг Трой. Шпинель формирует в породе мелкие гипидиоморфные кристаллы размером от 1–2 до 10 мм. Кальцит и доломит образуют симплектитовые срастания, причем в одних местах доминирует кальцит, тогда как в других отмечается преобладание гипидиоморфного доломита, выделения которого ориентированы в одном направлении, вплоть до образования чисто доломитовых прослоев. Среди второстепенных минералов присутствуют форстерит, паргасит и клиногумит, а также единичные чешуйки графита и зернышки апатита. Шпинель содержит многочисленные включения кальцита, доломита, апатита, форстерита, паргасита, клиногумита, реже отдельные кристаллы и зерна циркона и флюорита, редко титанита, рутила, пирита, пирротина, молибденита, галенита, хлорита (амезита), диаспора,

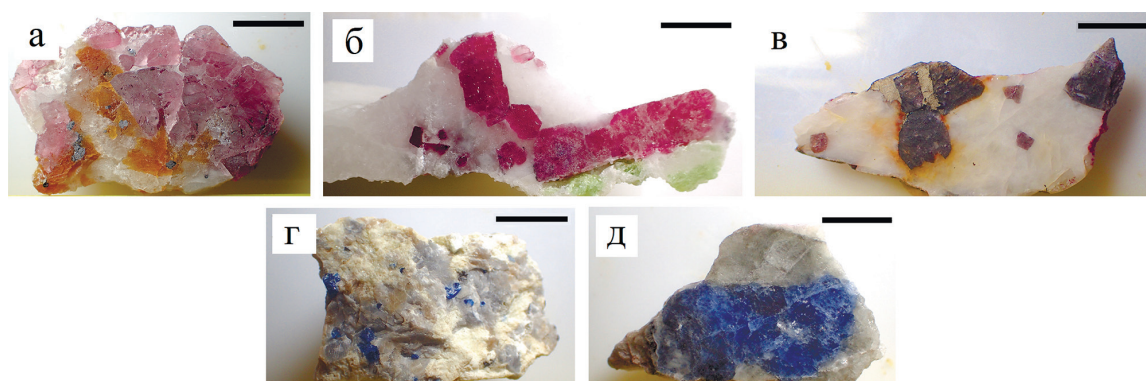


Рис. 4. Основные разновидности шпинелей месторождения Лук Йен:

а – розовато-лиловая шпинель типа 1 с клингогумитом и форстеритом; б – ярко-красная шпинель типа 2 с паргаситом; в – фиолетовая шпинель типа 3 с пирротинитом и корундом; г – ярко-голубая шпинель типа 4 с хондродитом, норбергитом и флюоритом; д – голубовато-синяя шпинель типа 5 с форстеритом и паргаситом. Масштаб – 1 см.

Fig. 4. Main spinel types of the Luc Yen deposit:

а – type 1 pinkish lilac spinel associated with clinogumite and forsterite; б – type 2 brightly red spinel with pargasite; в – type 3 violet spinel associated with pyrrhotite and corundum; г – type 4 brightly blue spinel with chondrodite, norbergite and fluorite; д – type 5 bluish spinel with forsterite and pargasite. Scale bar is 1 cm.

брусита, чешуйки графита. Методом рамановской спектроскопии в ней идентифицированы такие редкие минералы, как тинтисит $\text{Fe}^{3+}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и манассеит $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В одном образце шпинели обнаружено зерно халькоалюмита $\text{CuAl}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в оторочке диаспора $\text{AlO}(\text{OH})$. Включения шпинели содержатся в зернах форстерита в виде микроскопических сростков с апатитом и пирротинитом.

В районе Конг Трой нами установлена ярко-розовая, ярко-красная и темно-красная шпинель типа 2 (ассоциация 3/2, рис. 4б). Она встречается в виде небольших округлых зерен размером 1–4 мм, реже в виде удлинённых хорошо оформленных кристаллов, достигающих в длину 3.0–3.5 см. В кальцит-доломитовых мраморах она ассоциирует с форстеритом и зеленым паргаситом. Кальцит присутствует в виде крупных выделений до 1.5–2.0 см, по которым развиваются более мелкие зерна кальцита и доломита. Структура породы немагнотгранобластовая, гетеробластовая, друзитовая. Шпинель иногда обрастает «рубашкой» зеленого паргасита и содержит многочисленные включения кальцита, доломита, форстерита, паргасита, апатита, хлорита и единичные зерна магнетита, кордиерита, пирита, пирротина, титаниста, рутила, талька, серпентина, ксантофиллита, флогопита, циркона и цирконолита.

В среднезернистых доломит-кальцитовых мраморах урочища Бай Сан обнаружены крупные сильно трещиноватые фиолетовые и коричневато-лиловые, бурые идиоморфные кристаллы, реже округлые зерна шпинели типа 3 (ассоциация 3/3,

рис. 4в) размером до 12 мм. В этих породах она ассоциирует с пирротинитом и корундом, которые часто обрастают и замещают ее по трещинам (рис. 5а). Отдельные участки таких зерен прозрачны и имеют темно-фиолетовый или светло-розовый цвет.

Розовато-бежевые мрамора, вмещающие шпинель этого типа, сложены крупными ксеноморфными зернами кальцита размером от 1 до 8 мм с неровными зазубренными краями. В пространстве между ними иногда по прожилкам развивается доломит, а также титанит, пирит и пирротин. Местами наблюдаются симплектитовые структуры взаимного прорастания карбонатов. Структура самих мраморов гетеробластовая, гранобластовая, друзитовая. Шпинель этого типа содержит включения кальцита, доломита, апатита, корунда, пирротина, рутила, хлорита и единичные включения паргасита, пирита, халькопирита, кобальтина, бадделеита, торианита, монацита, колумбита, арсенипирита, парагонита, жедрита и диаспора.

