

Ю. Ю. ЮРК  
Е. П. ГУРОВ  
Е. П. ГУРОВА

*ср*

**ОСОБЕННОСТИ  
МИНЕРАЛОГИИ ФТОРА  
УКРАИНСКОГО  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  
ЩИТА**

*26586*

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ  
УКРАИНСКОЙ ССР

ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

Ю. Ю. ЮРК,  
Е. П. ГУРОВ,  
Е. П. ГУРОВА

**ОСОБЕННОСТИ  
МИНЕРАЛОГИИ ФТОРА  
УКРАИНСКОГО  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  
ЩИТА**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКОВА ДУМКА»  
КИЕВ — 1973

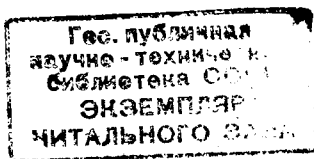
УДК 549.1 (477)

Ответственный редактор  
д-р геол.-мин. наук Ю. Ю. ЮРК

73-26586

114

5424



Редакция информационных изданий  
Зав. редакцией В. И. Гилелах

Ю <sup>0292-517</sup>  
M221(04)-73

© Институт минеральных ресурсов МГ УССР, 1973 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Последние годы ознаменовались открытием на Украине ряда месторождений и проявлений флюорита. На Приазовье, в зоне сочленения Украинского кристаллического щита с Донбассом, геологами треста «Артемгеология» открыто крупное Покрово-Киреевское месторождение, являющееся в настоящее время единственным промышленным месторождением флюорита в Европейской части СССР. В верхнедокембрийских осадочных образованиях Приднестровья выявлено Бахтынское месторождение и ряд более мелких проявлений флюорита. В северо-западной части щита установлены рудопроявления флюорита, связанные с метасоматическими образованиями Сущано-Пержанской тектонической зоны. Все это позволяет рассматривать территорию Украины как крупную фтороносную провинцию. В связи с этим Институтом минеральных ресурсов Министерства геологии УССР были проведены работы по изучению геологии, минералогии и генезиса месторождений и рудопоявлений флюорита на территории Украины.

Наиболее распространенным минералом фтора является флюорит. В пределах Украинского щита и сопредельных территорий типы его рудопоявлений весьма разнообразны. Минерализация флюорита здесь представлена пластовыми телами в карбонатных породах, гидротермальными жилами и прожилками среди кристаллических пород, аксессуарной вкрапленностью в гранитоидных и щелочных породах и некоторыми другими типами. К весьма своеобразному и редко встречающемуся типу проявлений относится Бахтынское месторождение, в пределах которого флюорит слагает цемент песчаников.

В пределах крупной тектонической зоны краевой части щита минерализация фтора представлена кроме флюорита комплексом редких минералов из группы алюмофторидов, среди кото-



рых в настоящее время установлены криолит, прозопит, томсенолит, пахнолит, веберит, ральстонит, эльпасолит и геаркутит. Авторами настоящей работы впервые описаны томсенолит, пахнолит и некоторые другие алюмофториды, представляющие первую находку этих минералов на Украине. Подобный комплекс редких алюмофтористых минералов является наиболее богатым по количеству минеральных видов этой группы в Советском Союзе и одним из наиболее интересных в мире. Установление в гранитных пегматитах Украины редкоземельного флюорита, в составе которого преобладают редкие земли цериевой группы, является второй достоверной находкой подобного минерала в мире.

Большое внимание в работе уделено описанию типоморфных признаков флюорита из различных месторождений и проявлений Украинского кристаллического щита. Состав флюорита и его типоморфные признаки находятся в тесной зависимости от условий его кристаллизации, в первую очередь от температур образования и генетической связи с магматическими комплексами различного состава. При изучении химического состава флюорита основное внимание было уделено выяснению содержания в нем редкоземельных элементов и их состава, а также стронция и некоторых других примесей, определяющих многие типоморфные особенности минерала. Для флюоритов из всех важнейших рудопроявлений и месторождений Украины были изучены их люминесцентные свойства, а также изменение люминесценции флюоритов при их прокаливании. Исследование термолюминесценции флюоритов сопровождалось изучением спектров термолюминесценции отдельных максимумов термо-высвечивания, что позволило установить природу важнейших из них.

