Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 2, 1968 г.

УДК 549.091.4

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В КРИСТАЛЛАХ ФЛЮОРИТА ИЗ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ КАЗАХСТАНА

М. В. Унксова

Пегматитоносные гранитные массивы Казахстана сложены аляскитовыми гранитами существенно калиевого (микроклинового) состава. В гранитах расположены пегматитовые тела, содержащие флюорит и кристаллы кварца. Пегматиты, как правило, имеют неправильную изометрическую форму. Размеры тел колеблются от 5—10 до 20—25 *м* в наибольшем поперечнике. По своему внутреннему строению пегматиты принадлежат к полнодифференцированному типу. Они сложены кварцевым ядром, концентрически окруженным блоковой, полевошпатовой зоной и далее зоной письменных гранитов. Полости с флюоритом и кристаллами кварца обычно расположены у нижнего контакта кварцевого ядра.

В настоящей статье рассмотрено распределение редких и редкоземельных элементов в зависимости от последовательности образования генераций флюорита и его цвета. Исследование проведено по данным более чем 200 спектральных анализов флюорита, из которых 100 — специальные анализы на редкоземельные элементы.

Один из изученных нами пегматитоносных гранитных массивов — Акжайляу — относится к позднегерцинскому монастырскому комплексу. Во флюорите из этого массива содержание элементов-примесей отчетливо уменьшается со временем.

На рис. 1, *а* показано содержание элементов-примесей в двух пробах флюорита из одного из самых крупных пегматитовых тел массива, известного под номером 1927. Проба А-26′ относится к светло-фиолетовому флюориту, на который нарастает темно-фиолетовый — проба А-26″.

Та же зависимость наблюдается во флюорите Новоромановского пегматита. На рис. 1, *б* пробой *5* представлен ранний темно-фиолетовый флюорит, образующий прожилки метасоматического замещения по трещинам в микроклине блоковой зоны донной части пегматита, пробой *2* — поздний, тоже темно-фиолетовый флюорит из открытой трещинной полости в граните (верхний северо-восточный контакт пегматита).

В Кентском гранитном массиве пегматитовые тела с кристаллами кварца и флюорита размещены в эндоконтакте массива. В каждом пегматите присутствует несколько генераций флюорита, различных по внешнему виду, составу и количеству в них редких и редкоземельных элементов-примесей.

На рис. 1, *в* генерацией *I* представлен наиболее ранний мелкокристаллический фиолетовый и зеленый флюорит, обнаруженный в виде сростков кристаллов в донной части пегматита *1* в небольших полостях в микроклине блоковой зоны. Он же цементирует обломки микроклина и гранита в участках зоны брекчирования у нижнего контакта пегматита. Генерация *II*, следующая по времени образования, представлена бесцветным флюоритом, вначале замутненным мелкозернистым, переходящим затем в прозрачные кубические кристаллы. На бесцветный флюорит *II* нарастает желтый мелко-

кристаллический флюорит генерации *III*, образующий натечно-скорлуповатые формы. Желтый флюорит содержит резко повышенное количество стронция (0,08) *. Процесс флюоритообразования на пегматите 1 заканчивается отложением мелкозернистого фиолетового и зеленого флюорита генерации *IV*. Таким образом, от зеленого флюорита генерации *I* до зеленого флюорита генерации *IV* содержание иттрия в минерале уменьшается от 0,01 до 0,0003, исчезают иттербий, лантан, галлий, стронций.

Вариации содержаний элементов-примесей во флюорите пегматита 8 Кентского массива показаны на рис. 1, *г*. Наиболее ранним здесь является

