

олигоклаз в аллохтонных миаскитах. Автохтонные миаскиты характеризуются и более низким содержанием нефелина – 24% против 28-30% в аллохтонных. Эти два показателя являются функциями прежде всего условий кристаллизации, но разные миаскиты отличаются и по соотношению Na_2O и K_2O : 2:1 в автохтонных миаскитах и 1:1 в аллохтонных, причем в первых это соотношение задается предшествующим метасоматозом. По экспериментальным данным, плавление аллохтонных миаскитов Ильмен происходит при $T = 700-800^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3-5$ кбар [2]. Более низкое содержание нефелина в аллохтонных миаскитах Вишневогорского массива позволяет предполагать меньшую водность флюида, очевидно, вследствие обогащенности его углекислотой, что отражается наличием в массиве и над ним большого объема карбонатитов. Судя по минеральному составу автохтонных миаскитов, они образовались в сухой углекислотной обстановке. Неясно, каков их вклад в крупные интрузии миаскитов, основной источник которых, скорее всего, находится в глубинном очаге. Вероятно, в Ильмено-Вишневогорском комплексе имеет место сочетание корового миаскитового анатексиса и глубинной интрузии карбонатит-миаскитового расплава.

Литература

1. Левин В.Я., Роненсон Б.М., Самков В.Н., Левина И.А., Сергеев Н.С., Киселев А.П. Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург: Уралгеолком, 1997. 274 с.
2. Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Юдинцов С.В. Экспериментальное изучение плавления миаскитов Ильменогорского массива // Геохимия, 1984, № 10. С. 1443-1457.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛЮОРИТА КАК КРИТЕРИЙ МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОЙ ТИПИЗАЦИИ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Лунашко Т.Н.*, Шурига Т.Н.**, Силаев В.И.***, Таращан А.Н.*, Багмут Н.Н.*,
Калиниченко А.М.*

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев, chernysh@igmr.relc.com

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Москва, vims-shuriga@mail.ru *Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Silaev@geo.komisc.ru

Проведены систематические исследования спектроскопических свойств флюорита – спутника редких литофильных элементов в щелочных породах и рудных месторождениях. Получена новая информация о распределении и генетической информативности спектроскопически активных примесных и структурных дефектов, так называемых спектроскопически активных центров. Сравнились свойства флюорита из трех типичных редкометалльных месторождений, отражающих широкий диапазон геологических обстановок рудообразования и обладающих при этом общими особенностями, такими как:

- приуроченность к крупным региональным разломам глубокого заложения и локализация в узлах их сочленения с опережающими тектоническими разрывами;
- отсутствие признаков непосредственной генетической связи с пространственно сопряженными магматитами;
- длительное многостадийное формирование оруденения в пределах долгоживущих тектонических структур;
- формирование месторождений в условиях широкого варьирования глубинности (до 2.5–4 км), кислотности-щелочности и температуры минералообразования (от 500 до 100°C).

Катугинское месторождение (Сев. Забайкалье, Россия). Является одним из крупнейших объектов по запасам Nb-Ta, Zr, и TR_Y в мире. Установленная для него длительность рудообразующего процесса составляет около 600 млн. лет, охватывая интервал

времени от 1.97 до 1.37 млрд. лет [1]. Рудоносные микроклин-кварц-альбитовые породы сформированы при метасоматической переработке протерозойских и частично архейских пород – кристаллических сланцев, гнейсов, гранитогнейсов. Оруденелые метасоматиты подразделяются на два типа: (1) апогнейсосланцевые амфиболовые и эгирин-амфиболовые с пирохлором, цирконом, гагаринитом, криолитом, богатые на оруденение; (2) апогранитогнейсовые аннит-амфиболовые и биотитовые, порфиробластовые с цирконом, пирохлором, иттрофлюоритом, флюоцеритом, монацитом, бедные на оруденение. Рудные тела характеризуются поперечной ритмически повторяющейся симметричной зональностью: в центральных зонах фторовая минерализация представлена криолитом, а на периферии – флюоритом. Первый из этих минералов кристаллизовался из существенно хлоридных и хлоридно-карбонатных растворов высокой щелочности при высоком давлении, а второй – из существенно подкисленных растворов и в условиях выноса кальция в приконтактные зоны рудных тел. Согласно данным изотопного анализа кислорода, бедные Ta-Nb руды с Y-флюоритом, кварцем, биотитом и цирконом кристаллизовались при 570°C, а богатые Ta-Nb руды с пирохлором, гагаринитом, кварцем, рибекитом – при 420°C.