Большое внимание при изучении флюоритов было уделено выяснению зависимости их физических и химических свойств от особенностей генезиса, что позволяет использовать эти свойства для выяснения условий минералообразования.

## ЧАСТЬ I

### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ И ГЕНЕЗИСА ФЛЮОРИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И РУДОПРОЯВЛЕНИЙ УКРАИНЫ

Источником фтора в земной коре на протяжении всей истории Земли, по представлениям А. П. Виноградова (1959), является вещество мантии. В результате его разогрева выплавляются силикатные фракции, насыщенные летучими, главным образом  $H_2O$ , HF, HCl и  $CO_2$ .

В земной коре происходит охлаждение и кристаллизация расплавов, что сопровождается отделением воды, выносящей с собой и фтор. Поведение фтора в этом процессе различно для магматических расплавов разного состава. В результате проведения экспериментальных работ по изучению растворимости фтора в расплавах различной кислотности-щелочности получены данные, объясняющие поведение этого элемента в магматическом процессе. Увеличение кислотности расплава приводит, при прочих равных условиях, к более высокому отделению фтора в газовую фазу (Л. Н. Когарко и др., 1968). Наоборот, увеличение щелочности расплавов повышает растворимость фтора и других галогенидов, которые не теряются в ходе кристаллизации, а накапливаются в составе остаточных расплавов.

Среднее содержание фтора в земной коре, по данным А. П. Виноградова (1959, 1962), К. К. Турекиана и Дж. Ведеполья (Turekian, Wedepohl, 1961), составляет 0,065%. В табл. 1 по данным этих исследователей приведены средние содержания фтора в различных типах пород.

Таблица 1

## Средние содержания фтора в различных породах земной коры, %

Типы пород	По Виноградову, 1962	По Turekian, Wedepohl, 1961
Изверженные породы		
Ультраосновные породы	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Основные породы	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Средние породы (диориты, андезиты)	$5 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$
Кислые породы	$8 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Сиениты	—	$12 \cdot 10^{-2}$
Осадочные породы		
Сланцы	$5 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Песчаники	—	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Известняки	—	$3,3 \cdot 10^{-2}$

Наиболее низкие содержания фтора наблюдаются в составе ультраосновных пород, где они составляют  $1 \cdot 10^{-2}$  %. Более низкие содержания фтора установлены в ультраосновных породах Урала и Тувы, а также в альпинотипных ультраосновных породах из различных районов мира. Более высокие содержания фтора, превышающие кларковые для ультраосновных пород, установлены во включениях этих пород в кимберлитах, а также для кимберлитов (В. П. Комаров, 1969).

Содержание фтора увеличивается в породах основного и среднего состава, составляя в них соответственно  $3,7 \cdot 10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$  % (А. П. Виноградов, 1962). Для пород основного и среднего состава из различных петрографических провинций содержание фтора колеблется от  $0,3 \cdot 10^{-2}$  до  $62 \cdot 10^{-2}$  % при среднем содержании по отдельным массивам от  $1,1 \cdot 10^{-2}$  до  $9,6 \cdot 10^{-2}$  % (В. П. Комаров, 1969). Дальнейшее повышение содержания фтора происходит в породах кислого состава, где оно составляет  $8-8,5 \cdot 10^{-2}$  % (А. П. Виноградов, 1962; Turekian, Wedepohl, 1961). Для различных массивов гранитоидов Советского Союза колебания в содержании фтора составляют от  $8,48 \cdot 10^{-2}$  до  $20 \cdot 10^{-2}$  % (В. П. Комаров, 1969). Среднее содержание фтора в гранитных породах Юго-Западной Англии составляет  $13,95 \cdot 10^{-2}$  % (Fuge, Power, 1969). Наиболее высокое содержание фтора характерно для щелочных пород и сиенитов. Особенно высокое содержание фтора ( $24 \cdot 10^{-2}$  %) установлено в нефелиновых сиенитах агапитового ряда (В. П. Комаров, 1969).

Содержание фтора в лампрофировых и дайковых породах выше среднего содержания его в глубинных породах соответствующего или близкого состава (Nemez, 1968).