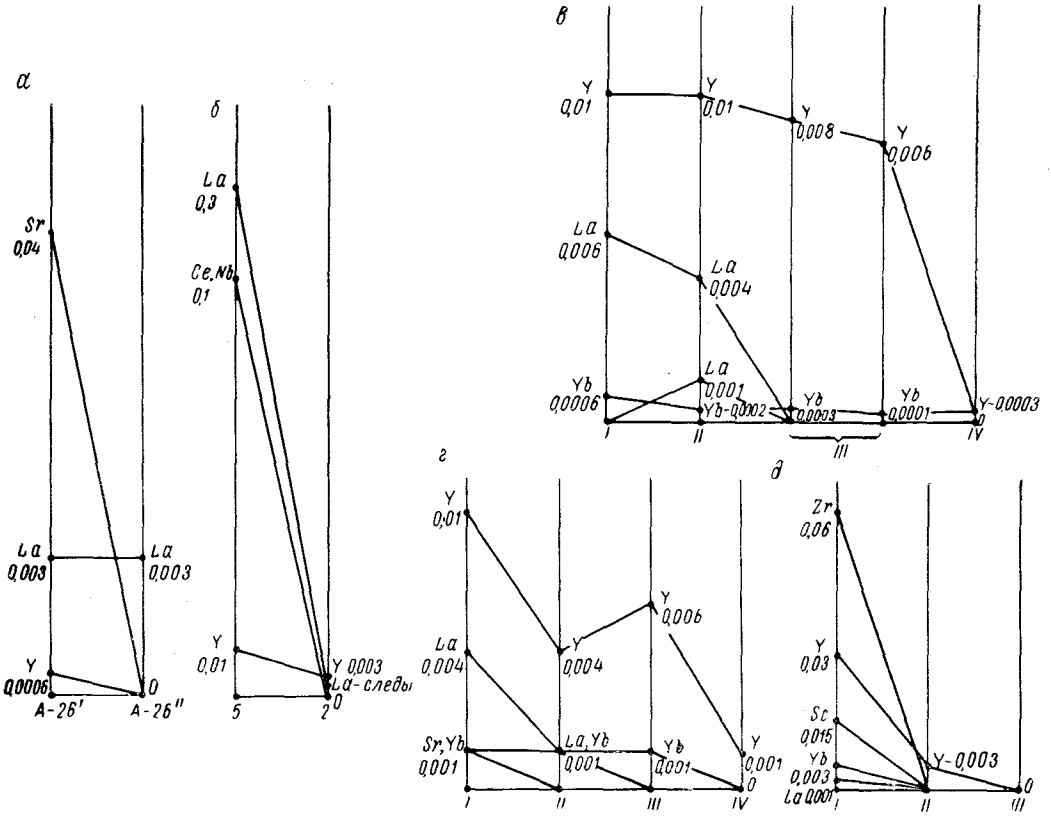


Рис. 1. Содержание элементов-примесей во флюорите в относительных единицах: *а* — из пегматитового тела гранитного массива Акжайляу; *б* — из Новороманов ского пегматита; *в*, *г*, *д* — из пегматитовых тел соответственно 1, 7, 8 гранитного массива Кент.

крупнокристаллический темно-фиолетовый флюорит генерации *I*. Он содержит иттрий, лантан, стронций, иттербий. Затем последовало выделение мелкозернистого фиолетового и зеленого флюорита генерации *II* в сростках и совместно с кремнистым веществом, что привело к образованию своеобразных «корочек» толщиной от нескольких миллиметров до одного сантиметра. На такую «корочку» нарастал зеленый среднекристаллический флюорит генерации *III*, образующий в открытых полостях друзы кубических кристаллов. Периферические зоны таких кристаллов могут иметь фиолетовую окраску. Последними по времени образования являются мелкие кристаллики (комбинация граней куба и октаэдра) светло-зеленого флюорита генерации *IV*, обрастающие друзы низкотемпературного белого кварца. Белый кварц в свою очередь нарастает на все охарактеризованные выше генерации флюорита. Поздний флюорит содержит в ничтожном количестве только иттрий.

* Содержания элементов-примесей во флюорите даны в относительных единицах.

Процесс минерализации во флюорите из пегматита 7 Кентского массива начинается с отложения темно-фиолетового мелкозернистого флюорита генерации *I* (рис. 1, *д*). Иногда этот флюорит пропитан кремнеземом до образования кремнисто-флюоритовой тонкозернистой породы. Флюорит генерации *II* представлен кубическими темно-зелеными кристаллами. Он обрастает массы флюорит-кремнистой породы и темно-фиолетового флюорита. Встречаются прожилки зеленого флюорита, секущие флюорит-кремнистые массы. На гранях кристаллов зеленого флюорита наблюдаются кубические кристаллики (1—3 *мм* в поперечнике) темно-фиолетового, почти черного флюорита генерации *III*. Как показано на рис. 1, *д*, к концу процесса минералообразования суммарное содержание редких и редкоземельных элементов-примесей во флюорите из пегматита 7 резко снижается от 0,109 (генерация *I*) до нуля (генерация *III*).