Ярко-голубая шпинель типа 4 (ассоциация 4/1, рис. 4г) обнаружена нами впервые в районе Фан Тханх в розовато-серых хондродит-кальцитовых мраморах с обильными выделениями графита (Sokolov et al., 2019). Кальцит темно-серого цвета образует интенсивно ожелезненные (до бурого) зерна размером 2–3 мм, местами с микровключениями доломита. Крупные (0.5–1.0 см) выделения хондродита трещиноваты, замещаются ассоциацией кальцит+флюорит+хлорит (рис. 5б) и содержат реликты зерен сильвина. Графит присутствует в породе в виде мелких удлиненных чешуек и гнез-

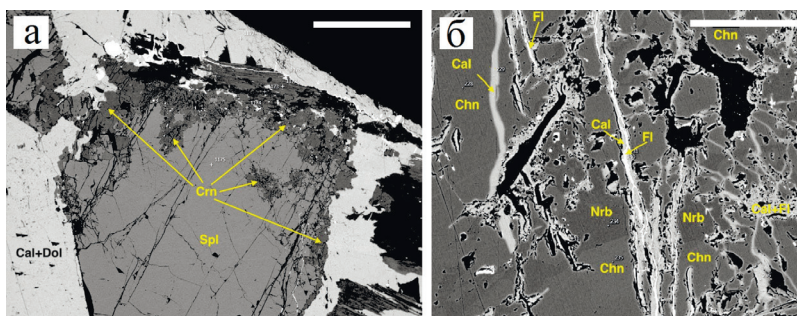


Рис. 5. Микроструктуры зерен шпинели и ассоциирующих минералов:

а – шпинель типа 3 в кальцит-доломитовом (Cal+Dol) агрегате, по краям и по трещинам замещаемая корундом (Crm), масштаб 500 мкм; б – хондродит (Chn) и норбергит (Nrb), замещаемые по трещинам кальцитом (Cal) и флюоритом (Fl) в кальцитовых мраморах со шпинелью типа 4, масштаб 100 мкм. BSE фото.

Fig. 5. Microtextures of spinel grains and associated minerals:

а – type 3 spinel (Spl) in calcite-dolomite (Cal+Dol) matrix replaced by corundum (Crm), scale bar is 500 μm ; б – chondrodite (Chn) and norbergite (Nrb) replaced by calcite (Cal) and fluorite (Fl) in marbles with type 4 spinel, scale bar is 100 μm . BSE images.

дообразных скоплений. Также отмечаются единичные выделения флогопита и аспидолита. В породе впервые обнаружен леонардсенит $\text{MgAlF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Шпинель присутствует в виде небольших (от 1 до 7 мм) гипидиоморфных зерен, по которым развивается хлорит. Снаружи и по трещинам шпинель замещается кальцитом и содержит включения кальцита, доломита, рутила, пентландита, клиногумита, хондродита, норбергита, гумита и флюорита.

Синяя шпинель типа 5 (ассоциация 4/2) голубовато-синего оттенка распространена в среднезернистых кальцит-доломитовых мраморах в ассоциации с паргаситом и зеленовато-серым форстеритом (рис. 4д). Образцы с этой шпинелью не имеют топографической и геологической привязки, т.к. приобретены на местном камнесамоцветном рынке. Основным порообразующим минералом здесь также является кальцит серого цвета, который местами образует с доломитом симплектитовые срастания. В отдельных участках отмечается преобладание доломита над кальцитом. Паргасит и форстерит присутствуют в качестве второстепенных минералов. Последний образует крупные зерна на контакте с выделениями шпинели и содержит многочисленные включения паргасита, а также единичные брусита, титанита и циркона. По краям форстерит обрастается энстатитом и куммингтонитом, а по трещинам замещается серпентином. Куммингтонит содержит многочисленные равномерно распределенные микровключения пирита. Также в породе встречаются хлорит, серпентин и тальк.

Шпинель присутствует в породе в виде гипидиоморфных кристаллов и содержит включения кальцита, доломита, форстерита, апатита, графита,

пирита, брусита, диаспора, жедрита, куммингтонита, сферокобальтита, алланита и циркона.

В зернах шпинели наблюдаются характерные для Вьетнама (Hughes, 2017) звездчатые дефекты, организованные в ряды по типу «колючей проволоки». Также встречаются флюидные включения имеющие форму отрицательных кристаллов и единичные очень мелкие округлые первичные газожидкие включения (рис. 6а). Наиболее распространенным типом включений являются вторичные – напоминающие отпечатки пальца скопления флюида, а также заполненные флюидом полости и взрывные трещины (рис. 6б). Кроме того, часто наблюдаются флюидные включения, расположенные по зонам роста кристаллов.

Химический состав шпинелей

Основными компонентами благородной шпинели месторождения являются оксиды Al и Mg, концентрации которых составляют в среднем 70.48 и 27.84 мас. % соответственно (табл. 1). Примесные элементы представлены Fe (в среднем, 0.47 мас. %, максимум до 5 мас. %), Zn (в среднем, 0.16 мас. %, максимум до 1.4 мас. %), Cr (в среднем 0.18 мас. %, максимум до 1.1 мас. %). Концентрации V, Ti, Mn, Ni, Co, Ga, Be и Li составляют первые десятки и сотни граммов на тонну (табл. 2). В виде микроскопических выделений найдены высокохромистая ганитовая шпинель (Zn до 10 мас. % и Cr до 5 мас. %), а также высокотитанистая (Ti до 3.9 мас. %) с примесью Sn до 0.2 мас. % (рис. 7).

