

СТРУКТУРНІ ЗМІНИ У ПОЛЬОВИХ ШПАТАХ ІЗ ПОРІД КЛИНЦІВСЬКОГО РУДОПРОЯВУ ЗОЛОТА ЗА ДАНИМИ ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

Досліджено структурні зміни в 60 зразках польових шпатів (п. ш.) різних генетичних типів по розрізах 4 свердловин Клинцівського рудопрояву золота Українського щита за методами ЯМР ^1H , ^{23}Na і ^{27}Al , ЕПР і РФА. За даними РФА, у незмінених плагіоклазах є незначні домішки слюди і домішки кварцу до 10 %, у змінених зразках вміст домішок помітно більший: слюди – 1–3 %, кварцу – до 20 %.

Методами ЯМР ^{23}Na і ^{27}Al визначено номер плагіоклазу (відсотковий вміст альбіту), координацію атомів алюмінію (Al_{IV} , Al_{VI}) і характер розподілів Al/Si і Na/Ca по структурних позиціях досліджуваних зразків. Показано, що вміст альбіту в більшості плагіоклазів близький до вмісту олігоклазів (~ 70 %), у деяких зразках більший вміст анортиту. У мікроклінах міститься 8–15 % альбіту. Певної закономірності в упорядкуванні Al/Si і Na/Ca залежно від типу породи не виявлено. Припускаємо, що у змінених зразках крім домішок кристалів слюди є нанофази слюди низької кристалічності, які утворилися під дією гідротермального розчину.

Методом ЯМР ^1H встановлено особливості входження води в структуру номінально безводних п. ш. та їх кореляцію зі змінами структури. Характер входження води у структуру олігоклазів навколорудних порід по св. 2017 (інтервали 284,2–318,3 і 324,5–405,3 м) суттєво змінюється: вміст ОН-груп значно зростає (до 2 %), що зумовлено і утворенням слюди, і зменшенням вмісту (до повного зникнення) води у включеннях $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$. Це відображує помітні гідротермальні зміни в п. ш. порід. У рудній зоні (інтервал 455,2–484,0 м) зміни в п. ш. не такі помітні за значного варіювання вмісту ОН-груп і $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$. У мікроклінах виявлено 0,05–0,1 % води без помітної залежності від типу породи і місця знаходження відносно рудної зони.

Дані ЕПР показали відносно високий вміст NH_3^+ -центрів у мікроклінах навколорудної і рудної зон, що свідчить про їх типоморфізм на рудопрояви золота.

Методом ЯМР ^1H у мікроклінах Клинцівського рудопрояву виявлено молекули $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ зафіксовані у структурі. Встановлено кореляцію вмісту таких молекул та іон-радикалів NH_3^+ . Структурні молекули $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ відсутні в мікроклінах за межами рудопрояву. Припускаємо, що молекули $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ містяться в баддингтонітовій компоненті в мікроклінах поблизу рудопроявів золота.

Ключові слова: польові шпати, рудопрояви золота, ядерний магнітний резонанс, рентгенофазовий аналіз, гідротермальні процеси.

Зруденіння контролюється слабо вираженою тектонічною зоною, накладеною на граніто-гнейсові утворення чечеліївської світи інгуло-інгулецької серії, відзначається мінералізація до пегматоїдних гранітів і до пачок порід з підвищеною основністю [6]. Через ці протиріччя не можна однозначно визначити рудоносну геологічну формацію, залишаються без відповіді питання про джерело гідротермального розчину, необхідного для перебігу рудоутворювального процесу.

Польові шпати (п. ш.) $(K, Na, Ca)(Al, Si)AlSi_2O_8$ і кварц — найпоширеніші мінерали багатьох порід, містяться в різних генетичних типах рудних родовищ, є основними складовими деяких формацій гідротермальних і метаморфогенних родовищ золота [1—6]. Дослідження складу і структури цих мінералів необхідні при розгляді питань про джерело рудної і жильної речовини, еволюцію рудоутворення, виділення рудних формацій, стадій мінералоутворення, вікових та регіональних різновидів мінералів, установлення умов і механізмів кристалізації рудних тіл [5].

Породоутворювальні п. ш. спостерігаються у двох серіях: лужні п. ш. $(K, Na) \times AlSi_3O_8$ — ортоклаз (Or) — альбіт (Al); плагіоклази $(Na, Ca)(Al, Si)AlSi_2O_8$ — альбіт — анортит (An)). Плагіоклази легко змінюються під дією гідротермальних розчинів, причому різновиди з великим вмістом Na стійкіші за збагачені анортитовою складовою [1]. Рудоносні гідротерми приводять до серицитизації польових шпатів (оскільки металоносні розчини найчастіше лужні), нерудоносні — до їх каолінізації (каолініт утворюється ближче до земної поверхні під дією кислих вод) [1]. Серед продуктів змін — глинисті мінерали, слюди, цеоліти та інші мінерали. На гідротермальній стадії кристалізації гранітів K-польовий шпат може утворюватись як побічний продукт у процесі переходу біотиту в хлорит.