Месторождение Снежное (В. Саян, Россия). Уникальный редкометалльный объект с комплексным Ta-Be оруденением [2], локализованный в тектоническом блоке, ограниченном разломами субширотного и северо-западного направлений. Вмещающие породы – метаморфизованные верхне-нижнепротерозойские ортоамфиболиты, гнейсы, плагиограниты, мигматиты – интенсивно брекчированы, милонитизированы и изменены в ходе длительного гидротермально-метасоматического преобразования. Зона минерализованных метасоматитов мощностью около 400 м характеризуется вертикальной зональностью. На глубине упомянутая зона сложена мелкозернистыми циннвальдитовыми микроклин-кварц-альбитовыми породами и альбититами с богатым танталовым оруденением. Выше располагаются рудоносные брекчии с бериллиевым оруденением. Основная масса флюорита и бериллиевых минералов выделяется на главном – фтор-бериллиевом – рудном этапе. Присутствие в рудах фенакита в равных количествах с бериллом связано с влиянием вмещающих пород, имеющих низкую глиноземистость и повышенную основность. Важнейшие текстурно-морфологические типы оруденения в массивных породах – гнездово-вкрапленный и штокверково-прожилковый. Температура образования руд - 400–250°C.

Боёвское месторождение (Средний Урал, Россия) - пример редкометалльного объекта комплексного Be-W типа. Район месторождения располагается в Зауральском мегаблоке палеокеанического сектора Урала, в континентальной зоне которого получил развитие так называемый Главный уральский гранитный пояс. Здесь редкометалльное оруденение, как правило, приурочено к апикальным частям тел лейкократовых и двуслюдяных гранитов. Боёвское месторождение – исключение. Оно располагается на удалении от гранитоидов, представляя собой автономный результат гидротермально-метасоматического изменения метаморфизованных осадочно-вулканогенных пород палеозойского возраста в зоне ветвящегося глубинного разлома субмеридионального простирания. Однако предполагается, что на глубине 1–1.5 км под месторождением все же имеет место кровля гранитоидного плутона. Рудные тела представлены согласными линзовидными и пластообразными залежами грейзеноподобных метасоматитов и системой поперечных кварцевых жил с флюорит-кварц-слюдяными оторочками [3, 4]. Руды по текстуре гнездово-вкрапленные и прожилковые. Состав продуктивной минерализации в грейзенах – берилл и топаз, в кварцевых жилах – гюбнерит, шеелит, серебросодержащий галенит. Условия минералообразования в ходе грейзенизации были относительно кислотными, а в дальнейшем к стадии образования оруденелых кварцевых жил стали щелочными. Температура основного этапа рудоотложения составляла - 300–200°C.

Объекты и методы исследований. Флюориты из редкометалльных месторождений – Катугинского (22 шт), Снежного (17 шт.) и Боёвского (10 шт.) – разнообразны по цвету и морфологии выделений. На *Катугинском* месторождении флюорит фиолетового цвета развит преимущественно в окружающих породах, тогда как в рудах он представлен