Лиловая и красная шпинель типов 1 и 2 (ассоциации 3/1 и 3/2) максимально обогащены Cr

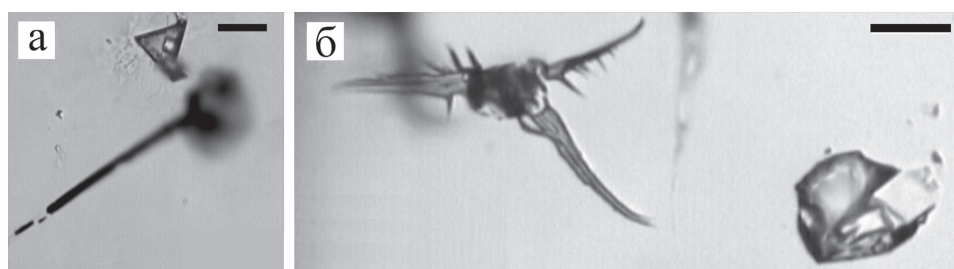


Рис. 6. Флюидные включения в шпинели типа 1:

а – кристалл карбоната в треугольном включении, возможно, с газовым пузырьком; б – взрывные трещины, заполненные флюидом. Масштаб – 10 мкм.

Fig. 6. Fluid inclusions in type 1 spinel:

а – carbonate crystal in a triangle inclusion possibly with a vapor bubble; б – explosive fractures filled by fluid. Scale bar is 10 μm.

Таблица 1

Средний химический состав шпинелей месторождения Лук Йен по данным рентгеновского микроанализа (мас. %)

Table 1

Average chemical composition of spinel of the Luc Yen deposit (wt %)

Элементы	Тип 1	Тип 2	Тип 3	Тип 4	Тип 5
n	87	47	17	19	34
MgO	27.56	27.53	27.38	27.47	25.09
Al ₂ O ₃	71.21	71.04	71.01	71.52	70.57
FeO	0.96	0.84	0.41	0.93	4.09
ZnO	0.19	0.06	1.20	0.01	0.11
Cr ₂ O ₃	0.07	0.53	0.00	0.07	0.15
Сумма	99.99	100.00	100.00	100.00	100.01
Формульные коэффициенты					
Mg	0.978	0.978	0.974	0.975	0.910
Al	1.998	1.994	1.997	2.006	2.009
Fe	0.019	0.017	0.008	0.018	0.083
Zn	0.003	0.001	0.021	0.000	0.002
Cr	0.001	0.010	0.000	0.001	0.003
Сумма	2.999	3.000	3.000	3.000	3.007

Примечание. n – количество анализов. Формульные коэффициенты рассчитаны на сумму катионов.

Note. n – number of analyses. The formula coefficients are recalculated to cation sum.

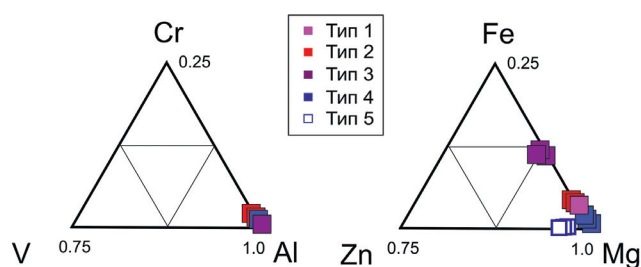


Рис. 7. Соотношение основных компонентов (мас. %) в шпинели разных типов месторождения Лук Йен.

Fig. 7. Chemical composition (wt. %) of different spinel types of the Luc Yen deposit.

и V и обеднены Co, Ni, Zn и Mn. Самые высокие содержания Cr и V наблюдаются в ярко-красных разновидностях (рис. 8). Среди красной шпинели (ассоциация 3/2) можно выделить два подтипа, отличающихся по соотношению V и Cr: для первого

характерны значительные колебания в содержании V (67–1000 г/т) и высокое Cr / V отношение (4–17), тогда как для второго – практически постоянная и высокая концентрация V (1000–2400 г/т) при низком Cr / V отношении (0.5–1.6).

Синяя шпинель месторождения наиболее богата Co, Ni, Zn и Ga и максимально обеднена Be, Ti, V и Cr. Для ярко-голубой шпинели типа 4 (ассоциация 4/1) характерны наиболее высокие содержания Zn (до 14000 г/т) и Ga (до 366 г/т) среди всех изученных разновидностей и примерно равные концентрации Co и Ni (в среднем, 193 и 175 г/т, соответственно). В то же время, голубовато-синяя шпинель типа 5 (ассоциация 4/2) отличается на порядок более низкими концентрациями Zn (в среднем, 350 г/т, максимум до 1000 г/т) и повышенными концентрациями Li, Ti, V, Cr, Fe и

Таблица 2

Средний микроэлементный состав шпинелей месторождения Лук Йен по данным ЛА-ИСП-МС (г/г)

Table 2

Average trace element contents of spinel of the Luc Yen deposit according to LA-ICP-MS data (ppm)