Тот же процесс прослеживается на пегматите 13 (рис. 2, *а*). Там тонкозернистый фиолетовый флюорит генерации *I* содержит исключительный по разнообразию комплекс элементов-примесей. Следующая по времени образования разновидность той же генерации *I* — темно-зеленый среднезернистый флюорит. После перерыва, во время которого отложились серицит и каолинит в виде пленки толщиной до 2 *мм*, следует генерация *II*, представленная пестрым по окраске крупнокристаллическим флюоритом. В рамках этой генерации бесцветный флюорит с участками фиолетового окрашивания без видимых закономерностей сменяется голубым, голубовато-зеленым, светло-зеленым. В открытых полостях флюорит генерации *II* образует крупные кристаллы с комбинацией граней куба и октаэдра. *I* и *II* генерации флюорита обрастают тонкой (2—5 *мм*) корочкой белого полосчатого низкотемпературного кварца, участками мелкодрузового.

На кварце отлагаются зернистые массы и плохо оформленные октаэдрические кристаллы фиолетового и зеленого флюорита генерации *III*, который и заключает процесс минерализации. Как видно из графика, содержание элементов-примесей в флюорите к концу процесса снижается до нуля.

В пегматите 6 Кентского массива имеется значительных размеров «погреб», расположенный под экраном кварцевого ядра. В обрамлении донной части «погреба» расположен зеленый флюорит генерации *I*. На рис. 2, *б* представлены две разновидности флюорита генерации *I*, различные по степени измененности под воздействием поздних гидротермальных растворов. Зеленый флюорит, интенсивно раздробленный, мутный, непрозрачный, с массой залеченных трещин (обр. 175), занимает самое гипсометрически низкое положение в донной части полости. Суммарное содержание элементов-примесей в нем наивысшее (1,9). Примерно на 1 *м* выше, на переходе от донной части «погреба» к его боковому обрамлению, отобран образец 221′ — зеленый флюорит, замутненный в относительно меньшей степени, с отдельными просвечивающими участками. Суммарное содержание элементов-примесей в нем уменьшается, но остается значительным (0,99). Как видно из графиков, по мере уменьшения степени дробления с последующим залечиванием трещин, содержание элементов-примесей в флюорите одной генерации понижается более чем в два раза.

На зеленый флюорит генерации *I* нарастает прозрачный фиолетовый флюорит генерации *II*. Он образует центральные части крупных (до 30 *см* в поперечнике) кристаллов, обычно плохо оформленных, с гранями октаэдра. Периферия таких кристаллов сложена прозрачным изумрудно- и голубовато-зеленым флюоритом.

III генерация представлена голубым и бледно-голубым, до бесцветного, крупнокристаллическим флюоритом. Последняя по времени образования, *IV* генерация представлена фиолетовым с бесцветными пятнами среднезернистым флюоритом, иногда переходящим в бледно-зеленые кубические кристаллы, нарастающие на стенки открытых трещин. На кристаллы флюорита нарастает мелкодрузовый белый кварц. Суммарное содержание элементов-

примесей во флюорите из пегматита 6 уменьшается к концу процесса минерализации от 1,9 до 0,001.

Итак, во всех случаях, когда удается установить стадийность процесса образования флюоритовой минерализации в гранитных пегматитах Казах-