фиолетовой, розовой и бесцветной разностями. Содержание Y и лантаноидов (TR) в нем колеблется от 90 до 5000 г/т. Во внутренних зонах месторождения распространен иттрофлюорит (содержание Y от 2 до 20 мас. %), образующий неравномерную вкрапленность, гнездовые выделения и тонкие ветвящиеся прожилки желтоватого или буроватого цвета. Флюорит *Снежного* месторождения в пределах «танталовой» зоны – темно-фиолетовый вкрапленный, а «бериллиевой» – светло-фиолетовый или голубой, образующий крупные обособления. Бесцветная его разность встречается в гнездах и прожилках в кварце. Сумма содержаний Y+TR в этом флюорите достигает 1000 г/т. На Боёвском месторождении в грейзенах и грейзенизированных метаморфитах развит розовато-фиолетовый флюорит, а в кварцевых жилах и грейзеноподобных околожилных оторочках – бесцветный и бесцветный с фиолетовым оттенком. Сумма содержаний Y+TR составляет соответственно 20–80 и 30–60 г/т. Концентрация примеси Na во флюорите уменьшается в направлении от Катугинского месторождения (100-3000 г/т) к Боёвскому (10-370 г/т), а примеси Mn, напротив, в том же направлении возрастает от 20-100 до 80-1150 г/т.

Для всех природных образцов в диапазоне 200-1000 нм при комнатной температуре регистрировались спектры рентгенолюминесценции (РЛ), а для некоторых – после предварительного прокаливании на воздухе (900⁰С, 20 мин.) или в атмосфере аргона (1060⁰С, 20 мин.). Для отдельных кристаллов из всех монофракций флюорита при комнатной температуре были получены также спектры фотолюминесценции (ФЛ) при УФ-возбуждении ($\lambda=365$ нм). К изучению распределения центров Mn²⁺ в исследуемых порошковых образцах флюорита (размер частиц < 0,5 мм) привлекался метод ЭПР. Количество протонов в структурно связанных ОН-группах и в воде из газовой-жидких включений оценивалось по спектрам ЯМР MAS на ядрах ¹H.

Результаты эксперимента. Обширная информация по спектроскопическому изучению природных и синтетических кристаллов флюорита [5 и др.], где разработаны конкретные модели центров и установлено их структурное разнообразие с различными вариантами окружения активаторных ионов и механизмами зарядовой компенсации избыточных зарядов, позволяет следующим образом обобщить полученные нами экспериментальные данные о составе центров в исследуемом флюорите. Примесные ионы Dy³⁺ и Er³⁺ в спектрах РЛ изученных образцов образуют многоцентровые системы (рис. 1). Для ионов Dy³⁺ выделены следующие структурные типы центров (в скобках указаны наиболее интенсивные линии их спектров): кубические - Dy³⁺_{куб} (478 и 480 нм); тригональные - Dy³⁺•ОН⁻ (571 и 573 нм) [6], ромбические - Dy³⁺•Na⁺ (578 и 582 нм) [7], Dy³⁺_{н/куб} (673 и 759 нм) [8]. Заметим, что относительно модели центров Dy³⁺_{н/куб}, мы склоняемся к точке зрения о принадлежности линий излучения 673 и 759 нм в спектрах РЛ флюорита единому центру, вероятнее всего, тетрагональному Dy³⁺•F_i⁻ с нелокальной компенсацией заряда; поскольку высокотемпературный отжиг кристаллов в инертной атмосфере приводит к синхронному ослаблению интенсивностей этих линий при одновременном росте интенсивностей линий 478 и 480 нм центров Dy³⁺_{куб}, что может быть связано с рекомбинацией свободных междоузельных ионов F_i⁻ с вакансиями фтора. Структурные типы центров ионов Er³⁺ [9,10]: кубические - Er³⁺_{куб} (544 и 547 нм), ромбические - Er³⁺•Na⁺ (541 нм) и тетрагональные - Er³⁺•F_i⁻ (538 и 553 нм). Зафиксированы также: тетрагональные - Sm³⁺•F_i⁻ (568 и 605 нм), кубические - Sm³⁺_{куб} (558 и 561 нм), Eu³⁺_{куб} (589 нм) и Nd³⁺_{куб} (840, 850 и 864 нм) и Gd³⁺ (312 нм), Tb³⁺ (область 378-454 нм) и Pr³⁺ (643 нм). Для спектров РЛ флюоритов из Катугинского месторождения весьма характерны полосы Ce³⁺ (320 и 340 нм), а Боёвского - полоса Eu²⁺ (420 нм). Заметим, что последние зарегистрированы также в спектрах ФЛ практически всех изученных флюоритов из Ве- и Nb-Ta месторождений, но максимальная их интенсивность присуща флюоритам Боёвского месторождения. Интенсивность полосы Mn²⁺ (480 нм) в спектрах РЛ флюоритов из Ве-содержащих пород в 5÷20 раз больше, чем из Nb-Ta-содержащих. Подобное распределение марганца во флюоритах из Ве и Nb-Ta месторождений подтверждено и данными ЭПР (рис.2). Кроме того, для всех флюоритов установлены парамагнитные центры Cr³⁺_{куб} (одиночная линия в спектрах ЭПР, g=1,9814), а