Для вивчення структури і складу п. ш. широко використовують методи ядерного магнітного резонансу (ЯМР) — в стаціонарному режимі і з обертанням зразка під магнічним кутом (MAS) [2, 6—9, 11 та ін.] та електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [4]. Методом ЯМР на ядрах 1H , ^{23}Na , ^{27}Al і ^{29}Si досліджено монокристали і полікристали п. ш. (як правило, незмінені зразки) [9, 11 й ін.]. Установлено особливості розподілу Al/Si і Na/K за різними структурними позиціями і формами входження води у структуру в зв'язку з типом п. ш., *PT*-умовами і флюїдним режимом кристалізації [2, 6—9, 11 та ін.]. Слід зазначити, що спектри ЯМР на квадрупольних ядрах (^{23}Na , ядерний спин $I = 3/2$ та ^{27}Al , $I = 5/2$) полікристалів розширюються внаслідок взаємодії ядерного електричного квадрупольного моменту (eQ) з градієнтом електричного поля на ядрах (eq). Часто така взаємодія зумовлює специфічну форму спектрів ЯМР унаслідок квадрупольних ефектів другого порядку. Значний обсяг досліджень п. ш. проведено і методом ЕПР: у п. ш. ідентифіковано значну частину парамагнітних центрів (ПЦ), установлено, що для виявлення навколорудних змін родовищ золота необхідні дослідження парамагнітних центрів NH_3^+ , які прямо відображують процеси перенесення і відкладення золота [4].

Мета роботи — виявлення структурних змін у п. ш., порід Клинецького рудопояву золота Українського щита методом ЯМР на ядрах 1H , ^{23}Na і ^{27}Al з використанням даних рентгенофазового аналізу (РФА) та ЕПР.

Об'єкти і методи дослідження. Були відібрані монофракції п. ш. (60 зразків) по розрізу чотирьох свердловин (св.) із порід на віддалі від рудної зони, зони вклинювання рудної зони, біля рудної зони і з рудної зони (рис. 1). Нижче детальніше наведено експериментальні дані для типових зразків (зр.) по св. 2017: зр. 313, інтервал (інт.) 284,2 м — верхній край зони пегматоїдних гранітів (безрудна зона); зр. 322, інт. 324,5 м — середня зона пегматоїдних гранітів (навколорудна зона); зр. 225, інт. 468,2 м (рудна зона). Крім того, досліджено

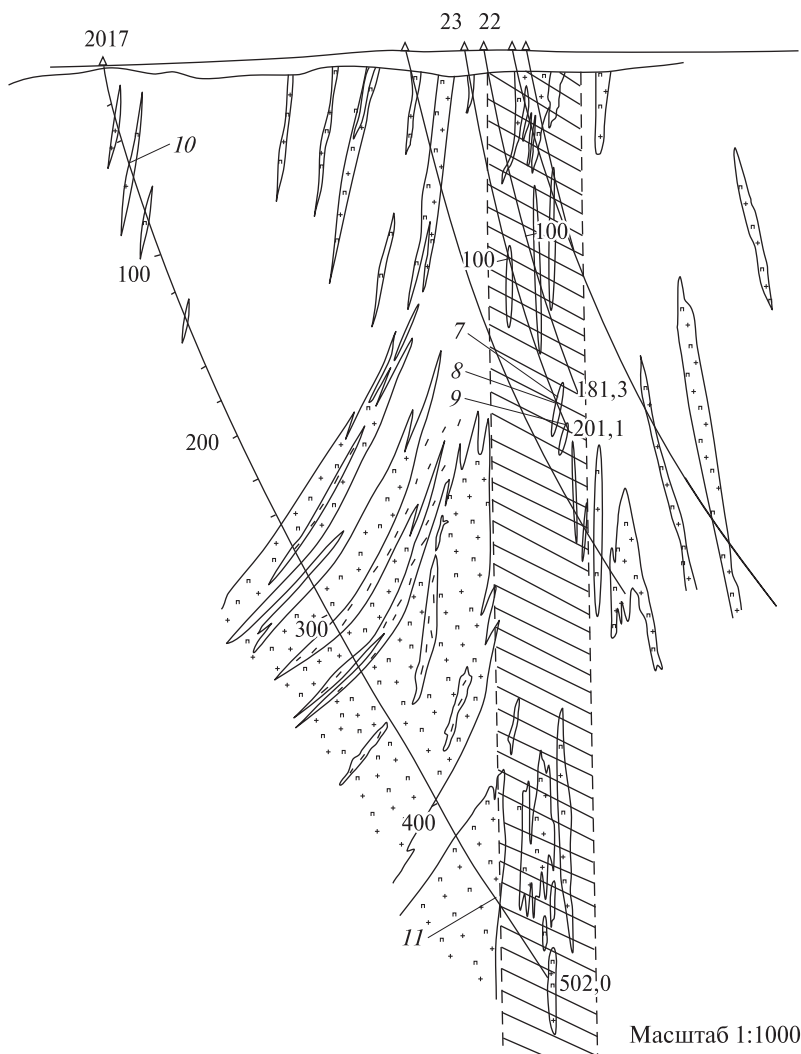


Рис. 1. Схема відбору зразків для дослідження: св. 2017, 22, 23. Рудна зона обмежена вертикальними штриховими лініями; 7—11 — точки відбору зразків мікрокліну (див. таблицю)

Fig. 1. The scheme of sampling for research: mining holes 2017, 22 and 23. The dash verticals designate the ore zone boundaries; 7—11 — the samling sites of microclines (see Table)

зр. 104-7а гідротермально зміненого альбіту з промислового поліметалевого родовища (Росія).

