ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ДИАСПОРА В ПЕРВИЧНЫХ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ В КОРУНДЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУТАРА (ДАЛЬНИЙ ВОСТОК РОССИИ)

С. Ю. Буравлева, О. В. Авченко, В. А. Пахомова

ДВГИ ДВО РАН, Владивосток

s_buravleva@yahoo.com

С помощью метода рамановской спектроскопии (раман-спектрометр Horiba LABRAM HR 800) впервые получены данные о составе первичных флюидных включений в корундах месторождения Сутара (Еврейская автономная область, Дальний Восток России), содержащих диаспор, который обнаружен нами во включениях корунда в качестве дочернего минерала. При помощи программы «Селектор» на основе термодинамического расчета реакции $\frac{1}{2} Al_2O_3 + \frac{1}{2} H_2O = AlOOH$ установлено, что образование

диаспора на корундовой матрице в существенно углекислом флюиде происходит при температуре 305 °С и не зависит от давления. В водно-углекислом флюиде равновесие корунд – диаспор смещается в высокотемпературную область и обнаруживает зависимость от давления. Таким образом, при известном составе водно-углекислого флюида включения диаспора в корундах могут служить своеобразным геотермометром.

Ключевые слова: корунд, первичные включения, диаспор, метаморфизм, программа «Селектор».

CONDITIONS OF FORMATION OF THE DIASPORE IN THE PRIMARY FLUID INCLUSIONS IN CORUNDUM OF THE SUTARA DEPOSIT (RUSSIAN FAR EAST)

S. Y. Buravleva, O. V. Avchenko, V. A. Pakhomova

FEGI FEB RAS, Vladivostok

The data on the composition of primary fluid inclusions in corundum of Sutara deposit were first obtained by Raman spectroscopy using a Horiba LABRAM HR 800 spectrometer. Their primary fluid inclusions contained daughter diaspore crystals, which had not been previously detected in the inclusions of Sutara corundums (Jewish Autonomous Region, Russian Far East). Using Selector software based on thermodynamic calculations reaction: $\frac{1}{2} Al_2O_3 + \frac{1}{2} H_2O = AlOOH$ we found that the formation diaspore at CO₂ fluid occurred at a temper-

ature 305 °C and did not depend on pressure. In the H₂O–CO₂ fluid, the balance of corundum — diaspore shifted in the high temperature section and detected dependence on pressure. Thus, for the known temperature and the composition of H₂O–CO₂ fluid the diaspore inclusion in corundum may serve as geothermometer.

Keywords: corundum; primary inclusions, diaspore, metamorphism, Selector software.

Введение

Изучению корундов посвящена обширная литература [10, 16, 17, 20, 22]. Диаспор в качестве дочерней фазы первичных флюидных включений известен на многих месторождениях и проявлениях корунда [11, 15, 19]. На основе экспериментальных и расчетных данных построены Р-Т-диаграммы системы «диаспор – корунд – вода» (AlO(OH)–Al₂O₃–H₂O) [12, 18], позволяющие установить параметры кристаллизации твердых фаз. Однако результаты этих экспериментов невозможно экстраполировать на природные обстановки, поскольку природные флюиды обогащены углекислотой, метаном и другими компонентами, что вызывает смещение равновесия «диаспор – корунд» в низкотемпературную область.

На примере диаспора, впервые обнаруженного нами в корундах золоторудного месторождения Сутара в качестве дочерней фазы первичных включений [8], с использованием современных методов анализа (методы термобарогеохимии, рамановской спектроскопии) делается попытка определить вероятные условия образования диаспора во включениях на основе физико-химического моделирования системы AlO(OH)–Al₂O₃–H₂O–CO₂–С. Как оказалось, флюидные включения с диаспором могут

служить своеобразным термобарометром, позволяющим восстановить историю физико-химических условий образования корунда.

Цель работы — определение условий возникновения диаспора.