Тип шпинели	Цвет	n	Элементы	Li	Be	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Zn	Ga
Тип 1	Лиловые, розовато-сиреневые	30	Среднее	45	10	75	392	775	74	5375	33	6	622	139
			Мин.	5	3	4	2	8	20	1388	0.9	0.3	62	35
			Макс.	152	45	156	979	4048	229	16441	118	27	5421	573
			Ст. откл.	42	8	57	352	942	40	3710	28	5	1063	96
Тип 2	Ярко-розовые, красные, темно-красные	20	Среднее	41	11	97	889	4600	55	4681	28	4	744	167
			Мин.	5	2	13	67	337	7	1143	0.7	0.2	188	82
			Макс.	125	28	209	2405	11635	138	17627	106	9	2081	246
			Ст. откл.	33	6	48	705	3698	35	3626	27	2	463	56
Тип 3	Фиолетовые, коричневато-лиловые	10	Среднее	224	31	102	313	1290	165	27639	86	29	2024	96
			Мин.	27	11	66	87	439	28	9755	11	10	748	69
			Макс.	413	57	210	830	2433	338	51528	230	60	4427	213
			Ст. откл.	128	17	47	221	645	103	16982	66	20	1172	44
Тип 4	Ярко-голубые	5	Среднее	21	8	20	241	115	132	3680	175	193	10985	261
			Мин.	12	8	16	183	24	86	3025	147	124	7371	218
			Макс.	28	9	31	414	353	162	4144	239	284	14336	366
			Ст. откл.	7	0	6	97	141	31	498	37	62	2832	62
Тип 5	Голубовато-синие	9	Среднее	206	4	94	166	644	134	7590	599	110	351	145
			Мин.	54	2	48	105	183	94	4013	366	77	133	118
			Макс.	418	6	135	211	1108	212	10500	873	179	1009	203
			Ст. откл.	100	1	33	38	293	34	1985	168	29	288	28

Примечание. Мин., макс., ст. откл. – минимальное и максимальное значение и стандартное отклонение, соответственно; n – количество образцов.

Note. Мин., макс., ст. откл. – minimum and maximum values and standard deviation (1 sigma), respectively; n – number of samples.

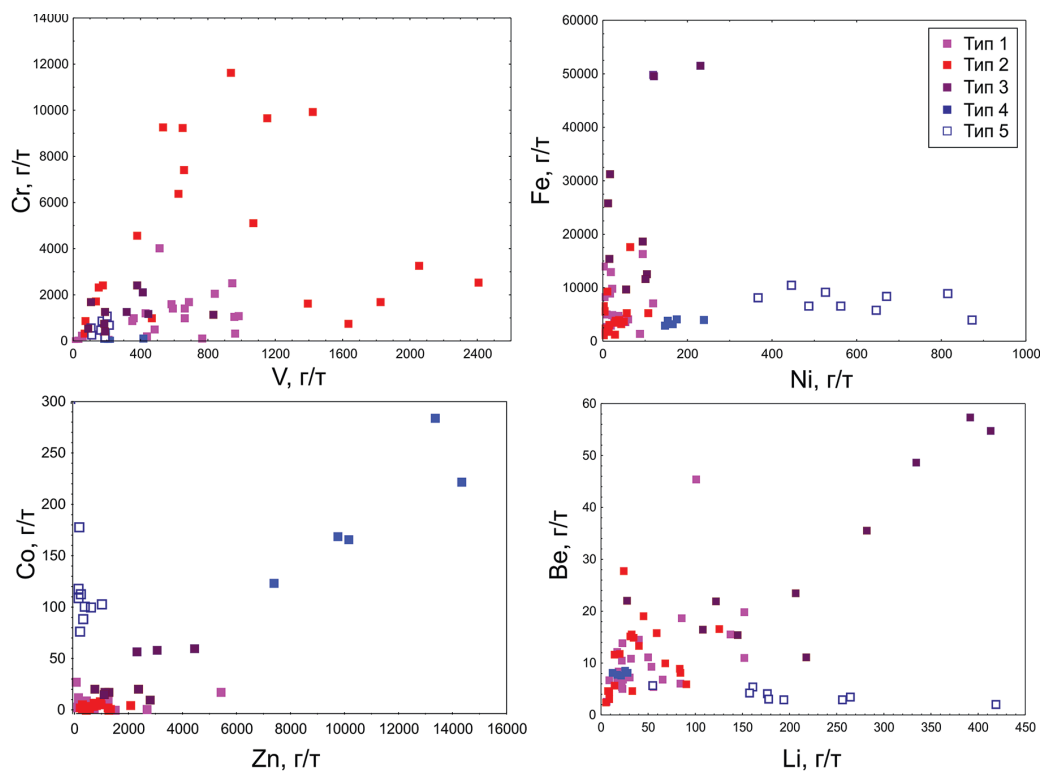


Рис. 8. Соотношение основных элементов-примесей в шпинели разных типов месторождения Лук Йен.

Fig. 8. Correlation between trace elements of different spinel types of the Luc Yen deposit.

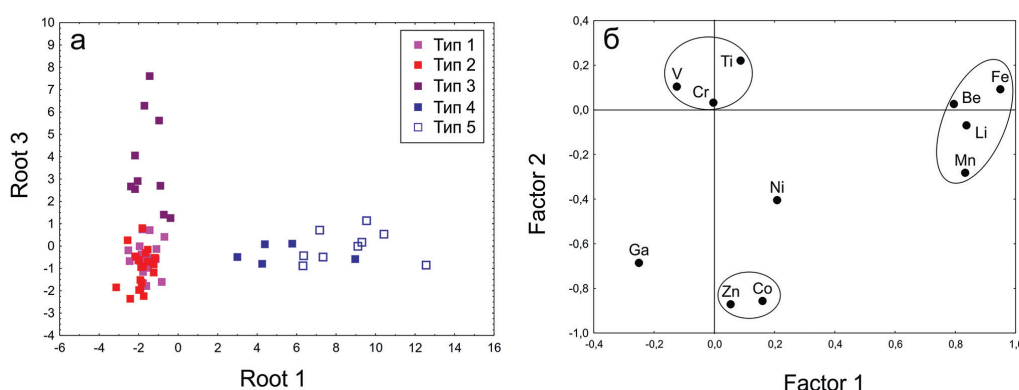


Рис. 9. Отличия между шпинелью разных типов месторождения Лук Йен по результатам дискриминантного (а) и факторного (б) анализа ее составов.