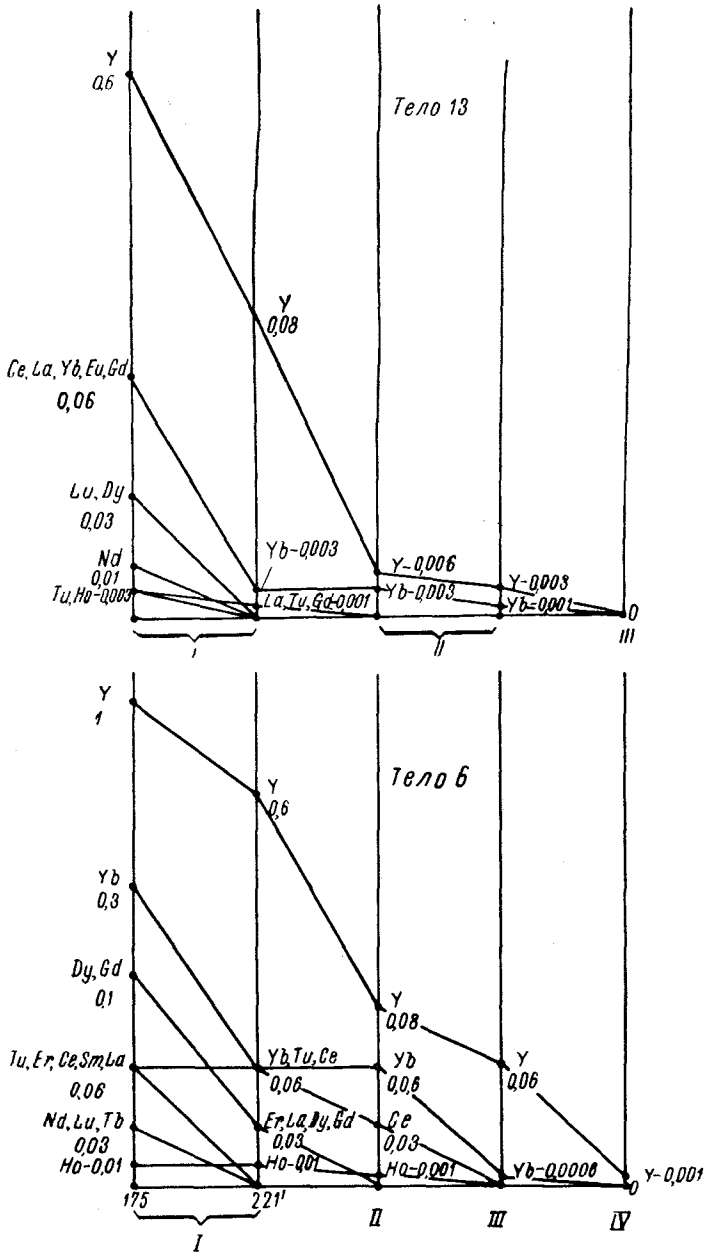


Рис. 2. Содержание элементов-примесей в относительных единицах в различных генерациях флюорита из пегматита 13 гранитного массива Кент.

стана, содержание и число редких и редкоземельных элементов-примесей во флюорите закономерно уменьшается к концу процесса. Если ранние флюориты содержат до 15 элементов-примесей, то в поздних остаются лишь два, один или даже часто ни одного. С точки зрения этих закономерностей интересен флюорит из экзоконтактовой зоны Кентского массива и грейзенов

в северо-восточной его части. В экзоконтакте во вмещающих роговиках расположены аплитовые дайки, в которых содержатся недифференцированные мелкие (до 0,5 *м* в наибольшем измерении) шлировидные пегматиты с фиолетовым флюоритом. Содержание элементов-примесей во флюорите ничтожно (лантан — 0,003, иттрий — 0,006, иттербий — 0,0006, Nb_2O_5 — 0,01). Такое же ничтожное содержание элементов-примесей наблюдается во флюорите из небольших кварцевых обособлений в роговиках (лантан — 0,006, иттрий — 0,006, иттербий — 0,008, галлий — 0,002). Это свидетельствует о низкой температуре образования минерала.

В гранитах Кентского массива наряду с пегматитами встречаются грейзены. Они представлены крупными (до нескольких метров в поперечнике) неправильно изометрическими телами кварц-альбитового состава. Большинство исследователей [Захарченко и др., 1966] считает их образованиями, переходными между пегматитами и кварцевыми жилами. Однако, по мнению А. Н. Лукашова, грейзены образовались ранее пегматитовых тел. Это подтверждают и данные по фиолетовому флюориту одного из грейзеновых тел, который содержит: иттрия 0,3, церия 0,3, лантана 0,1, иттербия 0,03, неодима 0,06, эрбия 0,01, гольмия 0,03, диспрозия 0,03, гадолиния, туллия, галлия, скандия, циркония — тысячные доли. Суммарное содержание элементов-примесей 0,869. Такой состав флюорита указывает на относительно высокую температуру его образования.

Таким образом, в грейзенах проявлен наиболее ранний этап флюоритовой минерализации, а в эндоконтактовой зоне — наиболее поздний. Флюориты в пегматитах образуются в течение длительного времени. Они представлены как высокотемпературными, так и низкотемпературными разностями.