Геологическая обстановка

Район золоторудного месторождения Сутара, где обнаружены корундовая россыпь и коренные проявления корунда — марундиты, находится на территории Еврейской автономной области и является частью Малохинганского террейна. Район месторождения характеризуется широким развитием раннекембрийских метаморфизованных графитоносных гнейсов, кристаллических сланцев и известняков, ордовикских интрузий двуслюдяных турмалиносодержащих лейкогранитов, средне-, позднекарбонных гранодиоритов и гранитов, слагающих Сутарский массив, даек пегматитов (рис. 1).

Марундиты — породы с содержанием корунда до 70–90 %, образуют линзы и жилы на контакте лейкогранитов (пегматитов) и кристаллических сланцев, содержащих ксенолиты карбонатных пород [2, 3, 7]. Руды содержат маргарит, диаспор, рутил, вермикулит и муско-

Рис. 1. Геологическая карта района исследований на основе Государственной геологической карты [4]: 1 — глинистые сланцы, песчаники и известняки (Є1km), 2 — двуслюдяные лейкограниты (Ob), 3 — гранодиориты, граниты и дайки пегматитов (C2-3t), 4 — андезиты, их лавобреккии и туфы (K1st), 5 — туфы и туффиты риолитов (K1sl), 6 — дайки игнимбритов (K2ob), 7 — пески, глины, галечники (N2–Q1bl), 8 — аллювиальные отложения (QIV)

Fig 1. Geological map of the area based on the State geological map [4]: 1 — shales, sandstones and limestones (Є1km), 2 — two-mica leucogranite (Ob), 3 — granodiorite, granite and pegmatite dykes (C2-3t), 4 — andesites, their breccias and tuffs (K1st), 5 — tuffs and tuffites of rhyolites (K1sl), 6 — dikes of ignimbrites (K2ob), 7 — sand, clay, gravel (N2–Q1bl), 8 — alluvial sediments (QIV)

вит, заполняющие промежутки между кристаллами корунда. В аллювиальных и делювиальных отложениях корунд встречается в форме дипирамидальных и ромбоэдрических кристаллов размером до 2 см.

Методы изучения флюидных включений и их состав

В результате изучения полированных пластин в корундах установлены минеральные и флюидные первичные и вторичные включения. Минеральные включения представлены рутилом, монацитом, цирконом, ксенотимом, биотитом, мусковитом, маргаритом, хлоритом, плагиоклазом, ильменитом, пиритом и шпинелью.

Зоны роста корунда пересекаются шлейфообразными скоплениями флюидных включений, возникших при заживлении трещин и, очевидно, являющихся вторичными. В их составе обычно преобладают жидкие и газовые углекислотные включения, являющиеся индикаторами метасоматических процессов, происходивших при образовании корундов.

Для микротермометрических исследований флюидных включений использовалась термокамера Linkam THMSG 600 (ЦКП ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток). В результате 45 микротермометрических опытов было установлено, что корунды содержат первичные флюидные включения, состоящие из смеси углекислоты и метана и содержащие дочернюю кристаллическую фазу. Температура плавления кристаллов метана — 117.7 °C, температура плавления последнего кристалла CO_2 — 57.5 °C. Гомогенизация включений невозможна, так как кристаллическая дочерняя фаза не реагирует на нагревание.

Дальнейшие исследования первичных включений в корундах методом рамановской спектроскопии подтвердили наличие углекислоты и метана, в отличие от корундов известных месторождений Вьетнама и Шри Ланки, где флюид первичных включений представлен почти чистой углекислотой [11, 15]. Мольное отношение углекислоты и метана составляет 0.99 и 0.01 соответственно. Значения от-

носительных рамановских сечений для CO_2 составляют 1.0 и 1.5; для CH_4 — 7.5 [9]. Волновое число линии для CO_2 составляет 1284 cm^{-1} и 1387 cm^{-1} , для CH_4 — 2914 cm^{-1} .

Дочерняя фаза во включениях представлена диаспором (рис. 2). Как и в корундах Вьетнама и Шри Ланки [11, 15], в корундах Сутары аналитическими методами вода не обнаружена, но она может присутствовать в виде тонкой пленки на стенках включений.