Fig. 9. Differences between different spinel types of the Luc Yen deposit according to the results of discriminant (a) and factor (b) analyses of its composition.

Ni (до 870 г/т) с ярко выраженным преобладанием Ni над Co.

Обработка всех данных по химическому составу шпинелей месторождения методами многомерной статистики (дискриминантным, факторным анализами методом главных компонент) показала, что основной вклад в отличие разных типов шпинели вносят Ni и Zn и, в меньшей степени, Cr, Co, Li, Ti, Ga и V. На рисунке 9а видно, что разные типы шпинели занимают обособленные поля, за исключением лиловой и красной типов 1 и 2, которые отличаются значимо лишь по уровням содержания Cr. Факторный анализ (рис. 9б) позволил установить, что 67 % общей изменчивости состава шпинелей обусловлено действием трех главных факторов: 1 фактор – Fe, Mn, Li, Be, 2 фактор – Co и Zn и 3 фактор – Cr и V.

Обсуждение результатов

По результатам петрографических и минералогических исследований установлено, что шпинель месторождения Лук Йен неоднородна и подразделяется на несколько типов по набору ассоциирующих минералов и микроэлементному составу.

Основными минералами, присутствующими во всех ассоциациях со шпинелью, являются кальцит и доломит, пропорции которых значительно варьируют. Мрамора со шпинелью типов 3 и 4 преимущественно кальцитовые, тогда как в остальных доля доломита составляет от 10 до 50 %. Лиловая и розовато-сиреневая шпинель типа 1 ассоциирует с форстеритом, паргаситом и клиногумитом, тогда как красная типа 2 – исключительно с форстеритом и паргаситом. По химическому составу шпинель типов 1 и 2 наиболее богата Cr и V: максимальные

установленные нами концентрации элементов-хромофоров в шпинелях этого типа составляют 11635 г/т Cr, 2405 г/т V и 17600 г/т Fe. Полученные данные хорошо согласуются с результатами других исследователей (Malsy, Klemm, 2010; Giuliani et al., 2017) и несколько превышают (от 2 до 10 раз) результаты, приводимые в работах (Peretti, 2003; Huong et al., 2018).

Фиолетовая и бурая шпинель типа 3 не была описана ранее на месторождении. Она интенсивно трещиновата, замещается корундом и содержит акцессорные Sn, As, Nb-содержащие минералы (Sn-шпинель, монацит, пирит, арсенопирит, халькопирит, кобальтин, колумбит). Шпинель этого типа отличается наиболее высокими концентрациями Fe (до 50 000 г/т), Mn (до 338 г/т), Li (до 413 г/т) и Be (до 57 г/т) относительно других разновидностей. Мы полагаем, что высокие концентрации литофильных элементов (Li, Be) и присутствие в этих шпинелях включений Sn, Nb и As-содержащих фаз могут свидетельствовать об участии внешних метасоматических флюидов в процессе формирования фиолетовой шпинели типа 3. Сходная ассоциация минералов была установлена для шпинели из скарновых месторождений Бирмы и Китая (Александров, Сенин, 2002; Themelis, 2008). Еще одним аргументом в пользу этой гипотезы является наличие интрузивных тел альбититов и нефелиновых сиенитов, прорывающих мрамора в пределах зоны Ло Гам, в результате чего формируется ассоциация минералов, включающая диопсид, куммингтонит, жедрит, которые обнаруживаются в шпинели в виде включений.

Ярко-голубая шпинель типа 4 характеризуется максимально высокими концентрациями Zn (до

14 000 г/т) и повышенными – V и Ga при примерно равных содержаниях Co и Ni. В то же время, голубовато-синяя шпинель типа 5, описанная ранее (Chauvire et al., 2015; Huong et al., 2018) и встреченная исключительно в ассоциации с форстеритом и паргаситом резко отличается от ярко-голубой шпинели типа 4 по химическому составу: для нее типичны на порядок более низкие концентрации Zn, а также пониженные – Be и Ga при резком преобладании Ni над Co. Концентрации Li, Be, Co и Ni, приводимые в работах (Chauvire et al., 2015; Huong et al., 2018) на 1–2 порядка выше полученных нами значений.

Ранее была описана неоднородность химического состава разноокрашенной шпинели, отобранной из разных частей месторождения Лук Йен (Giuliani et al., 2017; Long et al., 2018). Однако здесь рассматривались вариации лишь ограниченного круга элементов с высокими концентрациями (Fe, Mn, Ti, Cr, V, Zn, Co, Ni), установленные микронзондовым методом. Наши ЛА-ИСП-МС данные не подтверждают возможность разделения шпинели по соотношению Fe, Cr, V и Zn. В то же время, разделение шпинели на дискриминантных диаграммах на отдельные обособленные поля и выделение трех ортогональных факторов, соответствующих накоплению различных примесных элементов позволяет говорить о существовании трех различных геологических процессов, приведших к формированию всего многообразия шпинели на месторождении Лук Йен.