Основний метод дослідження — метод ЯМР на ядрах ^1H , ^{23}Na , ^{27}Al у стаціонарному режимі і режимі MAS (частота обертання зразків 5 кГц). Спектри ЯМР зареєстровані на спектрометрі AVANCE-400 (Bruker). Хімічні зсуви δ на ядрах ^1H вимірювали відносно тетраметилсилану (ТМС), під час визначення δ на інших ядрах параметри магнітного поля не змінювали. Ширину лінії $\Delta\nu_{1/2}$ визначали на половині висоти. Дифрактограми отримані на установці ДРОН-3 за стандартною методикою. Спектри ЕПР зареєстровані на спектрометрі РЕ-1306.

Експериментальні результати. Рентгенофазовий аналіз. Досліджено 3 зразки по св. 2017, які за даними ЯМР ^1H , ^{23}Na і ^{27}Al можна віднести до незмінених (зр. 313 і 225) і суттєво змінених (зр. 322) п. ш. За даними РФА, зр. 313 і

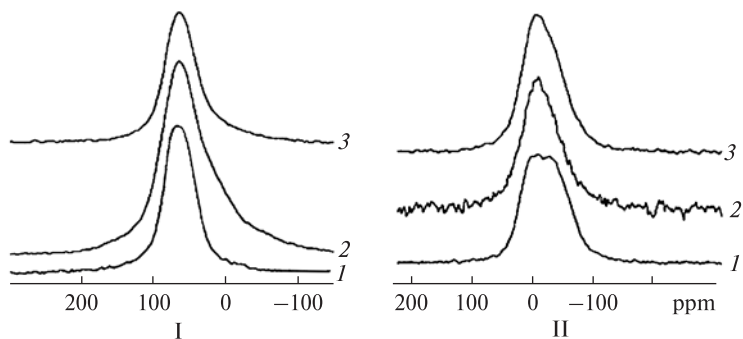


Рис. 2. Стационарні спектри ЯМР ^{27}Al (I) і ЯМР ^{23}Na (II). Св. 2017. Зразки: 1— 313, 2 — 322, 3 — 225

Fig. 2. The stationary NMR spectra: ^{27}Al NMR (I) and ^{23}Na NMR (II) of samples from the mining hole 2017: 313 (1), 322 (2), 225 (3)

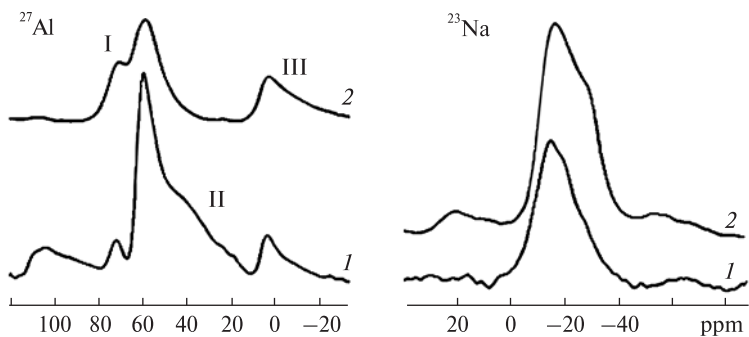


Рис. 3. Спектри MAS ЯМР ^{27}Al і MAS ЯМР ^{23}Na . Св. 2017. Зразки: 1— 322, 2 — 104-70 (змінений альбіт); I — Al_{IV} в альбіті, II — Al_{IV} в плагіоклазі, III — Al_{VI} у слюді

Fig. 3. The spectra of MAS NMR on ^{27}Al and ^{23}Na of samples 322—2017 (1) and changed albite 104-7a (2): I — Al_{IV} in albite, II — Al_{IV} in plagioclase, III — Al_{VI} in mica

225 є олігоклазами з незначними домішками кварцу (до 10 %) і слюди (<1 %), зр. 322 містить бітовніт і альбіт з помітними домішками кварцу (20 %) і слюди (1—3 %).

Дані ЯМР ^{27}Al . Значні зміни форми спектрів стаціонарного ЯМР ^{27}Al відображують характерні особливості порушення структури зразків із безрудної, навколорудної і рудної зон. ЯМР ^{27}Al Спектр зр. 313 складається з двох слабо розділених компонент на $\delta_1 \approx 62$ і $\delta_2 \approx 68$ ppm (рис. 2, 1). Така форма зумовлена квадрупольними ефектами другого порядку і вказує на частково впорядкований розподіл Al і Si у тетраедричних позиціях структури [11]. Спектр зр. 225 містить одну компоненту на $\delta = 65,4$ ppm, що засвідчує неупорядкований розподіл Al в структурі. Спектр зр. 322 складається принаймні з двох слабо розділених компонент на $\delta_1 \approx 32$ і $\delta_2 \approx 65,4$ ppm.

