

(система закрита для флюїдів включень), або у високотемпературній частині (система закрита для карбонатних груп), або в усіх частинах відразу (рис. 3, в).

ВИСНОВКИ

Застосування піролітичної газової хроматографії для реконструкції умов мінералоутворення є перспективним напрямком досліджень. Отримані за допомогою цього методу дані дозволяють порівнювати флюїдний режим мінералоутворення для всіх порід без винятку. Донині порівнювали лише фрагментарні дані. Обсяг інформації для порівняння можна розширити, модифікуючи методику досліджень - розмір фракції, величину наважки, крок нагрівання. На противагу сучасній тенденції розвитку методів дослідження флюїдів у індивідуальних включеннях, пріоритетними для реконструкції загального флюїдного режиму мінералоутворення залишаються валові методи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кульчицька А.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Павлишин В.И. Некоторые результаты высокотемпературной пиролизической газовой хроматографии минералов пегматитов // Минерал. журн. - 1992. - 14, № 6. - С. 88-99.
2. Кульчицька Г.О., Возняк Д.К. Газохроматографічний метод визначення хімічно зв'язаних метильних груп і капсульованого метану в гірських породах // Геотехническая механика. - 2002. - Вып. 32. - С. 91-95.
3. Кульчицька Г.О., Цюнь О.В. Утворення флюїдних включень у мінералоїдах // Геохімія та екологія (Зб. наук. праць Ін-ту геохімії навколиш. середовища). - 2001. - Вып. 5/6. - С. 295-306.
4. Кульчицька А.А. Дифференциация кремнезема и летучие компоненты // Кварц. Кремнезем. Материалы Междунар. сем. (Республика Коми, Россия, Сыктывкар, 21-24 июня 2004 г.). - Сыктывкар: Геопринт, 2004. - С. 68-70.

5. Кульчицька Г.О., Возняк Д.К., Павлишин В.И., Галабурда Ю.А. Легкі елементи у жильному кварці України // Минерал. журн. - 2000. - 22, № 4. - С. 19-30.

6. Кульчицька Г., Возняк Д. Оцінка параметрів мінералоутворення за леткими продуктами піролізу мінералів // Минерал. зб. - 2003. - № 53, вип. 1-2. - С. 41-48.

РЕЗЮМЕ

Предложена методика исследования минералов, базирующаяся на хроматографическом определении газообразных продуктов пиролиза минералов, позволяющая изучать количество, состав и размещение летучих элементов в них. По температуре выделения можно определять источник летучих компонентов. Рассмотрено как изменяется форма кривых в присутствии флюидных включений, от изменения литостатической нагрузки и флюидного давления, от типа минералообразующей системы - открытой или закрытой.

SUMMARY

The technique of mineralogical research, based on chromatographic analysis of gaseous pyrolysis products of minerals, is described. Pyrolytic device allows estimate the content, chemical composition and location of volatile elements in minerals. Composition of volatile components is predetermined by conditions of mineral formation. Their vaporization temperature depends on the source of volatile components. Physically adsorbed gases, fluid inclusions and chemical groups in crystal may be a volatile components source. The vaporization curves of individual minerals are less informative than those of rock. The amount of the fluid inclusions, lithostatic and fluid pressure, as well as the type of system, cause the vaporization curve shape.

Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України, м. Київ
kulchec@ukr.net

УДК 549.454.2 : 553.493

Т.М. ЛУПАШКО, К.О. ІЛЬЧЕНКО, Г.О. КУЛЬЧИЦЬКА, Т.М. ШУРИГА

ДВА ГЕНЕТИЧНІ ТИПИ ФЛЮОРИТУ В ПОРОДАХ З РІДКІСНОМЕТАЛЬНОЮ МІНЕРАЛІЗАЦІЄЮ

За спектрами рентгенолюмінесценції, інфрачервоного поглинання та флюїдними включеннями встановлено два генетичні типи флюориту в Zr-TR-рудопроявах. Вони відрізняються між собою за схемою ізоморфних заміщень в аніонній підґратці ($\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$), вмістом молекулярної води, складом флюїдних включень. Утворення двох типів флюориту пов'язане з еволюцією мінералоутворювального середовища.