Изучение включений в зернах шпинели показало практически полное отсутствие первичных газозоно-жидких и крайне малое количество вторичных флюидных включений, что свидетельствует о крайне медленных условиях ее формирования (Sutthirath et al., 2008). Гораздо более распространены минеральные включения и их сростки, представленные карбонатами, паргаситом, форстеритом, клиногумитом, хондродитом. Сопоставление полученных данных с результатами предшествующих исследований шпинели месторождения Лук Йен (Gübelin, Koivula, 1986; Malsy, Klemm, 2010; Huong et al., 2012; Chauvire et al., 2015; Hughes, 2017) показало, что в них содержатся не описанные ранее минералы, такие как: бадделеит, брусит, галенит, гумит, клиногумит, диаспор, диопсид, жедрит, кордиерит, кобальтин, корунд, ксантофиллит, куммингтонит, леонардсенит, манассеит, маргарит, молибденит, монацит, мусковит, норбергит, паргасит, пирротин, рутил, серпентин, сферокобальтит, сильвин, тальк,

тинтисит, торианит, тремолит, флогопит, флюорит, форстерит, халькопирит, хлорит, хондродит, цирконолит, энстатит. Ранее в шпинелях месторождения Лук Йен также обнаружены зерна калиевого полевого шпата и гётита (Gübelin, Koivula, 1986; Malsy, Klemm, 2010; Huong et al., 2012).

Анализ данных по включениям в шпинели Вьетнама и других регионов мира (Phyo et al., 2019) показал, что по набору твердофазных включений шпинель месторождения Лук Йен наиболее близка к шпинели расположенных рядом месторождений Могока (Бирма). Для нее также характерно присутствие карбонатных минералов (кальцит, доломит, магнезит), паргасита, клиногумита, хондродита, графита, флогопита, сульфидов (галенит, молибденит, пирротин) и широкого спектра акцессорных минералов: брусита, диаспора, бадделеита, циркона. Примечательно, что ряд минералов, обнаруженных в виде включений в шпинели Могока (хондродит, норбергит, бадделеит, галит) относится к скарновой ассоциации (Александров, Сенин, 2002; Themelis, 2008). Присутствие этих минералов во включениях в шпинели месторождения Лук Йен, на наш взгляд, может также выступать аргументом в пользу гипотезы об участии процессов контактового метаморфизма в формировании, по крайней мере, части шпинели на данном месторождении.

Заключение

Проведенный комплекс минералого-геохимических и петрографических исследований позволил разделить благородную шпинель месторождения Лук Йен на несколько типов, отличающихся по цвету, ассоциирующим минералам и микроэлементному составу. Если в районе Конг Трой лиловая шпинель встречается исключительно в ассоциации с форстеритом, паргаситом и клиногумитом, то красная – лишь с форстеритом и паргаситом. При этом красная шпинель максимально обогащена Cr, V и Ti. В то же время фиолетовая и бурая шпинель Бай Сан ассоциирует с сульфидами, корундом, плагиоклазом, флогопитом, паргаситом и резко отличаются по химическому составу от шпинели Конг Трой: она на порядок богаче Fe и в несколько раз – Mn, Ti, Be и Li. Синяя шпинель также имеет специфический химический состав и другие минеральные парагенезисы: она богата Zn, Co, Ni и ассоциирует с высокофтористыми минералами, такими как хондродит-норбергит и флюорит, а также с форстеритом и паргаситом (Sokolov et al., 2019).

Подобное отличие не может не вызывать вопроса о причинах образования столь различной минерализации в пределах одного месторождения.

Микроскопические исследования шпинели месторождения Лук Йен позволили установить в них присутствие в виде включений 47 различных минералов, из которых 38 описаны впервые. Наиболее близкий набор фаз был обнаружен в шпинели близлежащего месторождения Могок в Бирме (Phu et al., 2019). Стоит также отметить, что в фиолетовой шпинели типа 3 и ярко-голубой типа 4 встречаются минералы, описанные на месторождении Могок и типичные именно для гидротермально-метасоматических и скарновых ассоциаций – флюорит, хондродит, норбергит, диопсид, бадделиит, кобальтин (Themelis, 2008).

Генезис шпинелей месторождения Лук Йен рассматривается как результат изохимического регионального метаморфизма карбонатных толщ, содержащих прослойки эвапоритов (Garnier et al., 2008; Chauvire et al., 2015; Long et al., 2018). Богатые F, Cl и S флюиды, формирующиеся при плавлении солевых толщ, по мнению Гарниера с соавторами (Garnier et al., 2008), мобилизовали алюминий и некоторые переходные металлы (Cr, V, Fe, Co) из исходных осадочных пород либо из переслаивающихся с мраморами амфиболитов. Высокая степень метаморфизма (верхи амфиболитовой – низы гранулитовой фации) и наличие необходимых элементов привели формированию всего разнообразия шпинели.

Однако результаты изучения изотопного состава кислорода шпинели, рубина и ряда других минералов в мраморах месторождения (Hauzenberger et al., 2003) показало, что их кристаллизация происходила в неравновесных условиях при участии флюида магматического или метаморфического генезиса. Наши данные также позволяют предполагать присутствие высокофтористого богатого литофильными элементами флюида в процессе формирования, по крайней мере, части шпинели – фиолетовой и лилово-коричневой типа 3 и ярко-голубой типа 4. Не исключено также, что шпинель разных типов в пределах месторождения образовалась не только в различных условиях (исходный состав протолита, доля и состав флюида, P-T условия), но и в разных временных интервалах, как это было установлено для шпинели и рубина по результатам геохронологических исследований (Garnier et al., 2005). Мы полагаем, что дальнейшее изотопно-геохронологическое исследование шпинели и ассоци-

ирующих минералов должны в значительной способствовать решению этого вопроса.

Авторы выражают благодарность В.В. Шиловских, Н.С. Власенко и В.Н. Бочарову (РЦ «Геомодель», СПбГУ) за электронно-микроскопические и рамановские исследования, В.А. Хвостикову (Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, г. Черноголовка) – за выполнение ЛА-ИСП-МС анализов, Е.В. Толмачевой (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург) – за помощь при изучении включений в зернах шпинели и А.Н. Зайцеву (СПбГУ) – за ценные замечания, высказанные в ходе рецензирования статьи. При выполнении исследования использована аппаратная база РЦ «Геомодель» и РЦ «Методы анализа состава вещества», Научный парк СПбГУ. Финансирование исследования осуществлялось фирмой ООО Соколов.