Для кращого розділення компонент були зареєстровані спектри MAS ЯМР ^{27}Al зр. 322 і 104-7a (рис. 3, 1). Спектр зр. 322 складається з трьох відносно вузьких компонент на $\delta_1 = 4,2$, $\delta_3 = 59,8$ і $\delta_4 = 73,1$ ppm і широкої компоненти на $\delta_2 \approx 46$ ppm. Порівняння спектрів показує, що сигнали на δ_3 і δ_4 — одна компонента, зумовлена наявністю Al_{IV} у структурі альбіту. Компонента на δ_1 зумовлена Al_{VI} у серициті, на δ_2 , найімовірніше, — Al_{IV} у плагіоклазі. Розподіл Al/Si у структурі альбіту — впорядкований, у структурі плагіоклазу — неупорядкова-

Рис. 4. Вміст альбіту в плагіоклазах по розрізі св. 2017 (за даними ЯМР ^{23}Na) залежно від глибини. Штрихові лінії обмежують рудну зону

Fig. 4. The albite content in plagioclases from the mining hole 2017 (by ^{23}Na NMR) vs. the depth. The dash verticals designate the ore zone boundaries

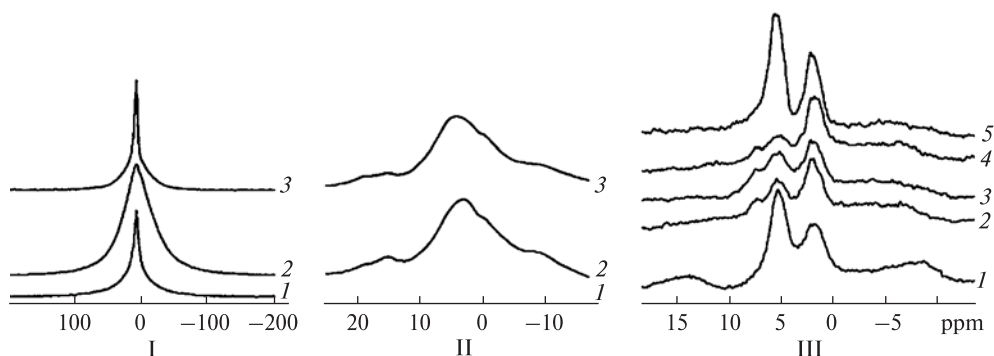
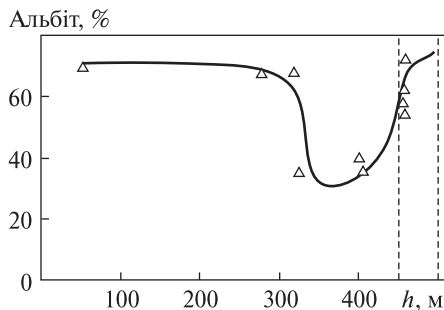


Рис. 5. Спектри: I — стаціонарний ЯМР ^1H (умовні позначення див. на рис. 2; II — MAS ЯМР ^1H (умовні позначення див. на рис. 3); III — зразки ОІ 193/2017 (1), Мі 193/2017 (2), ОІ 228/2017 (3), Мі 319/2080 (4), Мі 1064 [2], за межами Клинівського рудопояву (5)

Fig. 5. The spectra of: I — the stationary ^1H NMR (designations of samples see in Fig. 2); II — the ^1H MAS NMR (designations of samples see in Fig. 3); III — ОІ 193/2017 (1), Мі 193/2017 (2), ОІ 228/2017 (3), Мі 319/2080 (4), Мі 1064 [2], outside of the Klyntsi occurrence (5)

ний. Спектри інших досліджуваних зразків відображували як упорядкований, так і неупорядкований розподіл Al/Si у структурі.

Дані ЯМР ^{23}Na . Форми ліній стаціонарних спектрів типових плагіоклазів із різних зон помітно розрізняються, хоча і змінюються меншою мірою в разі порушення структури (див. рис. 2, 2). Спектр зр. 313 — двогорба крива на $\delta_1 = -5,4$ і $\delta_2 = -27,2$ ppm, спектри зр. 322 і 225 — слабо розділені компоненти на $\delta_1 = -7,2$ і $\delta_2 \approx -27$ ppm. Форми спектрів зумовлені ефектами другого порядку квадрупольної взаємодії, тому їх зміна вказує на зміну градієнта електричного поля. Внаслідок цих ефектів форми ліній спектрів MAS ЯМР ^{23}Na є подібними (див. рис. 3, 2). За даними стаціонарного ЯМР ^{23}Na визначено кількість Na у незмінених і змінених зразках (рис. 4), як еталон використано альбіт з відомим вмістом Na за даними хімічного аналізу.

Згідно з даними ЯМР ^{23}Na , у пачці порід інтервалу 324,5—405,3 м св. 2017 кількість Na різко зменшується (рис. 4). *Це може бути пов'язано з домішками і кварцу, і An у плагіоклазах, можливо, і з суттєвими гідротермальними зміненнями зразків.* У інших зразках кількість альбіту помітно варіює (і в поле олігоклазів, і в поле більш кальцієвих плагіоклазів). Визначений за спектрами ЯМР ^{23}Na вміст альбіту в плагіоклазах здебільшого близький до вмісту олігоклазів (~ 70 %), однак у деяких зразках вміст анортиту значно більший. Вміст альбіту в мікроклінах становить 8—15 %. Залежності вмісту альбіту від типу породи і місця відбору не спостерігається. За даними ЯМР ^{23}Na і ЯМР ^{27}Al , від-

сутні й закономірності в упорядкуванні розподілу Al/Si і Na/Ca в структурних позиціях зразків залежно від типу породи і місця відбору.