Для эффузивных пород также устанавливается увеличение содержания фтора от ультраосновных пород к породам основного и среднего состава и далее к породам кислого и щелочного состава (Shepherd, 1940; В. И. Герасимовский, Е. Н. Савинова, 1969).

В осадочных породах намечается тенденция к увеличению среднего содержания фтора от песчаников к известнякам и далее к сланцам, в которых кларки фтора в три раза выше, чем в песчаниках (Turekian, Wedepohl, 1961).

В процессе остывания и кристаллизации магм условий для накопления фтора нет, за исключением некоторых типов пород повышенной щелочности. В связи с этим собственно магматические месторождения флюорита с промышленными концентрациями минерала не известны. Главная масса фтора в виде легкоподвижных соединений переходит в растворы и выделяется при постмагматических процессах. По представлениям В. Линдгрена (1935), источником фтора для флюоритовых месторождений Западных штатов США являются глубинные магматические очаги, в результате магматической дифференциации которых происходило отделение летучих. Связь с глубинными магматическими очагами предполагается для флюоритовых месторождений Забайкалья, Средней Азии и других районов (Ф. И. Вольфсон, 1962; Г. Г. Грушкин, 1964, и др.). По представлениям А. А. Якжина (1962), массивы гранитоидов и некоторых других пород, залегающих в районах развития флюоритовых месторождений Забайкалья, являются продуктами дифференциации того же глубинного очага, который служил источником фтора при формировании флюоритовых месторождений.

Изучение геологического строения рудоносных районов, связи флюоритового оруденения с магматизмом и глубинными разломами позволило Г. Г. Грушкину (1964) оценить приблизительную глубину отделения фтора от магматических масс и порядок величины миграции его в земной коре до места локализации флюоритового оруденения для месторождений различных генетических типов. Для магматогенных месторождений локализация оруденения происходит непосредственно внутри интрузивных массивов. В пегматитовых месторождениях величина миграции фтороносных эманаций оценивается в несколько километров. Для низко- и среднетемпературных собственно флюоритовых месторождений величина миграции фтора может быть приблизительно оценена в 40—150 км (Г. Г. Грушкин, 1964).

Все месторождения и рудопроявления флюорита Украины тяготеют к территории Украинского кристаллического щита и к зонам его сочленения с более молодыми складчатыми структурами (рис. 1).



Рис. 1. Схематическая карта распространения месторождений и рудопроявлений флюорита Украинского кристаллического щита. Области складчатости: I — протерозойская; II — архейская. Проявления платформенного магматизма: III — кислого; IV — основного; V — зоны глубинных разломов; VI — крупные тектонические нарушения; VII — разломы; VIII — месторождения и рудопроявления флюорита. Зоны глубинных разломов: 1 — Суцано-Пержанская; 2 — Тетеревская; 3 — Центральная; 4 — Белоцерковская; 5 — Подольская; 6 — Тальновская; 7 — Криворожско-Кременчугская; 8 — Токмаковская; 9 — Орехово-Павлоградская; 10 — Днепродзержинская; 11 — Екатериновская.  
Составлена на основе тектонической карты УССР (ред. К. Ф. Тяпкин, 1969 г.).

В состав докембрийских образований щита входят разновозрастные магматические и метаморфические комплексы. Формирование Украинского кристаллического щита охватывает период времени от 3550 млн. лет до 1200—1100 млн. лет. В настоящее время выделяются четыре докембрийских мегацикла, объединяющие в своем составе все магматические и метаморфические комплексы щита. Докембрий-I (катархей) объединяет древнейшие образования щита, абсолютный возраст которых составляет от 3550 до 2700 млн. лет. Докембрий-II соответствует архейским метаморфическим и магматическим комплексам щита с возрастом пород от 2700 до 2000 млн. лет. К докембрию-III относятся комплексы щита с возрастом от 2000 до 1700 млн. лет. В составе докембрия-IV объединяются наиболее молодые образования Украинского кристаллического щита с абсолютным возрастом от 1700 до 1200—1100 млн. лет. На западном склоне щита располагаются рифейские образования с возрастом от 1200 до 570 млн. лет (Н. П. Семененко, 1963, 1964; Н. П. Семененко и др., 1965).