ВСТУП

Серед різноманітних мінеральних форм фтору, які належать до характерних ознак парагенезисів з рідкіснометалевою мінералізацією, флюорит - найбільш поширений, що дозволяє розглядати його як типоморфний мінерал цього промислово важливого типу родовищ корисних копалин [1, 2]. Сукупність фізико-хімічних параметрів мінералоутворювального середовища, збагаченого літофільними еле-

ментами і леткими компонентами HF, HCl, CO₂, H₂O тощо, провокує широкі ізоморфні заміщення в кристалічній ґратці флюориту, зокрема TR³⁺, TR²⁺, Y³⁺, Y²⁺, Mn²⁺, Na⁺, U³⁺ → Ca²⁺ з одного боку, O²⁻, OH⁻ → F⁻ з іншого, з утворенням різних за складом та концентрацією точкових дефектів - спектроскопічно активних центрів (САЦ), розподіл яких тісно пов'язаний з геохімічними чинниками процесів формування рідкіснометалевого зруденіння [3-6].

Результати спектроскопічних досліджень, доповнені вивченням послідовної консервації флюїдних включень у флюориті, дозволяють виявити генетичну природу і прослідкувати еволюцію мінералоутворювальних флюїдів. Про це свідчать отримані недавно нові дані про розподіл САЦ у флюориті Nb-Ta, Ta-Be і Be-W родовищ Росії [7] та флюїдних включень у флюориті Zr і Zr-TR рудопроаявів України [8, 9].

ОБ'ЄКТ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджено флюорит з Азовського Zr-TR родовища [10], Яструбецького Zr рудопроаяву [11] (Україна) та Катугінського Nb-Ta-Zr-TR родовища (Росія) [2]. Всі три об'єкти протерозойського віку. Для сієнітів Азовського і Яструбецького штоків, у межах яких розміщені однойменні родовища, флюорит - наскрізний мінерал, місцями породоутворювальний. У лужних метасоматитах Катугінського масиву основний мінерал-концентратор фтору - кріоліт, який у кількісному відношенні нерідко є породоутворювальним. Він разом з тантало-ніобатами, цирконом, рідкісноземельними мінералами складає кріоліт-рідкіснометалеві руди тилової частини родовища, флюорит найбільш поширений в ендо- та екзоконтактах цього родовища.

Флюорит, різноманітний за морфологією виділень (поодинокі вкраплення, міжзернові скупчення, прожилки), кольором (фіолетовий, рожевий, бірюзовий, безбарвний тощо) і вмістом REE (в т. ч. ітродіорит з $Y + TR = 8,38$ мас. %), був відібраний з різних парагенетичних асоціацій мінералів - від мелано- до лейкократових.

Проведено комплексне дослідження вмісту ОН-груп та молекулярної води в одних і тих же зразках цього мінералу методами рентгенолюмінесценції (РЛ) й інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Отримані результати зіставлено зі складом захоплених флюїдних включень. Спектри РЛ в діапазоні 200-1000 нм записані, відповідно до методики [6], для порошкових (~0,05 мм) зразків флюориту, а ІЧ-спектри поглинання - в діапазоні прозорості флюориту 800-4000 cm^{-1} (Фур'є спектрометр *Bruker IFS-66*, обладнаний ІЧ-мікроскопом) для близьких до товщиною спайних вколків. Всі спектри записані в умовах кімнатної температури.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Аналіз близько 70 спектрів РЛ флюориту з усіх трьох об'єктів показав, що в ультрафіолетовій, видимій та ІЧ-області спектрів присутні лінії випромінювання різних структурних типів САЦ [3] (кубічних, тетрагональних, ромбічних і тригональних), однакових за якісним складом активаторних іонів REE (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+}) та механізмами компенсації їх надлишкових зарядів (іонами фтору в інтерстиціях (F_i^-), Na^+ , O^{2-} , OH^- у вузлах ґратки) (рис. 1). Вміст ОН-груп в структурі флюориту оцінювався за варіаціями відносної інтенсивності лінії 573 нм в спектрах РЛ, за яку відповідають центри з гідроксильною компенсацією і тригональною симетрією кристалічного поля - $Dy^{3+} \cdot OH^-$ (перехід ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) [12]. Саме інтенсивність лінії центрів $Dy^{3+} \cdot OH^-$ змінює конфігурацію спектрів РЛ флюориту і дозволяє виділити три їхні типи.