Дані ЯМР ^1H . Спектри стаціонарного ЯМР усіх досліджених зразків містять вузьку ($\Delta\nu_{1/2} = 2,3$ кГц) і ширшу ($\Delta\nu_{1/2} = 14\text{—}17$ кГц) лінії з дещо різними хімічними зміщеннями (рис. 5, I). Отримані спектри подібні до спектрів п. ш., наведених у [2]. Відповідно до [2], вузька компонента віднесена до молекулярної води в газово-рідинних включеннях ($\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$) у структурі п. ш., широка — до ОН-груп у структурі серициту і нанорозмірних зародків слюди.

Для виявлення ОН-груп у нанорозмірних кристалах слюди були зареєстровані спектри MAS ЯМР ^1H зр. 322 і гідротермально зміненого альбіту (рис. 5, II). Спектри мають однаковий вид: дві компоненти на $\delta_1 = 0,22$ і $\delta_2 \approx 4$ ppm — у районі δ , характерні для ОН-груп у мінералах. Особливо добре ці компоненти проявляються на обертових сателітах на ≈ 16 і 18 ppm.

Структурне оточення молекулярної води в співіснуючих олігоклазах (Ol) і мікроклінах (Mi), а також у цих самих мінералах із різних пачок порід різних свердловин помітно розрізняється. Спектри олігоклазів Клинцівського рудопрояву і мікрокліну (зразок 1064 [2], поза межами цього рудопрояву) практично ідентичні й містять дві компоненти від ОН-груп ($\delta_1 = 1,84$ ppm) і $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$ ($\delta_2 = 5,3$ ppm), у спектрах мікроклінів проявляється додаткова компонента на $\delta_3 = 7,4$ ppm (рис. 5, III). Такий сигнал характерний для протонів молекул H_2O , зафіксованих у структурі ($\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$) [10].

За стаціонарними спектрами ЯМР ^1H визначено вміст ОН-груп, молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$ і $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ у досліджуваних зразках. Кількість води визначали за методикою [7]. Кількість $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ у мікроклінах змінюється в межах 0,01—0,04 % без видимої закономірності від місця відбору зразка (див. таблицю).

За даними ЯМР ^1H по розрізу св. 2017, у пачці порід в інтервалі 50—277 м вміст ОН-груп і $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$ приблизно однаковий ($\sim 0,1\text{—}0,3$ %) і не змінюється з глибиною (рис. 6). На більшій глибині відносний вміст $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$ спочатку значно знижується: у пачці порід в інт. 284,2—318,3 м вміст ОН-груп приблизно втричі вищий, ніж $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$, в інт. 324,5—405,3 м вода $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$ в олігоклазах практично відсутня, кількість ОН-груп збільшується майже втричі. Однак в усіх зразках олігоклазів інт. 405,3—484,0 м наявна вода $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$, хоча й у значно меншій кількості, ніж ОН-групи. Найвищий вміст ОН-груп (до 2,0 %) виявлено у змінених зразках. Загальна кількість різних форм води в мікроклінах Клинцівського ру-

Вміст іон-радикалів NH_3^+ і структурних молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ у мікроклінах Клинцівського рудопрояву золота

The contents of NH_3^+ -radicals and structural $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ molecules in microclines of the Klintsi gold ore appearance

Зразок, №/св.	Інтервал, м	$I(\text{NH}_3^+)^*$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}^*$ %	Зразок, №/св.	Інтервал, м	$I(\text{NH}_3^+)^*$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}^*$ %
383/2080	108,4	0,4	0,04	302/23	178,0	0,27	0,02
182/2080	140,8	0,3	0,01	346/23	179,0	0,28	0,02
202/2080	226,3	0,24	0,01	13/23	190,0	0,29	0,01
339/2080	264,0	0,24	0,01	228/2017	53,0	Н. в.**	0,01
137/2080	272,0	0,17	0,03	193/2017	455,2	0,18	0,02
210/2080	288,1	0,21	0,03				

* В умовних одиницях за відносною інтенсивністю сигналу ЕПР. ** Не виявлено.

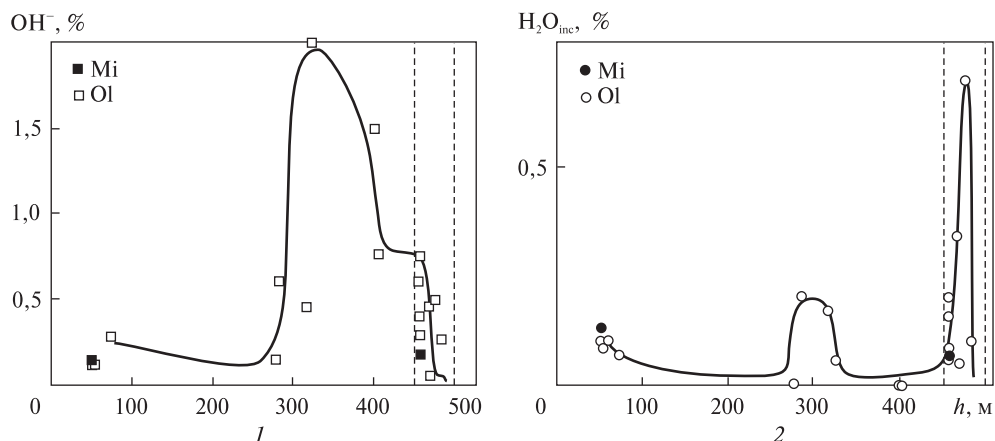


Рис. 6. Вміст OH-груп (1) і води у включеннях (2) у мікроклінах і олігоклазах по розрізу св. 2017 залежно від глибини. Штриховими лініями обмежено рудну зону

Fig. 6. The contents of OH-groups (1) and water in inclusions H₂O_{inc} (2) in microclines and oligoclases from the mining hole 2017 vs. the depth. The dash verticals designate the ore zone boundaries

допрояву становить 0,05—0,1 % без помітного зв'язку з типом породи і місцем знаходження відносно рудної зони.