Приведенный материал позволяет подробнее проследить характерные особенности комплексов редких и редкоземельных элементов-примесей во флюоритах из отдельных пегматитов Кентского массива. Наиболее простым по составу является флюорит пегматитового тела 1. Он содержит в качестве примеси только иттрий, иттербий (повсеместно), стронций и лантан (редко). Количество элементов-примесей ничтожно — тысячные доли, и лишь стронций — в сотых долях. Столь же прост состав комплекса элементов-примесей во флюорите из пегматита 8. Здесь присутствуют иттрий, иттербий, стронций и лантан в сотых и тысячных долях. Таким образом, по составу флюориты из пегматитов 1 и 8 сходны. Расположены пегматиты в относительной близости один от другого.

Пегматит 7 находится рядом с пегматитом 8, однако характер элементов-примесей во флюоритах из этих тел различен. Во флюорите пегматита 7 установлены галлий, цирконий, скандий (совместно с иттрием и иттербием).

Обособленную группу на местности образуют пегматиты 6 и 13. Для них характерно наибольшее количество и максимальное содержание элементов-примесей в флюорите. Здесь встречены сотые и тысячные доли гадолиния, европия, лютеция, диспрозия, туллия, гольмия. Во флюорите пегматитов Кереметтаса встречен лишь гадолиний 0,0002 [Козлова, 1957].

Расположенные рядом пегматиты 9 и 10 удалены от основного пегматитового поля, включающего охарактеризованные выше тела, на расстояние около 2 *км*. Мутно-зеленый мелкокристаллический флюорит встречен только в нижних горизонтах пегматита 10. Он содержит лантан (0,003) и иттрий (0,002).

Более чем в 10 *км* от указанной группы крупных пегматитовых тел в Кентском массиве расположен так называемый участок Карагаш. Пегматиты здесь мелкие с проявлениями кварцевой и флюоритовой минерализаций. Флюориты отличаются высоким содержанием редких и редкоземельных элементов-примесей иттриевой и цериевой подгрупп. В пробе темно-фиолетового уникального флюорита спектральным анализом обнаружены: иттрия 1, церия 0,6, лантана и иттербия 0,3, гадолиния 0,1, диспрозия 0,06 и в меньших количествах другие элементы. Суммарное содержание примесей 2,502.

Однако многие пробы флюоритов из других пегматитовых тел участка Карагаш вовсе не содержат редких и редкоземельных элементов-примесей.

Сравнение содержания редких и редкоземельных элементов-примесей во флюоритах из пегматитов различных гранитных массивов показывает, что флюорит массива Кент резко выделяется разнообразием и содержанием элементов-примесей. В нем встречены редкие и редкоземельные элементы иттриевой и цериевой подгрупп. В отдельных случаях концентрации их чрезвычайно высоки: 1 иттрия, 0,8 стронция, 0,6 церия, 0,3 лантана и иттербия, 0,1 диспрозия, гадолиния, 0,1 Nb_2O_5. Элементы иттриевой подгруппы более разнообразны, встречаются чаще и содержатся в значительно больших количествах. Суммарное содержание их достигает целых единиц. Суммарное содержание элементов цериевой подгруппы не превышает сотых долей. Встречены образцы, где обнаружены исключительно элементы цериевой подгруппы или содержания тех или других элементов равны (по 0,03 иттрия и лантана). Наличие элементов цериевой подгруппы снижает содержание элементов иттриевой подгруппы. В частности, появление лантана почти всегда сопровождается исчезновением иттербия.

Во флюоритах из пегматитов массива Акжайляу количественно преобладают элементы то иттриевой, то цериевой подгрупп. Обращает внимание малая, по сравнению с кентскими флюоритами, распространенность иттербия. Концентрации элементов-примесей обычно ничтожны — тысячные, сотые доли. Лишь содержание иттрия в бесцветном флюорите из пегматита 1927 достигает 0,1. Во флюорите из пегматита 1927 присутствует иттрий, лантан и стронций, в фиолетовом флюорите из пегматита 1994 — только 0,02 иттрия.

Флюориты из пегматитов массива Бектау-Ата содержат иттрий, иттербий, стронций, галлий, лантан с преобладанием элементов иттриевой подгруппы: иттрий — от сотых долей до 0,1 и иттербий — от тысячных до сотых долей. В зеленом флюорите из пегматита 512, как исключение, количество лантана повышенное (0,1).