Литература

- Александров С.М., Сенин В.Г.** (2002) Генезис и состав шпинелидов и их ассоциации в грейзенизированных магнезиальных скарнах и доломитах месторождения Сяньхуалин, КНР. *Геохимия*, (9), 952–966.
- Барнов Н.Г., Мельников Е.П., Викторов М.А.** (2016) Минералогия месторождений благородных корундов мира. *Отечественная геология*, (1), 39–45.
- Киевленко Е.Я.** (2001) Геология самоцветов. М., Экост, 582 с.
- Chauvire B., Rondeau B., Fritsch E., Ressigeac Ph., Devidal J.-L.** (2015) Blue spinel from the Luc Yen district of Vietnam. *Gems & Gemology*, **51**(1), 2–17.
- Fallick A.E., Giuliani G., Rigaudier Th., Boyce A. J., Long Ph. V., Pardieu V.** (2019) 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*, **351**(1), 27–36.
- Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A.E., Dubessy J., Banks D., Hoang Q.V., Lhomme Th., Maluski H., Pecher A., Bakhsh K.A., Pham V.L., Phan T.T., Schwarz D.** (2008) Marble-hosted ruby deposits from central and Southeast Asia: towards a new genetic model. *Ore Geology Reviews*, **34**, 169–191.
- Garnier V., Ohnenstetter D., Giuliani G., Maluski H., Deloule E., Phan Trong T., Pham Van L., Hoang Quang V.** (2005) Age and significance of ruby-bearing marble from the Red River Shear Zone, northern Vietnam. *The Canadian Mineralogist*, **43**, 1315–1329.
- Garnier V.** (2003) Les gisements de rubis associées aux marbres de l'Asie centrale et du Sud-Est: genèse et caractérisation isotopique. Ph.D. Thesis. INPL, Nancy, France, 373 p.

- Giuliani G., Fallick A.E., Boyce A.J., Pardieu V., Pham V.L.** (2017) Pink and red spinels in marble: trace elements, oxygen isotopes, and sources. *The Canadian Mineralogist*, **55**, 743–761.
- Gübelin E.J., Koivula J.I.** (1986) Photoatlas of inclusions in gemstones. ABC Edition, 532 p.
- Häger T., Hauenberger C., Lehmann C., Zimmer D., Nguyen Ngoc Khoi, Duong Anh Tuan, Le Thi-Thu Huong, Hofmeister W.** (2013) Causes of colour of natural untreated spinels from Vietnam in comparison to flame fusion and flux grown synthetics. *33rd International Gemmological Conference*, 89–91.
- Hauenberger C.A., Häger T., Hofmeister W., Quang V.X., Rohan Fernando G.W.A.** (2003) Origin and formation of gem quality corundum from Vietnam. Geo- and Materials-Science on Gem-Minerals of Vietnam. *Proceedings of the International Workshop*, 1–8.
- Hofmeister A.M., Mao H.K.** (2001) Evaluation of shear moduli and other properties of silicates with the spinel structure from IR spectroscopy. *American Mineralogist*, **86**, 622–639.
- Hughes E.B.** (2017) Beyond octahedra: inclusions in spinel. *The Gemmological Association of Hong Kong Journal*, **XXXVIII**, 41–44.
- Huong L.T.-T., Haeger T., Phan T.-L.** (2018) Study of impurity in blue spinel from the Luc Yen mining area, Yen Bai province, Vietnam. *Vietnam Journal Earth Science*, **40**(1), 47–55.
- Huong L.T.-T., Häger T., Hofmeister W., Hauenberger C., Schwarz D., Long P.V., Wehrmeister W., Khoi N.N., Nhung N.T.** (2012) Gemstones from Vietnam: an update. *Gems & Gemology*, **48**(3), 158–176.
- Long P.V., Giuliani G., Fallick A.E., Boyce A.J., Pardieu V.** (2018) Trace elements and oxygen isotopes of gem spinels in marble from the Luc Yen – An Phu areas, Yen Bai province, North Vietnam. *Vietnam Journal of Earth Sciences*, **40**(2), 165–177.
- Long P.V., Giuliani G., Garnier V., Ohnenstetter D.** (2004) Gemstones in Vietnam: a review. *Australian Gemmologist*, **22**(4), 162–168.
- Malsy A.-K., Klemm L.** (2010) Distinction of gem spinels from the Himalayan mountain belt. *Chimia International Journal for Chemistry*, **64**(10), 741–746 pp.
- Peretti A., Günther D.** (2003) Spinel from Namya. *Contributions to Gemology*, (2), 15–18.
- Phyo M.M., Bieler E., Franz L., Balmer W., Krzemnicki M.S.** (2019) Spinel from Mogok, Myanmar – A detailed inclusion study by Raman microspectroscopy and scanning electron microscopy. *The Journal of Gemmology*, **36**(5), 419–435.
- Sokolov P., Kuksa K., Marakhovskaya O., Gussias G.A.** (2019) In search of cobalt blue spinel in Vietnam. *In Color*, Summer, 43, 43–49.
- Sutthirat C., Lapngamchana S., Pisutha-Arnond V., Khoi N.N.** (2008) Petrography and some mineral chemistry of gem-bearing marble from Luc Yen deposit, Northern Vietnam. *Proceedings of the International Symposia on Geoscience resources and Environments of Asian Terrains (GREAT 2008), 4th IGCP 516, and 5th APSEG*, Bangkok, 283–288.
- Themelis T.** (2008) Gems and mines of Mogok. Thailand, Themelis Publisher. 352 p.