Дані ЕПР. Досліджено спектри ЕПР іон-радикалів NH₃⁺ у мікроклінах, оскільки вони характерні для рудних родовищ золота [3, 4] і виявлені у досліджених мікроклінах Клинівського рудопрояву (див. таблицю), за винятком зр. 228/2017 (інт. 53,0 м). У мікроклінах із зони вклинювання рудного тіла (св. 2080) кількість іон-радикалів NH₃⁺ така сама, як і в зразках рудної зони. По розрізу св. 2080 з глибиною спостерігається зменшення концентрації іон-радикалів NH₃⁺ майже вдвічі.

Обговорення результатів. За даними РФА у більшості незмінених п. ш. є незначні домішки слюди і кварцу (до 10 %), змінені зразки містять помітно більші домішки мусковіту (1—3 %) і кварцу (до 20 %).

Помітне зниження вмісту Na у пачці порід (інт. 324,5—405,3 м, св. 2017) (див. рис. 4) може бути пов'язано з домішками і кварцу, і An у плагіоклазах, можливо, з суттєвими гідротермальними зміненнями зразків.

Молекулярна вода у включеннях H₂O_{inc} характеризує активність води під час кристалізації порід певного інтервалу. У зразках з пачки порід інт. 50—277 м OH-групи найімовірніше входять до складу домішок слюди (1—3 %), структура яких може містити 0,05—0,15 % OH-груп у перерахунку на H₂O. Приблизно однаковий, незалежно від глибини, вміст OH-груп і H₂O_{inc} у зразках вказує на те, що цей інтервал порід практично незмінений гідротермальними розчинами. Певні зміни у структурі п. ш. спостерігаються у пачці порід на глибині 284,2—318,3 м, де вміст OH-груп у 3—4 рази перевищує можливий внесок від домішок слюди, однак вміст H₂O_{inc} залишається доволі високим. Це засвідчує незначні зміни у структурі п. ш., газово-рідинні включення практично не порушені. Суттєві гідротермальні змінення структури спостерігаються у п. ш. пачки порід інт. 324,5—405,3 м, на що вказують значне зростання вмісту OH-груп і відсутність молекул H₂O_{inc} у структурі п. ш. Спектри ЯМР ¹H, ²³Na і ²⁷Al таких зразків подібні до відповідних спектрів гідротермально зміненого альбіту. У рудній зоні (інт. 455,2—484,0 м) зміни у структурі п. ш. не такі помітні за значного коливання вмісту OH-груп і H₂O_{inc}.

Оскільки за даними РФА незмінені й змінені п. ш. майже не розрізняються, можна припустити, що у змінених зразках поряд із кристалічними домішками слюди мають бути і нанофази слюди низької кристалічності. Про це свідчать наявність ОН-груп у структурі змінених п. ш., слюди і зародків слюди та спектри ЯМР ^{27}Al з компонентами від ^{27}Al у фазах п. ш. і слюди. Зазначене стосується і зростків п. ш. і мусковіту, тому що під дією гідротермальних розчинів структура п. ш. трансформується у структуру слюди. Слід зауважити, що домішки мусковіту, які складно відділити навіть у кварці, характерні для великої групи гідротермальних, грейзенових і жильних родовищ [7]. Можна вважати, що фази слюди утворювалися на поверхні кристалів, оскільки форма лінії ЯМР ^{23}Na гідротермально змінених зразків не змінюється. Аналогічні закономірності спостерігаються і для зразків п. ш., відібраних із св. 22, 23 і 2080.

Отже, найраніші зміни у структурі польових шпатів можна виявити за даними ЯМР ^1H , оскільки чутливість методу ЯМР на ядрах ^1H значно вища, ніж на інших ядрах. Щоб визначити особливості входження ОН-груп у зразках (у домішкових фазах слюди або внаслідок гідротермальних змін структури), слід порівняти вміст ОН-груп і $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$. Імовірно, що під дією гідротермальних розчинів включення розкриваються, тому збільшення вмісту ОН-груп і зниження — $\text{H}_2\text{O}_{\text{inc}}$ може вказувати на підвищення гідротермальної активності у породі.

Виявлено суттєву різницю у типах води в структурі плагіоклазів і мікроклінів Клинцівського рудопрояву. Наявність структурних молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ у мікроклінах корелює з наявністю іон-радикалів NH_3^+ (за винятком зр. 228/2017), за найвищого вмісту в зр. 383/2080 (див. таблицю). Найімовірніше молекули $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ містяться в бадінгтонітовій компоненті $(\text{NH}_4\text{AlSi}_3\text{O}_8 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})$ мікроклінів. Можливо, в зр. 228/2017 містяться іони NH_4^+ за низької концентрації радіаційних центрів NH_3^+ (їх кількість залежить і від радіаційного фону породи), за межами точності методу ЕПР. Наявність молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ у мікроклінах за даними ЯМР ^1H може бути використана як показник наявності іонів NH_4^+ у структурі мікроклінів, тобто як пошуковий критерій на рудопрояви золота.