У спектрах РЛ *першого* типу лінія центрів

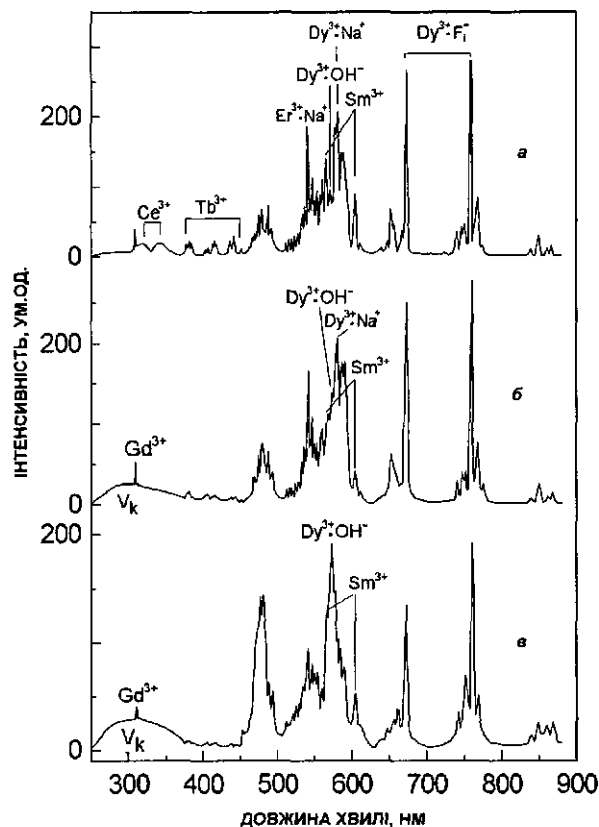


Рис. 1. Типи спектрів РЛ флюориту: а - бузкового вкрапленого в егірин-рибекітових сієнітах Яструбецького штоку, б - бірюзового з міжзернових скупчень у лейкосієнітах Азовського штоку і в - фіолетового з прожилків у метасоматитах Катугінського масиву

$Dy^{3+} \cdot OH^-$ (573 нм) фіксується на межі чутливості приладу (рис. 1, а). Величина параметра $I_{739} : I_{573}$ - відношення значень інтенсивності ліній центрів $Dy^{3+} \cdot F_i^-$ і $Dy^{3+} \cdot OH^-$ в спектрах РЛ, має порядок 10^2 . Домінують лінії випромінювання ромбічних $Er^{3+} \cdot Na^+$ (541 нм) і $Dy^{3+} \cdot Na^+$ (582 нм) та тетрагональних $Dy^{3+} \cdot F_i^-$ (673 і 759 нм) центрів, які формують типоморфну асоціацію САЦ флюориту із порід з Nb-Ta-Zr-TR мінералізацією [7]. Спектри цього типу притаманні рожевому та бузковому вкрапленому флюориту з меланократових парагенезисів: з гастингситом в Азовському штоці, егірином і рибекітом в Яструбецькому, егірином, арфведсонітом і рибекітом у Катугінському масиві.

Спектри РЛ *другого* типу відрізняються від першого тим, що на тлі тих самих інтенсивних ліній центрів $Er^{3+} \cdot Na^+$, $Dy^{3+} \cdot Na^+$ і $Dy^{3+} \cdot F_i^-$ помітно та безперервно зростає інтенсивність лінії центру $Dy^{3+} \cdot OH^-$ (573 нм) (рис. 1, б), відповідно до збільшення вмісту SiO_2 в породах внаслідок кристалізаційної диференціації. Це провокує зменшення величини параметра $I_{759} : I_{573}$ - до 4-1,5. Такі спектри характерні для бірюзового, безбарвного і фіолетового флюориту, що утворює міжзернові скупчення в лейкократових сієнітах головної розшарованої серії Яструбецького штоку, лейкосієнітах Азовського штоку і в аніт-кварцових і аніт-кварц-польовошпатових метасоматитах Катугінського масиву. Спектральний склад ліній REE у флюориті стає більш ітрієвим: не фіксуються лінії іонів Ce^{3+} (320 і 340 нм) і зменшується інтенсивність ліній Sm^{3+} (558 і 561 нм).