Диапор присутствует в качестве дочерних фаз, но не встречается в виде минеральных включений в корунде, что указывает на относительную маловодность флюида. Анализ россыпных корундов и корундов из марундитов методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), выполненный в Институте геологии и минералогии СО РАН, также подтвердил очень низкое содержание воды в образцах.

Условия образования диаспора во включениях по данным физико-химического моделирования Постановка задачи

Для выяснения термодинамических характеристик процесса образования диаспора в корунде были построены две модели. Первая модель рассматривает образование диаспора на корундовой матрице в чисто водном флюиде с учетом результатов экспериментальных работ по системе «диапор — корунд» [12, 18]. Вторая модель ориентирована на рассмотрение условий образования диаспора в природной обстановке. Она рассчитывается с флюидом, состоящим из газовой смеси CO_2 – H_2O – CO – CH_4 .

Методика моделирования

Физико-химическое моделирование проводилось на программном комплексе «Селектор» минимизацией потенциала Гиббса. Основные принципы работы ПК «Селектор» и его возможности рассмотрены в монографиях [1, 6]. Моделирование проводилось на основе внутренне согласованной термодинамической базы [13]. Термодинамические свойства компонентов водного рас-

Рис. 2. Состав первичного флюидного включения в корунде: а — первичное включение. Диаспор (Dsp), смесь углекислоты и метана ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$); б — пики диаспора; в — пики углекислоты; г — пик метана. Образец БС-293. Анализ выполнен методом рамановской спектроскопии на рамановском спектроанализаторе Horiba LABRAM HR 800 в ЦКП ДВГИ ДВО РАН, аналитик С. Ю. Буравлева

Fig. 2. The composition of the primary fluid inclusions in corundum. а — the primary inclusion. Diaspore (Dsp), a mixture of methane and carbon dioxide ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$); б — the peaks of the Diaspore; в — carbon dioxide peaks; г — methane peak. BS-293 sample. The analysis is made by Raman spectroscopy by Raman spectrum analyzer Horiba LABRAM HR 800 in the The Primorye Shared Analytical Center for Local Elemental and Isotope Analysis FEGI FEB RAS, analyst SY Buravleva

твору учитывались по базе данных а_Sprons98, встроенной в ПК «Селектор». Индивидуальные характеристики активности ионов и нейтральных комплексов γ_i рассчитывались по модифицированному уравнению Дебая — Хьюккеля [21]. При моделировании газового флюида применялась идеальная смесь реальных газов, причем зависимость термодинамических характеристик газов от давления вычислялась по модифицированному Б. И. Ли и М. Г. Кеслером уравнению состояния Бенедикта — Вебба — Рубина [14]. Критические параметры газов взяты из базы RPS [5]. Согласно принятой модели, рассчитывается фугитивность реальных газов, но взаимодействие газов между собой не учитывается. Эта модель газового флюида вполне рациональна в области не слишком высоких давлений и обычна в петрологических и экспериментальных работах [6].

Результаты моделирования

Первая задача. Система «диаспор — корунд — вода»

Модель состояла из двух резервуаров. В первый резервуар помещалось 10 молей воды, которая в процессе моделирования переходила во второй резервуар, где находился Al_2O_3 в количестве 0.01 моля. Во втором резервуаре при заданных температуре и давлении проходила

реакция: $\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{AlOOH}$. Положение линии

равновесия «диаспор — корунд» по расчетным данным показано на рис. 3 (сплошная линия), причем сопоставление расчетных температур с экспериментальными (при заданном давлении) показывает хорошую сходимость (табл. 1). Расчеты также показывают, что комплексы алюминия присутствуют в водном растворе в исчезающе

Таблица 1. Сопоставление расчетных температур равновесия диаспор/корунд с экспериментальными [12] в чистом водном флюиде при заданном давлении (графы 2, 3), расчетные молярности некоторых компонентов и величина pH