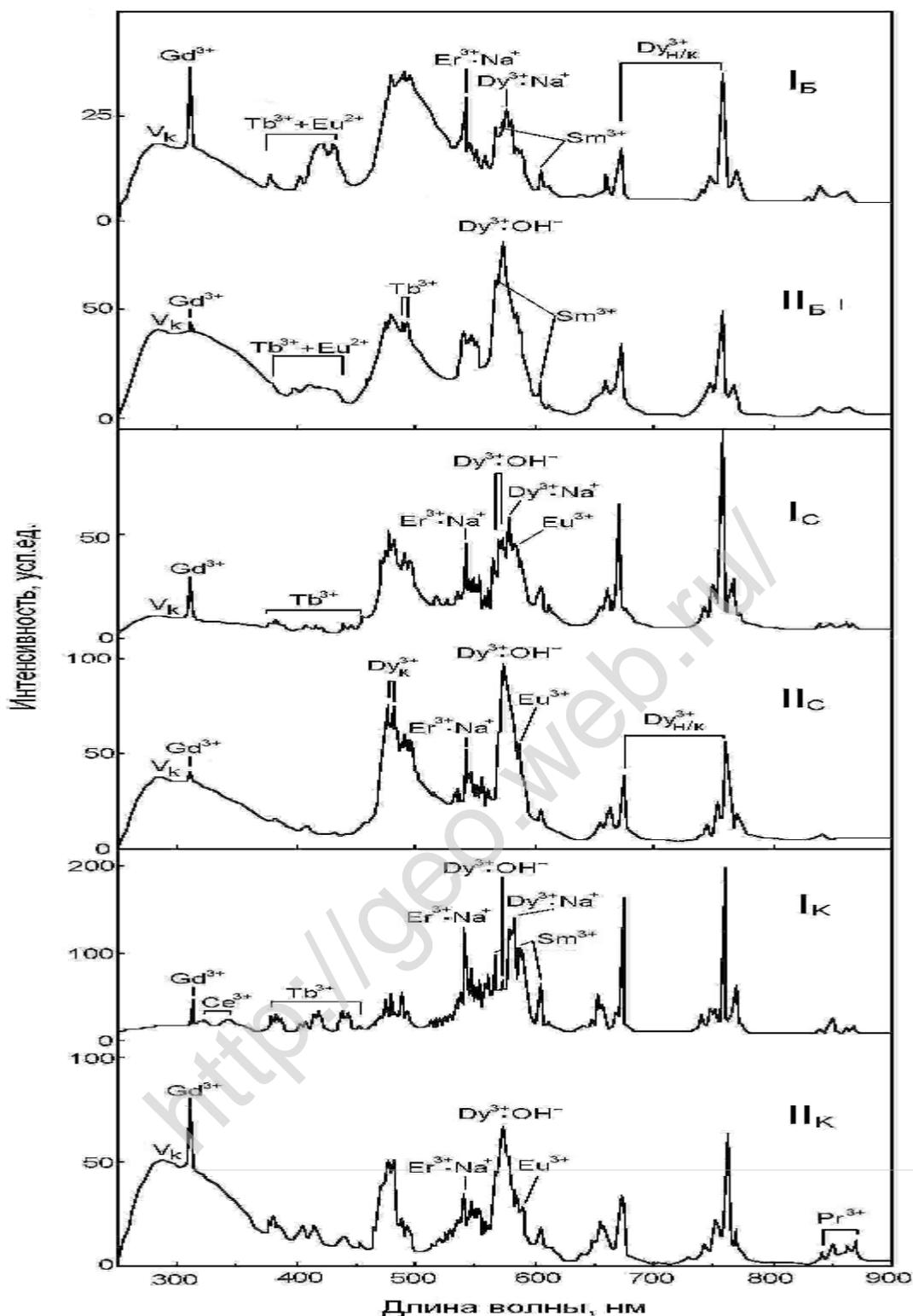


Рис.1. Типы спектров РЛ рассеянно-вкрапленного (I) и гнездово-жильного (II) флюорита из редкометалльных месторождений: вкрапленный (I_к) и прожилковый (II_к) из пироклорсодержащих щелочных метасоматитов Катугинского Nb-Ta-месторождения; из крупных обособлений (I_{С-Ве}) в берилл-фенакитовых брекчиях «бериллиевой» зоны и из гнезда (II_{С-Ве}) в кварце Снежного Та-Ве месторождения; рассеянно-вкрапленный