Виходячи з отриманих даних ЕПР відносно вмісту NH_3^+ -центрів у мікроклінах (див. таблицю), можна відзначити певні особливості гідротермального процесу Клинцівського рудопрояву: активність H_2O , збагаченої аміаком (активність іонів NH_4^+), зменшувалась з глибиною у св. 2080 (зона вклинювання рудного тіла) приблизно монотонно, за помітної гідротермальної активності на глибині $\sim 100\text{--}300$ м. Ці висновки частково підтверджуються і даними ЯМР ^1H , за якими найсуттєвіші зміни у формах і кількості води в структурі зразків спостерігаються на глибині ≈ 300 м у пачці порід св. 2017 (навколорудна зона).

Висновки. Проведене дослідження довело ефективність методу ЯМР ^1H у визначенні типів води у номінально безводних польових шпатах і їх структурних змін. Показано ефективність методу ЯМР на ядрах ^{23}Na і ^{27}Al для визначення номера плагіоклазу (відсоткового вмісту альбіту), координації іонів алюмінію (Al_{VI} , Al_{IV}) і характеру розподілу Al/Si і Na/Ca .

Установлено, що формування Клинцівського рудопрояву золота супроводжувалось помітними гідротермальними змінами структури і складу п. ш., що зумовлювало серицитизацію п. ш., характерну для рудних гідротермальних родовищ.

У мікроклінах методом ЯМР ^1H виявлені молекули $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$, зафіксовані у структурі. Подібні молекули відсутні у структурі плагіоклазів рудопрояву і мікроклінів за його межами. Наявність молекул $\text{H}_2\text{O}_{\text{str}}$ корелює з кількістю іон-радикалів NH_3^+ . Такі молекули у структурі зразків, за припущенням, можуть

бути зумовлені бадингтонітовою компонентою у структурі мікроклінів поблизу рудопоявів золота.

Встановлено, що мікрокліни зони виникнення рудної зони і самої рудної зони збагачені іон-радикалами NH_3^+ , найбільших гідротермальних змін зазнали пачки порід завтовшки майже 200 м поблизу рудної зони. Це дає змогу припустити, що рудні компоненти переносились аміачними гідротермами за максимальної гідротермальної активності на глибині ~100—300 м.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы. Т. 4. Каркасные силикаты. — М.: Мир, 1966. — 482 с.
2. Матяш И.В., Литовченко А.С., Багмут Н.Н., Прошко В.Я. Радиоспектроскопия полевых шпатов. — К.: Наук. думка, 1981. — 112 с.
3. Мельников В.С., Шунько В.В. Щелочные полевые шпаты в метасоматитах месторождения Чермитан (Западный Узбекистан) // Минерал. журн. — 1988 — Т. 19, № 4. — С. 28—35.
4. Некрасов И.Я., Багмут Н.Н., Матяш И.В. Типоморфизм аммонийных центров // Там же. — 1985. — Т. 15, № 2. — С. 13—18.
5. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. — М.: Недра, 1976. — 687 с.
6. Снісар В.П., Калініченко А.М., Матяш І.В. Нова точка зору на джерело води в гідротермальних системах зон розломів // Доп. АН України. — 1993. — № 1. — С. 105—108.
7. Суцєвська Т.М., Калініченко А.М., Князева С.І. Анализ воды включений в минералах методом протонного магнитного резонанса (ПМР) // Геохимия. — 1989. — № 10. — С. 1460—1465.
8. Johnson E.A., Rossman G.R. The concentration and speciation of hydrogen in feldspars using FTIR and ^1H MAS NMR spectroscopy // Amer. Mineral. — 2003. — V. 88. — P. 901—911.
9. Kirkpatrick R.J., Kinsey R.A., Smith K.A. et al. High resolution solid-state sodium-23, aluminum-27, and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase // Mineralog. Magaz. — 1995. — V. 59. — № 1. — P. 47—61.
10. Mason H.E., McCubbin F.M., Smirnov A., Phillips B.L. Solid-state NMR and IR spectroscopic investigation of the role of structural water and F in carbonate-rich fluorapatite // Amer. Mineral. — 2009. — V. 94, № 4. — P. 507—516.
11. Xiao Y., Kirkpatrick R.J., Hay R.L. et al. Investigation of Al, Si order in K-feldspars using ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR feldspars // Ibid. — 1985. — V. 70, № 1. — P. 106—123.

Надійшла 12.05.2014

Е.А. Калиниченко, А.Б. Брик, А.М. Калиниченко,
Н.Н. Багмут, А.А. Юшин, Н.А. Дудченко

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ ИЗ ПОРОД КЛИНЦОВСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ЗОЛОТА ПО ДАННЫМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Проведено исследование структурных изменений в 60 образцах полевых шпатов (п. ш.) разных генетических типов по разрезам 4 скважин Клиновского рудопоявления золота Украинского щита с помощью методов ЯМР ^1H , ^{23}Na и ^{27}Al , ЭПР и РФА. По данным РФА, в неизмененных плагиоклазах есть примеси слюды (незначительные) и кварца (до 10 %), в измененных — примесей заметно больше: слюды — 1—3 %, кварца — до 20 %.