Table 1. Comparison of diaspore/corundum calculated equilibrium temperatures with experimental data [12] in a pure aqueous fluid at a given pressure (graphs 2, 3), calculated molality of some components and pH value

P, бар P, bar	T, °C, расчет T, °C, calculated	T, °C, эксп [12] T, °C, exper [12]	$\text{Al}(\text{OH})^{+2}$	AlO^{+}	Al^{+3}	AlO_2^{-}	pH
1	2	3	4	5	6	7	8
7500	460	460	$8 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-5}$	4.2
2400	395	405	$5 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-18}$	$10 \cdot 10^{-6}$	4.8
1000	370	375	$9 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$	—	$5 \cdot 10^{-6}$	5.1

малых количествах (табл. 1). Таким образом, в области давлений 1000–7500 бар в чистом водном флюиде реакция «диаспор – корунд» проходит при температурах 370–460 °С (табл. 1 и рис. 3).

Вторая задача

Система $\text{AlO}[\text{OH}]-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{C}$

Данная модель, так же как и первая, состояла из двух резервуаров. В первый резервуар помещались CO_2 , H_2O и небольшое количество углерода. Эта смесь переходила во второй резервуар, где находился Al_2O_3 в количестве 0.01 моля. Небольшое количество углерода подбиралось таким образом, чтобы во втором резервуаре образовалась углекислотно-метановая газовая смесь в мольном соотношении, близком к полученному нами при исследовании включений. Использовались три варианта состава газовой смеси. В варианте А отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ (по ко-

личеству молей) было равно 1/30; в составе В — 30/10, и в варианте С — 30/1. Таким образом, в варианте А задача решалась с существенно углекислотным флюидом, в варианте В — с углекислотно-водным и в варианте С — с существенно водным газовым флюидом. Результаты расчетов показаны на рис. 3, а в таблице 2 приводятся данные по составу равновесной газовой смеси при РТ-условиях равновесия диаспор/корунд для варианта А. На рис. 3 видно сильное смещение равновесия диаспор/корунд в низкотемпературную область в вариантах А и В сравнительно с положением равновесия диаспор/корунд в чисто водном флюиде. В то же время расчеты по варианту С показали положение равновесия, близкое к рассчитанному в первой задаче.

Обсуждение материалов

На основании вышеизложенного легко представить образование диаспора следующим образом. Очевидно, что кристаллы корунда обсуждаемого месторождения при своем росте захватывали флюид, который сохранялся в образовавшихся включениях. В процессе постепенного снижения температуры в закрытых включениях создавались условия для реакции захваченного флюида с поверхностью кристалла корунда, что и привело к образованию диаспора, согласно рассчитанной реакции (рис. 3). При этом сами кристаллы корунда оставались устойчивыми вследствие быстрого ухода флюида из корундовых жил. Поскольку положение равновесия диаспор/корунд в варианте расчета А (рис. 3) не зависит от давления, а состав модельной газовой смеси практически совпадает с составом флюида, определяемым в первичных флюидных включениях по данным рамановской спектроскопии (табл. 2), то можно полагать, что изучаемые дочерние фазы диаспора образовались при температуре не выше 305 °С. С другой стороны, при известной температуре и составе флюида переход корунд/диаспор может служить вероятной оценкой величины давления.

Выводы и перспективы

Проведенные исследования позволили получить следующие результаты:

1. В корундах золоторудного месторождения Сутара на основе современных методов анализа установлены первичные флюидные включения, состоящие из смеси углекислоты и метана, содержащие дочернюю кристаллическую фазу диаспора.

2. Методом физико-химического моделирования определена температура образования диаспора во включениях на корундовой матрице, равная 305 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: РФФИ № 15-05-00809, РФФИ № 16-05-00283, ДВО РАН № 15-1-2-0030

Литература

1. Авченко О. В., Чудненко К. В., Александров И. А. Основы физико-химического моделирования минеральных систем. М.: Наука, 2009. 229 с.
2. Буравлева С. Ю. Особенности минерогенеза корунда на примере исследования месторождения Сутара (ЕАО) // Вестник ДВО РАН. 2014. Т. 2. С 68–72.
3. Буравлева С. Ю., Пахомова В. А., Тишкина В. Б. Корунды месторождения Сутара: условия образования, обзор минеральных парагенезисов и происхождение // Известия вузов. Геология и разведка. 2014. Т. 3. С 12–19.