в грейзенизированных метаморфитах (I_Б) и жильный в кварце (II_Б) из Боёвского Ве-W месторождения.

для образцов из Боёвского и Снежного месторождений - парамагнитные центры $Pb_{куб}^{3+}$ ($g=2,004$) [11] и только во флюоритах из Катугинского Nb-Ta месторождения -

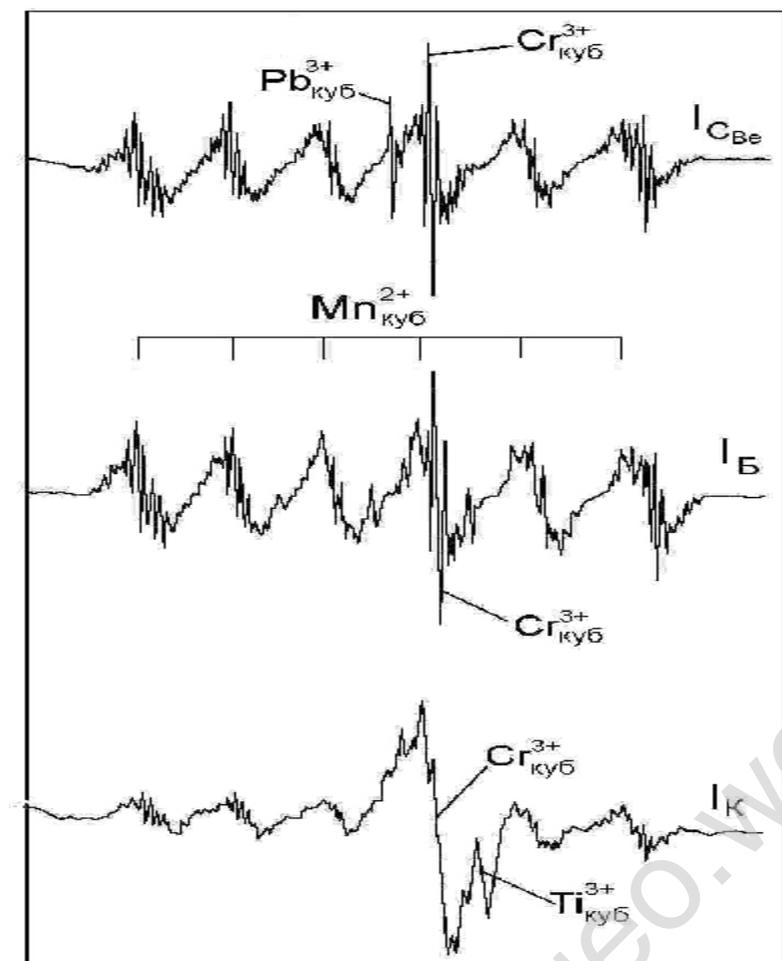


Рис.2. Спектры ЭПР флюорита из редкометалльных месторождений.

Условные обозначения те же, что и на рис. 1.