В течение первых трех мегациклов происходит формирование древнейших магматических и вулканогенно-осадочных образований щита, в дальнейшем подверженных процессам регионального метаморфизма и складчатости. Завершение третьего докембрийского мегацикла Украинского щита совпадает с установлением на его территории платформенных условий.

Четвертый мегацикл является завершающим в развитии докембрия щита. В состав данного мегацикла входят главным образом магматические комплексы с отчетливо выраженными чертами платформенных условий развития. Эти образования представляют наибольший интерес, поскольку с ними связано большинство проявлений флюорита Украинского кристаллического щита. Магматические комплексы платформенной стадии развития тяготеют к краевым частям щита и наибольшим развитием пользуются в Восточном Приазовье и в северо-западной его части.

В Восточном Приазовье к образованиям четвертого мегацикла относятся породы протерозойского сиенитового комплекса, а также комплекс гранитоидов каменноугольного типа. Сиенитовый комплекс Приазовья представлен несколькими крупными массивами, тектоническое положение и форма которых определяются зонами глубинных разломов (Н. А. Елисеев, В. Г. Кушев, 1964; И. Д. Царовский, 1965). С этими массивами связаны флюоритовые проявления в бассейнах рек Кальмиуса и Кальчика. Со щелочными породами Октябрьского массива связаны мелкие проявления флюорита внутри массива

и в его контактовом ореоле. Каменномогильский и Екатерининский гранитные массивы также связаны с зонами глубинных разломов. Для пород этих массивов характерно интенсивное развитие постмагматических процессов, в том числе грейзенизации, альбитизации и флюоритизации.

В северо-западной части Украинского кристаллического щита к четвертому мегациклу относится сложный Коростеньский плутон и комплекс пород Суцано-Пержанской зоны. Коростеньский плутон слагается дифференцированным комплексом пород от лабрадоритов и габбро до гранитов-рапакиви и аляскитовых гранитов. С наиболее поздними дифференциатами комплекса, представленными пегматитами, связаны мелкие рудопроявления флюорита. Со сложным комплексом пород магматического и метасоматического происхождения, развитым в пределах Суцано-Пержанской тектонической зоны, связаны многочисленные проявления флюорита. Минерализация флюорита в пределах зоны связана с поздними этапами метасоматической и гидротермальной деятельности.

Более молодые образования докембрийского возраста распространены в краевой части щита и в его западном обрамлении. По данным Н. П. Семененко (1965), к ним относятся осадочные образования волинской и валдайской серий в юго-западном обрамлении щита и полесская серия к северу от него. В пределах Подольской тектонической зоны в краевой юго-западной части щита в отложениях волинской и валдайской серий локализовано флюоритовое оруденение.

Наибольшие масштабы флюоритовое оруденение имеет в зоне сочленения Приазовского выступа Украинского кристаллического щита и Донбасса, где расположено единственное в европейской части СССР промышленное Покрово-Киреевское месторождение. Оруденение в этом районе локализовано в палеозойских карбонатных и вулканогенных отложениях. Таким образом, на территории Украинского кристаллического щита месторождения и проявления флюорита тяготеют к трем следующим регионам: к Приазовской части щита и зоне его сочленения с Донбассом, к Подольской тектонической зоне и северо-западной краевой части щита.

Одной из главных особенностей размещения флюоритовой минерализации на территории Украины является ее приуроченность к краевым частям щита. Подобная закономерность объясняется наличием в этих районах многочисленных зон глубинных разломов, которые служили подводными каналами для фтороносных растворов, а также способствовали активизации магматизма и тектоники. Часть из этих разломов опре-

делила положение массивов пород платформенной стадии развития щита, с которыми связано флюоритовое оруденение. Кроме того, зоны глубинных разломов или связанных с ними нарушений более низкого порядка способствовали локализации оруденения. Связь с зонами глубинных разломов является характерной для большинства флюоритовых месторождений как в пределах Советского Союза, так и за рубежом (В. Линдгрэн, 1935; Г. Г. Грушкин, 1961, и др.).