Рис. 3. Положение линии равновесия «диаспор – корунд» на Р-Т-диаграмме при разном мольном отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. В газовой смеси — пунктирные линии А, В, С и в системе $\text{AlO}[\text{OH}]-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ — сплошная линия: А — существенно углекислотный флюид, отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 1/30$; В — углекислотно-водный флюид, отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 30/10$; С — существенно водный флюид, отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 30/1$

Fig. 3. The position of the equilibrium line diaspore-corundum in the P-T-diagram with different molar ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ in the gas mixture, the dashed lines A, B and C and in the $\text{AlO}[\text{OH}]-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system are the solid line: A — mostly carbon dioxide fluid, the ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 1/30$. B — carbonate-aqueous fluid, the ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 30/10$; C — mostly aqueous fluid, the ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 30/1$

Таблица 2. Количества газов (мол. %) в равновесии диаспор/корунд при давлении 500–5000 бар и температуре 305 °С (вариант расчета А)

Table 2. Quantities of gases (mol %) in diaspore/corundum equilibrium at pressure 500–5000 bar and temperature 305 °С (variant А)

P, бар P, bar	T, °C	CO_2	CO	H_2	CH_4	H_2O
5000	305	0.984	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.016	—
2000	305	0.985	$9.6 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.016	$6 \cdot 10^{-6}$
1000	305	0.981	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0.013	$5 \cdot 10^{-3}$
500	305	0.970	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0.001	$29 \cdot 10^{-3}$