парамагнитные центры $Ti_{куб}^{3+}$ ($g=1,9506$) [12]. В спектрах РЛ всех изученных флюоритов наблюдаются полосы V_k -центров (280 нм) различной интенсивности, а в образцах из «бериллиевой» зоны Снежного месторождения – еще и полосы М-центров (~745 нм).

В зависимости от конфигурации спектров РЛ, обусловленной, в первую очередь, распределением доминирующих

по интенсивности линий излучения определенных центров TR^{3+} , для различных генераций флюорита каждого из редкометалльных месторождений выделяются два их типа (рис. 1). Для разноокрашенного

вкрапленного флюорита в рудоносных породах характерен спектр РЛ типа I, в котором преобладают линии (в порядке убывания интенсивностей): - 759 нм ($Dy_{н/куб}^{3+}$), 582 нм ($Dy^{3+} \cdot Na^+$) и 541 нм ($Er^{3+} \cdot Na^+$).

Доминирующими для спектров фиолетовых и бесцветных **гнездово-прожилковых** флюоритов (тип II) являются линии 573 нм ($Dy^{3+} \cdot OH^-$), 759 нм ($Dy_{н/куб}^{3+}$) и 541 нм ($Er^{3+} \cdot Na^+$).

Установленный характер распределения флюоритов I и II типов - частота встречаемости

флюорита с типом II спектра РЛ неуклонно возрастает (4,5% → 23,5% → 50 %) в направлении от Катугинского Nb-Ta к Снежному Ta-Be и далее к Боёвскому Be-W. На рис. 3 видно, что фигуративные точки флюоритов из разных по составу и геологической позиции редкометалльных месторождений четко обособляются. Анализ их распределения показывает на существование прямой корреляции между концентрациями центров $Er^{3+} \cdot Na^+$ и $Dy^{3+} \cdot Na^+$, контрастно проявленной для различных генераций флюорита (синхронно убывающих в образцах также и в процессе их прокаливании), и обратной - между концентрациями центров $Dy_{н/куб}^{3+}$ и $Dy^{3+} \cdot OH^-$. Величина параметра I_{759}/I_{573} , варьирует от < 1 в образцах с типом I спектра РЛ до > 1 - с типом II. Высокие концентрации гидроксильных тригональных центров в образцах флюорита с II типом спектра согласуются с ЯМР-исследованиями флюорита из Снежного Ta-Be месторождения. Так, оценка количества протонов по спектрам ЯМР 1H низкого разрешения показала, что в образцах из гнезд и прожилков в кварце имеют место как структурные OH^- -группы (~ 0,04-0,06 мас.%), так и свободная молекулярная вода (~ 0,03-0,09 мас.%). В образцах из рудных брекчий этого месторождения (тип I спектра РЛ) спектр ЯМР 1H не был получен, что свидетельствует о практически полном отсутствии в них соответствующих примесей. К аналогичным результатам привел и анализ содержания воды в продуктах пиролиза.