Флюоритовая минерализация в пределах Украинского кристаллического щита и зон его сочленения с более молодыми тектоническими структурами охватывает широкий интервал времени. Редкая минерализация флюорита отмечается в магматических и метаморфических породах трех древнейших мегациклов щита (флюоритовая минерализация в днепровских гранитах и др.). Акцессорная вкрапленность флюорита описана Ю. Ю. Юрком в породах Аптоновского и Уманского гранитных плутонов (Ю. Ю. Юрк, 1953). С верхнепротерозойским магматизмом связаны многочисленные проявления флюорита, расположенные в Восточном Приазовье и на Волыни. Кроме того, с верхнепротерозойским тектоно-магматическим циклом связана минерализация фтора в метасоматических породах краевой части щита, представленная редкими минералами из группы алюмофторидов, в тесной ассоциации с которой находится редкометальное оруденение. Более молодой возраст имеет флюоритовое оруденение в пределах Подольской тектонической зоны, где оно локализовано в осадочных породах верхнего рифея. Наиболее молодым является возраст флюоритового оруденения в зоне сочленения Приазовья с Донбассом, где флюоритовые залежи приурочены к известнякам нижнего карбона. По данным Б. В. Зацихи (1969), абсолютный возраст флюоритового оруденения на Покрово-Киреевском месторождении равен 250 млн. лет. Таким образом, широкое распространение флюоритовой минерализации в пределах Украинского кристаллического щита и широкий диапазон времени ее проявления подтверждают представления об Украине как о крупной фтороносной провинции.

В настоящем разделе отдельные проявления и месторождения флюорита рассмотрены в возрастной последовательности от более древних к более молодым. После описания проявлений флюорита, связанных с верхнепротерозойским магматизмом щита, приведена характеристика минералов фтора в метасоматических породах краевой части щита, формирование которых происходило также в верхнем протерозое. Для недостаточно изученного до последнего времени Бахтынского месторождения приведены данные по его геологическому строению, условиям



локализации оруденения и генезису. Последними в разделе рассмотрены Покрово-Киреевское месторождение и проявления зоны сочленения Приазовья с Донбассом, характеристика которых в значительной мере дана по литературным источникам.

## *Глава 1*

### **РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ФЛЮОРИТА, СВЯЗАННЫЕ С ВЕРХНЕПРОТЕРОЗОЙСКИМ МАГМАТИЗМОМ ВОСТОЧНОГО ПРИАЗОВЬЯ**

В пределах Приазовского выступа Украинского кристаллического щита наблюдаются многочисленные рудопоявления флюорита, связанные с верхнепротерозойскими платформенными магматическими комплексами этого региона (рис. 2).

#### **Флюоритовые проявления сиенитовых массивов**

В Восточном Приазовье флюоритовые проявления развиты в краевых частях Кальмиусского и Южно-Кальчикского массивов. Петрово-Гнутовское месторождение и ряд более мелких проявлений флюорита расположены в южной эндоконтактной зоне Кальмиусского сиенитового массива в бассейне р. Кальмиус. Описание геологии и минералогии флюорит-карбонатных жил этого района выполнено В. И. Кузьменко (1940, 1946), Ю. Ю. Юрком (1941, 1961), позже эти проявления кратко охарактеризованы Н. А. Елисеевым (Н. А. Елисеев и др., 1965) и некоторыми другими исследователями.

Главная жила Петрово-Гнутовского месторождения обнажается в береговых обрывах р. Кальмиус выше устья балки Чернечей. Простираение жилы — СВ 25°, падение — крутое к юго-востоку, протяженность — 250 м, мощность — от 0,3—0,5 до 3 м. Жила приурочена к ослабленной зоне, вдоль которой происходили интенсивные метасоматические и гидротермальные процессы. Вмещающие оруденение породы представлены плагиогранитами и граносиенитами, интенсивно измененными под действием метасоматических процессов. Жила выполнена карбонатами и флюоритом. Отложению отдельных минералов предшествовала интенсивная альбитизация пород и развитие в них щелочных амфиболов. Висячем боку наблюдаются многочисленные маломощные прожилки, состоящие из игольчатых кристаллов щелочного амфибола и эгирина. В осевой части подобных прожилков развиты агрегаты темно-фиолетового флюорита. Наиболее широко распространенные жильные минералы — кальцит, флюорит, паризит, халцедон — тесно