4. Государственная геологическая карта Российской Федерации. 1:200 000: Объясн. зап. / Под ред. А. Ф. Васькина. СПб., 1999. 186 с.
5. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. (1982) Свойства газов и жидкостей: Справ. пособие. Л.: Химия, 592 с.
6. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.
7. Шапошников Е. Я. Корундовая минерализация прииска Сутар. 1945 г.: Отчет о результатах геолого-поисковых работ на корунд в 1943 и 1944 гг. в районе прииска Сутар Бирского района ЕАО Хабаровского края. Протокол ТКЗ № 30 от 4.12.1945 г.
8. Buravleva S. Y., Smirnov S. Z., Pakhomova V. A., Fedoseev D. G. Sapphires from the Sutar placer in the Russian far East. // *Gems & Gemology*. 2016, Vol. 52, No. 3, pp. 252–264.
9. Burke E. A. J. Raman microspectrometry of fluid inclusions. // *Lithos*. 2001, Vol. 55, pp. 139–158.
10. Dharmaratne P. G. R., Premasiri H. M. R., Dillimuni D. Sapphires from Thammannawa, Kataragama Area, Sri Lanka. // *G&G*. 2002, Vol. 48, No. 2, pp. 98–107, <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.48.2.98>.
11. Giuliani G., Bubessy J., Banks D., Vinh H.Q., Lhomme T., Pironon J., Garnier V., Trinh P.T., Long P.V., Ohnenstetter D., Schwartz D. CO₂-H₂S-COS-S₈-ALO(OH)- bearing fluid inclusions in ruby from marble-hosted deposits in Luc Yen, North Vietnam. // *Chemical geology*. GEOELSEVIER. 2003, pp. 167–185.
12. Haas G. Diaspore – corundum equilibrium determined by epitaxial growth of corundum. // *American Mineralogist*. 1972, Vol. 57, pp. 1375–1385.
13. Holland T. J. B., Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // *Journ. of Metamorphic Geology*. 1998. V. 16. № 3. pp. 309–343.
14. Lee B. I., Kesler M. G. Generalized thermodynamic correlations based on three parameter corresponding // *Journal AIChEJ - American Institute of Chemical Engineers*. 1975. V. 21. № 3. pp. 510–527.
15. Maesschalck A. A., Oen I. S. Fluid and mineral inclusions in corundum from gem gravels in Sri Lanka. // *Mineralogical Magazine*. 1989, Vol. 53, pp. 539–545.
16. Nguyen N. K., Chakkaphan S., Duong A. T., Nguyen V. N., Nguyen T. M. T., Nguy T. N. Ruby and sapphire from the Tan Huong – Truc Lau Area, Yen Bai Province, northern Vietnam. // *Gems & Gemology*. 2011, Vol. 47, No. 3, pp. 182–195, <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.47.3.182>.
17. Peretti A., Peretti F., Kanpraphai A., Bieri W. P., Hametner K., Günther D. Winza rubies identified. // *Contributions to Gemology*. 2008, No. 7, Second Edition. GRS Gemresearch Swisslab, Switzerland, 97 pp.
18. Perkins D., Essene E. J., Westrum E. F., Wall V. J. New thermodynamic data for diaspore and their application to the system Al₂O₃-SiO₂-H₂O¹. // *American Mineralogist*. 1979, Vol. 64, pp. 1080–1090.
19. Schmetzer K., Medenbach O. Examination of three-phase inclusions in colorless, yellow, and blue sapphire from Sri Lanka. // *Gems & Gemology*. 1988, No 2, pp. 107–111.
20. Schwarz D., Pardiou V., Saul J. M., Schmetzer K., Laurs B. M., Giuliani G., Klemm L., Malsy A.-K., Erel E., Hauzenberger C., Toit G. D., Fallick A. E., Ohnenstetter D. Rubies and sapphires from Winza, Central Tanzania. // *Gems & Gemology*. 2008, Vol. 44, No. 4, pp. 322–347, <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.44.4.322>.
21. Shock E. L., Oelkers E. H., Johnson J. W., et.al. (1992) Calculation of thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Effective electrostatic radius to 1000 °C and 5 kbar. *Journal Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 803–826
22. Shor R., Weldon R. Ruby and sapphire production and distribution: A quarter century of change. // *Gems & Gemology*. 2009, Vol. 45, No. 4, pp. 236–259, <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.45.4.236>.

References

1. Avchenko O. V., Chudnenko K. V., Aleksandrov I. A. *Osnovy fiziko-himicheskogo modelirovaniya mineralnykh sistem* (Basic physical and chemical modeling of mineral systems). Moscow: Nauka, 2009, 229 pp.
2. Buravleva S. Yu. *Osobennosti mineragenii korunda na primere issledovaniya mestorozhdeniya Sutar (EAO)* (Features of corundum minerageny on example of Sutar deposit). Vestnik DVO RAN, 2014, V. 2, pp. 68–72.
3. Buravleva S. Yu., Pakhomova V. A., Tishkina V. B. *Korundy mestorozhdeniya Sutar: usloviya obrazovaniya, obzor mineralnykh paragenезisov i proishozhdenie* (Sutar corundum: formation conditions, review of mineral paragenesis and origin). *Izvestiya vuzov. Geologiya i razvedka*. 2014, V. 3, pp. 12–19.
4. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiiskoi Federatsii* (State geological map). 1:200 000: explanatory note. Ed. A. F. Vaskin. Saint-Petersburg, 1999, 186 pp.
5. Rid R., Prausnits Dzh., Shervud T. (1982) *Svoistva gazov i zhidkostei: Sprav. posobie*. (Properties of gases and liquids: reference book). Leningrad: Himiya, 592 pp.
6. Chudnenko K. V. *Termodinamicheskoe modelirovanie v geohimii: teoriya, algoritmy, programnoye obespechenie, prilozheniya* (Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications). Novosibirsk: Akademicheskoe izdatelstvo Geo, 2010, 287 pp.
7. Shaposhnikov E. Ya. *Korundovaya mineralizatsiya priiska Sutar. 1945 g. Otchet o rezul'tatakh geologo-poiskovykh rabot na korund v 1943 i 1944 gg. v raione priiska Sutar Birs'kogo raiona EAO Habarovskogo kraia* (Corundum mineralization of Sutar deposit. 1945. Report about results of geological prospecting works for corundum in 1943 and 1944 in area of Sutar deposit of Birs'k area of Khabarovsk region). Protocol No. 30 from 4.12.1945
8. Buravleva S. Y., Smirnov S. Z., Pakhomova V. A., Fedoseev D. G. Sapphires from the Sutar placer in the Russian far East. *Gems & Gemology*. 2016, Vol. 52, No. 3, pp. 252–264.
9. Burke E. A. J. Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*. 2001, Vol. 55, pp. 139–158.
10. Dharmaratne P. G. R., Premasiri H. M. R., Dillimuni D. Sapphires from Thammannawa, Kataragama Area, Sri Lanka. *G&G*. 2002, Vol. 48, No. 2, pp. 98–107, <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.48.2.98>.
11. Giuliani G., Bubessy J., Banks D., Vinh H.Q., Lhomme T., Pironon J., Garnier V., Trinh P.T., Long P.V., Ohnenstetter D., Schwartz D. CO₂-H₂S-COS-S₈-ALO(OH)- bearing fluid inclusions in ruby from marble-hosted deposits in Luc Yen, North Vietnam. *Chemical geology*. GEOELSEVIER. 2003, pp. 167–185.
12. Haas G. Diaspore – corundum equilibrium determined by epitaxial growth of corundum. *American Mineralogist*. 1972, Vol. 57, pp. 1375–1385.
13. Holland T. J. B., Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // *Journ. of Metamorphic Geology*. 1998. V. 16. № 3. pp. 309–343.