У спектрах РЛ *третього* типу, як правило, домінує лінія центрів $Dy^{3+} \cdot OH^-$ (573 нм), яка корелює зі змен-

шенням інтенсивності ліній центрів $\text{Er}^{3+} \cdot \text{Na}^+$ (541 нм) і $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{F}_i^-$ (лінії 673 і 759 нм) (рис. 1, в). Це відбувається на тлі загального зниження вмісту Y + TR і Na у флюориті і супроводжується ростом інтенсивності смуги V_i -центрів в його спектрах РЛ (смуга з максимумом 280 нм, що пов'язана з власними структурними дефектами на катіонних вакансіях [3]). Величина параметру $I_{759} : I_{573}$ наближається до 1. До зменшення концентрації центрів $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{F}_i^-$ та зростання концентрації центрів $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{OH}^-$ призводять ізоморфні заміщення типу $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$, пов'язані зі зменшенням активності фтору у водному середовищі.

Для спектрів третього типу характерний ітрієвий склад домішкових іонів. Спектри РЛ цього типу притаманні фіолетовому флюориту, що формує прожилки в метасоматитах Катугінського масиву (рис. 1, в). Флюорит з аналогічними РЛ спектрами в українських масивах поки не виявлений.

Для тих самих зразків флюориту паралельно зміни конфігурації спектрів РЛ змінюється і конфігурація ІЧ-спектрів (рис. 2). Вона пов'язана, зокрема, з варіаціями інтенсивності смуг поглинання води у включеннях. Молекулярна вода проявляється в ІЧ-спектрах широкою смугою поглинання валентних коливань з двома максимумами, що мають частоту близько 3410-3430 і 3240-3290 cm^{-1} , та дещо слабшою смугою деформаційних коливань з частотою $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$. Для флюориту з усіх трьох об'єктів зафіксовано два типи ІЧ-спектрів. Одні зі спектрів не містять смуг поглинання води, на інших зафіксовані відповідні смуги різної інтенсивності. Останні, як правило, зменшуються зі збереженням постійного співвідношення інтенсивності окремих компо-

нентів смуги валентних коливань (рис. 2, криві 2-5). В ІЧ-спектрах деяких флюоритів, зокрема з Яструбецького штоку (рис. 2, крива 1), спостерігається перерозподіл інтенсивності компонент цієї смуги валентних коливань у бік більш низькочастотної з них, що може бути пов'язано з присутністю у воді розчинених солей або ж зі зменшенням товщини плівки води у включеннях. На загал для флюориту Яструбецького штоку зафіксований значно більший, порівняно з флюоритами двох інших об'єктів, вміст молекулярної води.

ІЧ-спектри не зафіксували смуг поглинання коливань OH -групи, що свідчить про їхній незначний вміст у досліджуваних флюоритах. Лише в ІЧ-спектрі безбарвного ітрофлюориту ($Y = 3,1 \text{ мас. \%}$) з міжзернових скупчень в аніт-рибекітових метасоматитах Катугінського масиву спостерігається слабка смуга поглинання коливань OH -групи (3567 cm^{-1}) (рис. 2, крива 2). Але вона може належати і включенню силікату невизначеного складу, діагностованому в ІЧ-спектрі цього флюориту за наявності інтенсивних смуг поглинання в діапазоні $950\text{-}1120 \text{ cm}^{-1}$ (зв'язки Si-O) та двох чітких смуг 2160 та 2265 cm^{-1} , які, вірогідно, пов'язані з коливаннями зв'язку Si-H [13]. Карбонатні включення, за даними ІЧ-спектрів, властиві "безводному" рожевому флюориту з егірін-амфіболових метасоматитів цього масиву (рис. 2, крива 5). Смуги поглинання силікатних (альбіту, біотиту тощо) та карбонатних фаз (анкерит?, бастнезит?) були зафіксовані в ІЧ-спектрах окремих зразків флюориту з сієнітів Яструбецького та Азовського штоків (рис. 2, криві 3, 7).

У сієнітах Азовського штоку виявлено два типи флюориту, що відрізняються за складом включень [8]. Один з них (спектр РЛ першого типу) містить лише різноманітні силікатні фази і практично не має включень водних розчинів. Він зустрічається як вкраплення поодиноких зерен, переважно серед меланократових парагенезисів. Це магматичний флюорит, який викристалізувався з крапель "сухого" хлоридно-фторидного розплаву, що внаслідок ліквідаційних процесів відокремився від силікатного на різних етапах кристалізації сієнітів. Інший флюорит (спектр РЛ другого типу) - переповнений рідкими включеннями. Він зустрічається в інтерстиціях породоутворювальних мінералів мелано- і лейкократового парагенезисів - від окремих зерен до скупчень. Цей флюорит утворився із залишкового магматичного флюїду, склад якого поступово змінювався від розсолів-розплавів NaCl до концентрованих сольових розчинів. Від мелано- до лейкократових сієнітів частка води у флюїді зростала, а частка хлориду Na зменшувалася. Два типи флюориту - безводний і з рідинними включеннями, виявлено в Яструбецькому штоці [9], але склад розчинів у включеннях - карбонатний, що зумовлено дещо іншими PT -параметрами формування штоку. Склад включень у флюоритах з Катугінського [2] та Азовського родовищ свідчить про те, що процеси їхнього утворення в багатьох аспектах були ідентичними. Так, вкраплений флюорит (спектр РЛ першого типу) з рибекіт-арфедсонітового парагенезису тилової частини родовища формувався з пересичених хлоридно-натрієвих розчинів, часто з двома-трьома твердими фазами, що наближає його за складом включень до інтерстиційного флюориту з гастінгситових сієнітів Азовського