References

Aleksandrov S.M., Senin V.G. (2002) [Genesis and composition of spinelids and their assemblages in greisenized Mg skarns and dolomites of the Xianghualing deposit, PRC]. *Geokhimiya [Geochemistry International]*, (9), 952–966. (in Russian)

Barnov N.G., Mel'nikov E.P., Viktorov M.A. (2016) [Mineralogy of world's noble corundum deposits]. *Otechestvennaya geologiya [National Geology]*, (1), 39–45. (in Russian)

Chauvire B., Rondeau B., Fritsch E., Ressigeac Ph., Devidal J.-L. (2015) Blue spinel from the Luc Yen district of Vietnam. *Gems & Gemology*, **51**(1), 2–17.

Fallick A. E., Giuliani G., Rigaudier Th., Boyce A.J., Long Ph. V., Pardieu V. (2019) 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*, **351**(1), 27–36.

Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A.E., Dubessy J., Banks D., Hoang Q.V., Lhomme Th., Maluski H., Pecher A., Bakhsh K.A., Pham V.L., Phan T.T., Schwarz D. (2008) Marble-hosted ruby deposits from central and Southeast Asia: towards a new genetic model. *Ore Geology Reviews*, **34**, 169–191.

Garnier V., Ohnenstetter D., Giuliani G., Maluski H., Deloule E., Phan Trong T., Pham Van L., Hoàng Quang V. (2005) Age and significance of ruby-bearing marble from the Red River Shear Zone, northern Vietnam. *The Canadian Mineralogist*, **43**, 1315–1329.

Garnier V. (2003) Les gisements de rubis associée' s aux marbres de l'Asie centrale et du Sud-Est: gene' se et caracte' risation isotopique. Ph.D. Thesis. INPL, Nancy, France, 373 p.

Giuliani G., Fallick A.E., Boyce A.J., Pardieu V., Pham V.L. (2017) Pink and red spinels in marble: trace elements, oxygen isotopes, and sources. *The Canadian Mineralogist*, **55**, 743–761.

Gübelin E.J., Koivula J.I. (1986) Photoatlas of inclusions in gemstones. ABC Edition, 532 p.

Häger T., Hauenberger C., Lehmann C., Zimmer D., Nguyen Ngoc Khoi, Duong Anh Tuan, Le Thi-Thu Huong, Hofmeister W. (2013) Causes of colour of natural untreated spinels from Vietnam in comparison to flame fusion and flux grown synthetics. *33rd International Gemmological Conference*, 89–91.

Hauenberger C.A., Häger T., Hofmeister W., Quang V.X., Rohan Fernando G.W.A. (2003) Origin and formation of gem quality corundum from Vietnam. Geo- and Materials-Science on Gem-Minerals of Vietnam. *Proceedings of the International Workshop*, 1–8.

- Hofmeister A.M., Mao H.K.** (2001) Evaluation of shear moduli and other properties of silicates with the spinel structure from IR spectroscopy. *American Mineralogist*, **86**, 622–639.
- Hughes E.B.** (2017) Beyond octahedra: inclusions in spinel. *The Gemmological Association of Hong Kong Journal*, **XXXVIII**, 41–44.
- Huong L.T.-T., Haeger T., Phan T.-L.** (2018) Study of impurity in blue spinel from the Luc Yen mining area, Yen Bai province, Vietnam. *Vietnam Journal Earth Science*, **40**(1), 47–55.
- Huong L.T.-T., Häger T., Hofmeister W., Hauzenberger C. Schwarz D., Long P.V., Wehrmeister W., Khoi N.N., Nhung N.T.** (2012) Gemstones from Vietnam: an update. *Gems & Gemology*, **48**(3), 158–176.
- Kievlenko E.Ya.** (2001) [Geology of gemstones]. Moscow, Ekost, 582 p. (in Russian)
- Long P.V., Giuliani G., Fallick A.E., Boyce A.J., Pardieu V.** (2018) Trace elements and oxygen isotopes of gem spinels in marble from the Luc Yen – An Phu areas, Yen Bai province, North Vietnam. *Vietnam Journal of Earth Sciences*, **40**(2), 165–177.
- Long P.V., Giuliani G., Garnier V., Ohnenstetter D.** (2004) Gemstones in Vietnam: a review. *Australian Gemmologist*, **22**(4), 162–168.
- Malsy A.-K., Klemm L.** (2010) Distinction of gem spinels from the Himalayan mountain belt. *Chimia International Journal for Chemistry*, **64**(10), 741–746 pp.
- Peretti A., Günther D.** (2003) Spinel from Namya. *Contributions to Gemology*, (2), 15–18.
- Phyo M.M., Bieler E., Franz L., Balmer W., Krzemnicki M.S.** (2019) Spinel from Mogok, Myanmar – A detailed inclusion study by Raman microspectroscopy and scanning electron microscopy. *The Journal of Gemmology*, **36**(5), 419–435.
- Sokolov P., Kuksa K., Marakhovskaya O., Gussias G.A.** (2019) In search of cobalt blue spinel in Vietnam. *In Color Summer*, 43, 43–49.
- Sutthirat C., Lapngamchana S., Pisutha-Arnond V., Khoi N.N.** (2008) Petrography and some mineral chemistry of gem-bearing marble from Luc Yen deposit, Northern Vietnam. *Proceedings of the International Symposia on Geoscience resources and Environments of Asian Terrains (GREAT 2008), 4th IGCP 516, and 5th APSEG*, Bangkok, 283–288.
- Themelis T.** (2008) Gems and mines of Mogok. Thailand, Themelis Publisher. 352 p.

Статья поступила в редакцию 9 сентября 2019 г.