14. Lee B. I., Kesler M. G. Generalized thermodynamic correlations based on three parameter corresponding // *Journal AIChEJ* - American Institute of Chemical Engineers. 1975. V. 21. № 3. pp. 510–527.
15. Maesschalck A. A., Oen I. S. Fluid and mineral inclusions in corundum from gem gravels in Sri Lanka. // *Mineralogical Magazine*. 1989, Vol.53, pp. 539–545.
16. Nguyen N. K., Chakkaphan S., Duong A. T., Nguyen V. N., Nguyen T. M. T., Nguy T. N. Ruby and sapphire from the Tan Huong – Truc Lau Area, Yen Bai Province, northern Vietnam. // *Gems & Gemology*. 2011, Vol. 47, No. 3, pp. 182–195, <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.47.3.182>.
17. Peretti A., Peretti F., Kanpraphai A., Bieri W. P., Hametner K., Gnther D. Winza rubies identified. // *Contributions to Gemology*. 2008, No. 7, Second Edition. GRS Gemresearch Swisslab, Switzerland, 97 pp.
18. Perkins D., Essene E. J., Westrum E. F., Wall V. J. New thermodynamic data for diaspore and their application to the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}^1$. *American Mineralogist*. 1979, Vol. 64, pp. 1080–1090.
19. Schmetzer K., Medenbach O. Examination of three-phase inclusions in colorless, yellow, and blue sapphire from Sri Lanka. *Gems & Gemology*. 1988, No 2, pp. 107–111.
20. Schwarz D., Pardieu V., Saul J. M., Schmetzer K., Laurs B. M., Giuliani G., Klemm L., Malsy A-K., Erel E., Hauzenberger C., Toit G. D., Fallick A. E., Ohnenstetter D. Rubies and sapphires from Winza, Central Tanzania. *Gems & Gemology*. 2008, Vol. 44, No. 4, pp. 322–347, <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.44.4.322>.
21. Shock E. L., Oelkers E. H., Johnson J. W., et.al. (1992) Calculation of thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Effective electrostatic radius to 1000 °C and 5 kbar. *Journal Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 803–826.
22. Shor R., Weldon R. Ruby and sapphire production and distribution: A quarter century of change. *Gems & Gemology*. 2009, Vol. 45, No. 4, pp. 236–259, <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.45.4.236>.