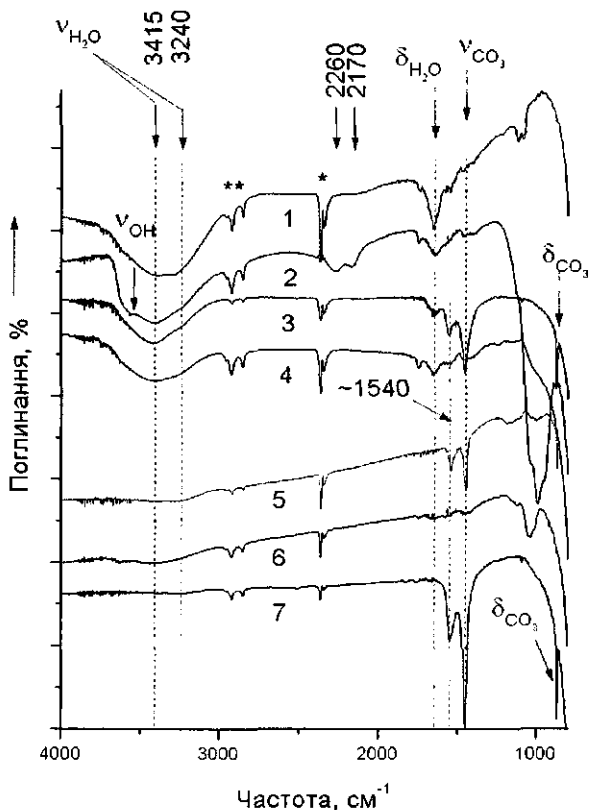


Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання кристалів флюориту в діапазоні $800\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ з Яструбецького штоку (крива 1), Катугінського масиву (2, 5) та Азовського штоку (3, 4, 6, 7). * та ** - паразитні смуги поглинання атмосферного CO_2 та органічної речовини, відповідно

штоку. У флюориті, що утворює скупчення в метасоматитах з анітом (спектр РЛ другого типу), вже домінують гідрокарбонати і фториди лугів, а концентрація NaCl знижується до 5-0,5 %.

ВИСНОВКИ

Проведені комплексні дослідження флюориту підтвердили існування двох генетичних типів флюориту в Азовському Zr-TR родовищі та Яструбецькому Zr рудопрояві - магматичного і гідротермального. Магматичний флюорит кристалізувався з сольових розплавів за високої активності фтору і низької - гідроксилів. У такому флюориті спектри РЛ (перший тип) реєструють дуже низьку інтенсивність центрів з ОН-групою, а ІЧ-спектри - відсутність або незначну кількість H_2O . Натомість за даними ІЧ-спектрів встановлено присутність мінеральних включень силікатного і карбонатного складу, які можуть бути часточками закристалізованого розплаву. Флюорит Катугінського Nb-Ta-Zr-TR родовища, який за ІЧ- та РЛ-спектрами першого типу аналогічний магматичному флюоритові Азовського та Яструбецького штоків, кристалізувався, найвірогідніше, з "сухих" залишкових флюїдів, що не утримували вільної води. Слід підкреслити, що частина досліджених зразків флюориту з усіх трьох об'єктів за люмінесцентними, ІЧ-спектроскопічними і термобарогеохімічними даними належить до проміжного генетичного типу (другий тип спектрів РЛ), для якого характерне поступове збільшення вмісту води у середовищі кристалізації. З такої точки зору проміжні типи флюориту, які найбільш поширені в Азовському і Яструбецькому штоках, слід віднести до гідротермально-магматичних утворень, а флюорит власне гідротермальної стадії (спектр РЛ третього типу), що фіксується у гідротермальних прожилках серед метасоматитів Катугінського масиву, у межах штоків нам невідомий. У гідротермальному флюориті кількісні зміни води корелюють з якісними змінами у складі REE у бік збільшення частки елементів ітрієвої підгрупи.