Методами ЯМР ^{23}Na и ^{27}Al установлены номер плагиоклаза, координация атомов алюминия (Al_{IV} , Al_{VI}) и характер распределений Al/Si и Na/Ca по структурным позициям в исследованных образцах. Показано, что содержание альбита в большинстве плагиоклазов близко к содержанию олигоклазов (~70 %), в некоторых образцах преобладает анортит. Микроклины содержат 8—15 % альбита. Определенной закономерности в упорядочивании распределений Al/Si и Na/Ca в зависимости от типа породы не выявлено. Предполагается, что в измененных образцах кроме примесей кристаллов слюды содержатся нанозоны слюды низкой кристалличности, образовавшиеся под действием гидротермального раствора.

Методом ЯМР ^1H определены особенности вхождения воды в структуру номинально безводных п. ш. и установлено их соответствие изменениям в структуре. Характер вхождения воды в структуру олигоклазов околорудных пород по скв. 2017 (интервалы 284,2—

318,3 и 324,5—405,3 м) заметно изменяется: существенно возрастает содержание ОН-групп (до 2 %), что обусловлено и образованием слюды, и снижением (до полного отсутствия) содержания воды во включениях H_2O_{inc} . Это отражает заметные гидротермальные изменения в п. ш. пород. В рудной зоне (интервал 455,2—484,0 м) изменения в п. ш. менее заметны при значительном колебании содержаний ОН-групп и H_2O_{inc} . В микроклинах обнаружено 0,05—0,1 % воды (ОН-группы и H_2O_{inc}) без заметной зависимости от типа породы и расположения относительно рудной зоны.

Данные ЭПР показали относительно высокое содержание NH_3^+ -центров в микроклинах околорудной и рудной зон, что свидетельствует об их типоморфизме на рудопроявления золота.

Методом ЯМР 1H в микроклинах рудопроявления обнаружены молекулы H_2O_{str} , зафиксированные в структуре. Установлено соответствие содержаний таких молекул и ион-радикалов NH_3^+ . Структурные молекулы H_2O_{str} отсутствуют в микроклинах за пределами этого участка и в исследовавшихся плагиоклазах. Предполагается, что молекулы H_2O_{str} содержатся в баддингтонитовой компоненте в микроклинах вблизи рудопроявлений золота.

Ключевые слова: полевые шпаты, рудопроявления золота, ядерный магнитный резонанс, рентгенофазовый анализ, гидротермальные процессы.

*E.A. Kalinichenko, A.B. Brik, A.M. Kalinichenko,
N.N. Bagmut, A.A. Yushin, N.A. Dudchenko*

STRUCTURAL CHANGES IN FELDSPARS FROM THE ROCKS OF THE KLYNTSI GOLD OCCURRENCE BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE DATA

Structural changes in 60 samples of feldspars of different genetic types along the cuts of 4 mining holes of the Klyntsi gold ore occurrence of the Ukrainian crystalline shield have been investigated using the methods of NMR of 1H , ^{23}Na and ^{27}Al (stationary NMR and MAS NMR), EPR and X-ray diffraction. X-ray diffraction has demonstrated the admixtures of mica (insignificant) and quartz (to 10 %) in unchanged plagioclases, and noticeably greater content of admixtures in the changed samples: mica — 1—3 %, quartz — to 20 %.

The plagioclase number (albite percentage), co-ordination of Al atoms (Al_{IV} , Al_{VI}) and character of distributions of Al/Si and Na/Ca in structural sites of the studied samples can be determined using the ^{23}Na and ^{27}Al NMR. The albite content in most plagioclases has been established to be close to that in oligoclases (~ 70 %), however anorthite prevails in some samples. The albite content in microclines is 8—15 %. No correlation has been found in the ordering of distribution of Al/Si and Na/Ca in dependence on the rock type and sampling place. The nanophases of crystalline mica formed as a result of the action of hydrothermal solution are supposed to be present in the changed samples besides the admixtures of mica crystals.

The peculiarities of water uptake in nominally waterless feldspars and their accordance to changes in structure have been determined using the 1H NMR method. The water incorporation forms and their amounts in oligoclases from the packs of circumore rocks in the mining hole 2017 (in the range of 284.2—318.3 m and 324.5—405.3 m) are noticeably changed: the OH-group content growth substantially (to 2 wt %) caused by both mica formation and decrease of the content of molecular water (to the total absence) in inclusions H_2O_{inc} . That indicates to noticeable hydrothermal changes in the feldspars of these rocks. Changes in the structure of feldspars in the ore zone (the range of 455.2—484.0 m) are less noticeable with considerable variations in contents of OH-groups and H_2O_{inc} . The total content of different forms of water in microclines is 0.05—0.1 wt %, there is no certain correlation with a type and a sampling place relative the ore zone.

The relatively high amounts of NH_3^+ -centers in microclines of the circumore and ore zones have been found by EPR data that indicates to typomorphism of these centers for gold ore occurrences.

The H_2O_{str} molecules fixed in structure have been found in microclines from the Klyntsi gold ore occurrence area using the 1H NMR method. The correspondence between the contents of H_2O_{str} molecules and NH_3^+ -radicals has been established. The structural H_2O_{str} molecules are absent in microclines outside this area and studied plagioclases. The H_2O_{str} molecules are assumed to be present in a baddingtonite component in microclines nearby gold ore occurrences.

Key words: feldspars, gold ore occurrence, nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction, hydrothermal processes.