Массив Баян-Алу относительно беден редкими и редкоземельными элементами-примесями во флюоритах из пегматитовых тел. Там преобладают элементы иттриевой подгруппы. Повсеместно присутствуют иттрий и стронций. Содержания иттрия могут быть очень высокими. Так, в темно-фиолетовом флюорите из пегматита 5 и зеленом флюорите из пегматита 6 содержится 0,5 иттрия, от сотых долей до 0,1 стронция. Иттербий встречен только в фиолетовом флюорите из пегматита 14.

Для флюорита из кварц-флюоритовых жил Баян-Аульского массива установлены те же элементы-примеси, но в значительно меньших количествах, что позволяет предполагать низкотемпературный характер минерала.

Во флюорите Новороmановского пегматита [Унксова, 1964] отчетливо преобладают элементы цериевой подгруппы.

Таким образом, флюоритам из гранитных пегматитов различных массивов Казахстана свойственны различные по характеру комплексы и количественные содержания редких и редкоземельных элементов-примесей. Состав флюорита определяется не только его местом в стадийном процессе минералообразования данного пегматита, но и в большей степени — геохимической специализацией гранитного массива.

Исследование фиолетового, зеленого, голубого, розового, желтого и бесцветного флюорита не выявило причины разнообразия окрасок минерала. Наиболее распространено мнение, что окраска вызвана возникновением F-центров в результате радиоактивного длительного воздействия тория [Ильинский, 1962]. Зеленую окраску флюорита Ф. Джиовани [Giovanni, 1961] объясняет наличием двухвалентного самария, О. Г. Козлова [1957] на основе анализа флюоритов различных месторождений, в том числе и из пегматитов Казахстана (Керемет-Тас),— большим содержанием редкоземельных элементов-примесей.

Из сделанных нами более 200 спектральных анализов (из них 35 зеленого флюорита) двухвалентный самарий был обнаружен только в одной пробе —

в дробленом мутном зеленом флюорите (пегматит 6 массив Кент), содержащем все элементы-примеси в высоких концентрациях. Общее количество элементов-примесей максимально (2,502) в одной из проб фиолетового флюорита. Значительные концентрации элементов-примесей в зеленых флюоритах встречаются не чаще и являются даже более низкими, чем в фиолетовых. Однако в тех, гораздо более частых случаях, когда суммарная концентрация примесей менее 0,1, зеленый флюорит содержит относительно большее количество и более богатый набор редких и редкоземельных элементов. Особенно часто присутствует лантан.

В желтом флюорите из пегматита 1 массива Кент резко повышено содержание стронция (0,9). Возможно, цвет минерала связан с присутствием SrO. Однако такое же содержание стронция отмечено и в зеленом флюорите из пегматита 6 массива Кент. Таким образом, ни одна из многочисленных окрасок флюорита не может пока получить удовлетворительного объяснения.

Выводы

1. Во флюорите из пегматитов Казахстана содержатся редкоземельные элементы-примеси иттриевой и цериевой подгрупп. Элементы иттриевой подгруппы преобладают.

2. Суммарное содержание редких и редкоземельных элементов-примесей в флюорите ничтожно — как правило, меньше 0,1 относительной единицы. Более высокое содержание встречается редко. Максимальное суммарное содержание 2,502 относительной единицы.

3. Флюориты из пегматитов различных гранитных массивов различаются по комплексу элементов-примесей. Характер этого комплекса определяется геохимической специализацией массивов.

4. Содержание элементов-примесей во флюорите зависит от времени (температуры) образования. Наиболее ранняя по времени образования генерация минерала содержит максимальное количество элементов-примесей, наиболее поздняя — минимальное.

5. Вопрос о причине возникновения окраски флюорита остается открытым. Зеленый флюорит в основном содержит больше редких и редкоземельных элементов-примесей.

ЛИТЕРАТУРА

Козлова О. Г. Редкие земли в плавиковых шпатах различных месторождений. Геохимия, № 1, 1957.

Унксова М. В. Минералы Новоромановского пегматитового месторождения. Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., т. 108, 1964.

Захарченко А. И. и др. Температурный режим и состав растворов в процессе образования совмещенных тел пегматитов, грейзенов и флюорит-кварцевых жил гранитного массива Кент в Центральном Казахстане. В сб. Исследования минералообразующих растворов. М., Недра, 1966.

Ильинский Г. А. О влиянии радиоактивных излучений на окраску флюорита. ЗВМО, ч. 91, № 5, 1962.

Giovanni F. Period. mineral., 30, № 2—3, 1961.