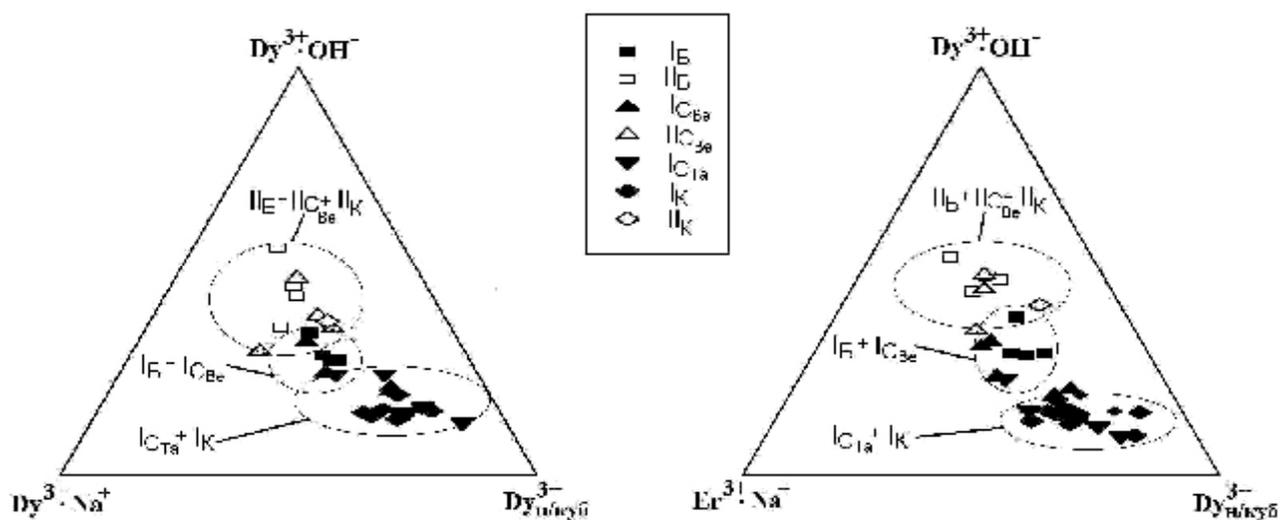


Рис.3. Соотношение САЦ РЛ во флюорите из редкометалльных месторождений. Условные обозначения те же, что и на рис. 1.

Поля генетических разновидностей флюорита: $I_{C-Ta} + I_K$ - рассеянно-вкрапленного из Ta-Nb месторождений; $I_B + I_{C-Be}$ - то же из Be и Be-W месторождений; $II_B + II_{C-Be} + II_K$ - гнездового и жильного из Nb-Ta, Nb-Be и Be-W месторождений.

Резюме. Во флюорите, в направлении от Nb-Ta к Ta-Be и далее к Be-W месторождениям (от щелочных пород к субщелочным) и от ранних его генераций к более поздним, понижается общая концентрация центров примесных ионов и растет доля центров TR^{3+} иттриевой подгруппы. Это совпадает с геохимическими представлениями о поведении лантаноидов и Y в ряду относительной щелочности эндогенных горных пород. Еще более ярко проявляется в ряду исследуемых месторождений тенденция к относительному обогащению флюорита Mn^{2+} . Особенности гетеровалентного изоморфизма, характер компенсации избыточных положительных зарядов, образование редкоземельных центров с ионами Na^+ во флюорите – все это предопределено химическим составом минералообразующей среды. Доминирующее положение центров $Er^{3+} \cdot Na^+$ и $Dy^{3+} \cdot Na^+$ во флюорите указывает на то, что эти центры являются стабильными минералогоспектроскопическими критериями рудоносности [5,9 и др.]. Переход к компенсации избыточного положительного заряда ионов Dy^{3+} во флюорите ионами гидроксила с образованием тригональных центров $Dy^{3+} \cdot OH^-$, вероятно, отражает качественное изменение рудообразующего процесса на фоне постепенного снижения температуры рудоотложения. С разной степенью контрастности это выявляется во всех исследованных нами типах редкометалльных месторождений. В них, на основании распределения центров с гидроксильной компенсацией, появляется возможность разделять относительно высоко- и низкотемпературные популяции флюорита. Флюорит с низкими концентрациями центров $Dy^{3+} \cdot OH^-$ (например, флюорит с типом I спектра РЛ из Nb-Ta Катугинского месторождения, для которого линия 573 нм фиксируется в спектре в «зачаточном» состоянии (рис. 1)), кристаллизовался, скорее всего, из находящихся под давлением остаточных перегретых рудоносных флюидов, не содержащих свободной воды. Флюорит, содержащий высокие концентрации гидроксильных центров $Dy^{3+} \cdot OH^-$ (II тип спектра) формируется в условиях более низкотемпературной флюидно-гидротермальной системы. В целом мы предполагаем, что выбранный для нашего исследования ряд редкометалльных месторождений Nb-Ta → Ta-Be → Be-W отражает переход от магматогенно-флюидных «плюмовых» рудных объектов с мантийными источниками вещества и энергии к флюидно-гидротермальным активно-континентально-окраинным объектам существенно внутрикорового происхождения.