Отже, утворення двох типів флюориту (з ОН-групами в структурі і без них) в межах кожного з об'єктів спричинено якісними змінами мінералоутворювального середовища у часі, а не різними джерелами флюїдів. Широка аналогія спектроскопічних і термобарогеохімічних характеристик флюориту Азовського і Яструбецького штоків з флюоритом Катугінського масиву дозволяє прогнозувати виявлення флюоритової жильної мінералізації (вірогідно, збагаченої Y і REE ітрієвої підгрупи) в межах чи поза межами штоків.

Автори вдячні М. Тарану за запис ІЧ-спектрів у Геологічному центрі м. Потсдам (ФРН).

ЛІТЕРАТУРА

1. Гинзбург А.И. Минералы-индикаторы оруденения // Междунар. геол. конгр. XXVI сессия. - М.: Наука, 1980. - С. 176-182.
2. Минералы щелочных редкометальных метасоматитов и практические результаты их изучения // Сб. науч. тр. ВИМС. - М., 1989. - С. 198.
3. Красильщикова О.А., Таращан А.Н., Платонов А.Н. Окраска и люминесценция природного флюорита. - Киев: Наук. думка, 1986. - 224 с.

4. Красильщикова О.А., Ткачук В.И. Люминесцентные свойства акцессорного флюорита из сиенитов Ястребецкого массива // Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1987. - № 2. - С. 13-14.

5. Смолянский П.Л. Ромбические центры $Er^{3+}oNa^{+}$ в кристаллах флюорита // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. - 1975. - № 1. - С. 261-264.

6. Таращан А.Н., Красильщикова О.А., Платонов А.Н. Рентгенолюминесценция природного флюорита // Конституция и свойства минералов. - 1975. - № 9. - С. 111-120.

7. Лунашко Т.Н., Шурига Т.Н., Силаев В.И. и др. Распределение спектроскопически-активных центров во флюорите редкометальных месторождений как отражение эволюции процессов рудообразования // Минерал. журн. - 2007. - 29, № 3. - С. 82-92.

8. Кульчицька Г.О. Флюїдні включення у флюориті з сієнітів Азовського штоку (Східне Приазов'я) // Записки Укр. мінерал. т-ва. - 2007. - 4. - С. 49-66.

9. Кульчицька Г., Мельников В. Генетичні типи флюориту з сієнітів Яструбецького масиву (Український щит) // Мінерал. зб. - 2007. - № 57, вип. 1. - С. 52-63.

10. Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановская Е.Е. и др. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности // Минерал. журн. - 2000. - 22, № 1. - С. 42-61.

11. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. - Киев: Наук. думка, 1990. - 408 с.

12. Лукс Р.К., Ливанова Л.Д., Столов А.Л. Кислородные центры в системах $CaF_2 : Dy^{3+}$ и $SrF_2 : Dy^{3+}$ // Физика твердого тела. - 1969. - 11. - Вып. 8. - С. 2241-2247.

13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. - М.-Л., 1963. - 590 с.

РЕЗЮМЕ

Установлены по спектрам рентгенолюминесценции, инфракрасного поглощения и флюидным включениям два генетических типа флюорита в Zr-TR-рудопроявлениях. Они отличаются между собой по схеме изоморфных замещений в анионной под решетке ($OH^{-} \rightarrow F^{-}$), содержанию молекулярной воды и составу флюидных включений. Образование двух типов флюорита связано с эволюцией минералообразующей среды.

SUMMARY

Two genetic types of fluorite in Zr-TR-rocks were ascertained by X-ray luminescence, infrared spectroscopy and fluid inclusions data. They differ by the scheme of isomorphic substitutions in anion sublattice ($OH^{-} \rightarrow F^{-}$), molecular water content and composition of fluid inclusions. Two fluorite types formation were caused by evolution of mineralforming medium.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка, м. Київ
e-mail: Pchenko@igmof.gov.ua;

Всеросійський науково-дослідний інститут мінеральної сировини ім. М.М. Федоровського, Москва,
e-mail: vims-shuriga@mail.ru