Литература

1. *Архангельская В.В., Сумин Л.В.* О длительности метасоматического процесса редкометального рудообразования в докембрии (по данным абсолютного возраста минералов метасоматитов) // Доклады АН СССР. - 1982. - **263**. - № 6. - С. 1451–1454.
2. *Шурига Т.Н.* Биотит-флюорит-фенакит-берилловый тип // Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1975. - С. 112–118.
3. *Шпанов Е.П., Куприянова И.И., Заболотная Н.П., Шацкая В.Т.* Мусковит-флюорит-берилловый тип // Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1975. - С. 103–112.
4. *Григорьев Н.А.* Необычный минеральный баланс бериллия в флюорит-гидромусковитовой коре выветривания. Боевское месторождение. Урал // Геохимия. - 1997. - № 10. - С. 1066–1069.
5. *Красильщикова О.А., Таращан А.Н., Платонов А.Н.* Окраска и люминесценция природного флюорита. Киев: Наук. думка, 1986. - 224 с.
6. *Лука Р.К., Ливанова Л.Д., Столов А.Л.* Кислородные центры в системах $\text{CaF}_2 : \text{Dy}^{3+}$ и $\text{Sr CaF}_2 : \text{Dy}^{3+}$. // Физика твердого тела, 1969. - **11**.- Вып. 8. - С. 2241-2247.
7. *Лука Р.К., Сайткулов И.Г. и Столов А.Л.* Оптические спектры монокристалла CaF_2 , активированного Dy^{3+} . // Физика твердого тела, 1969. - **11**.- Вып. 2. - С. 261-264.
8. *Таращан А.Н.* Люминесценция минералов. - Киев: Наук. думка. - 1978. - 292 с.
9. *Смолянский П.Л.* Ромбические центры $\text{Er}^{3+}\text{Na}^+$ в кристаллах флюорита.// Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. - 1975. - № 1. - С. 74-79.
10. *Смолянский П.Л.* Принципы типизации и интерпретации спектров рентгенолюминесценции природного флюорита. // Записки ВМО. - 2002. - № 3. - С. 97-105.
11. *Бредихина С.А., Щербакова М.Я., Антоненко А.Х.* Типоморфные особенности флюоритов по данным ЭПР-спектроскопии (на примере месторождений различных генетических типов). - Новосибирск, 1990. - С.32. (Препринт. ИГиГ СО АН СССР; № 17)/
12. *Солнцев В.П., Щербакова М.Я.* ЭПР Ti^{3+} в α -кварце и цирконе.// ЖСХ. -1972. - **13**. - №5. - С. 924-927.

К ПРОБЛЕМЕ МЕХАНИЗМА ВЫДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Макаров В.П.

Российский государственный геологоразведочный университет, г. Москва, litolog@msgpa.ru

Под механизмом выделения минералов понимается химическая реакция, ведущая к выделению минерала. Решение этой проблемы способствует выяснению условий образования минералов, следовательно, и вмещающей минерал горной породы. Исходной базой решения этой задачи являются законы физической химии. Важную информацию о механизме выделения минералов представляют разнообразные эксперименты, проводимые отечественными и зарубежными исследователями. И сейчас намечаются и развиваются новые области использования химических уравнений:

1. Диаграммы рН- Eh, в основе которых лежат окислительно-восстановительные реакции, как правило искусственных, и поведение их в различных Р- Т условиях.
2. Разработан метод физико-химического парагенетического анализа магматических и метаморфических пород [1], имеющий ныне исторический интерес.
3. Разработаны более совершенные способы определения Р- Т условий образования минералов: анализ газовой-жидких (ГЖВ) и расплавных (РВ) включений.
4. Созданы геобаротермометры (изотопные и геохимические).
5. Эксперименты по анализу свойств распределений элементов между минералами.
6. Определение форм нахождения элементов в растворах и флюидах. В лабораторных условиях задача решена для широкого круга элементов: Sn, Pb, W, Zn и др.
7. Физико-химическое «моделирование», которое, в целом, дискредитировало задачу.
8. Оценка возможности выделения минералов в природных условиях на основе значений