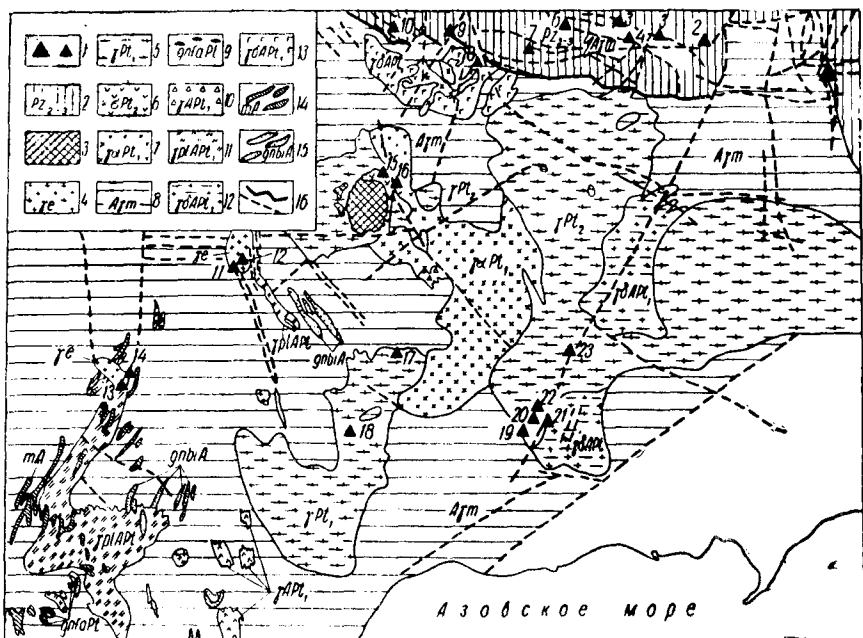


Рис. 2. Схематическая карта флюоритовых рудопоявлений Восточного Приазовья (составлена по материалам А. Я. Древина, А. И. Зарицкого, Г. Г. Конькова, В. А. Ласькова, М. Л. Левенштейна, Б. С. Панова, Р. М. Полуновского, А. М. Стремовского).

#### Условные обозначения:

1 — рудопоявления флюорита; 2 — палеозойские отложения Донецкого бассейна; 3 — щелочные породы Октябрьского массива; 4 — граниты каменноугольного типа; 5 — граниты, граносиениты и сиениты сиенитового комплекса Восточного Приазовья; 6 — габбро, пироксениты, перидотиты; 7 — граниты и мигматиты равномерзернистые; 8 — мигматиты и полимигматиты; 9 — пироксено-магнетитовые кварциты среди амфиболитов; 10 — граниты лейкократовые; 11 — плагiogраниты и их мигматиты; 12 — граниты порфириновые биотитовые и их мигматиты; 13 — диориты, гранодиориты, габбро-диориты; 14 — амфиболиты, габбро-амфиболиты; 15 — гнейсы биотитовые, гранат-биотитовые; 16 — тектонические нарушения.

#### Рудопоявления и месторождения флюорита:

1 — Покрово-Киреевское месторождение; 2—10 — флюоритовые рудопоявления зоны сочленения Приазовья с Донбассом; 11—14 — рудопоявления флюорита Каменноугольного и Екатериновского гранитных массивов; 15—16 — проявления флюорита Октябрьского щелочного массива; 17—23 — флюоритовые проявления Южно-Кальчикского и Кальмиусского сиенитовых массивов.

срастаются между собой, образуя массивные крупнозернистые агрегаты. Значительным распространением в составе жилы пользуются сульфиды, представленные пиритом, сфалеритом, галенитом и другими минералами. На последних этапах гидротермальной деятельности происходит образование бурого и коричневого халцедона, частично замещающего флюорит и карбонаты (Ю. Ю. Юрк, 1941).

Флюоритовое проявление «Дружба» расположено на левом берегу р. Кальмиус против с. Павлополь. Это проявление представлено флюорит-кварцевой жилой мощностью 0,5—1,0 м, залегающей среди дробленых и хлоритизированных граносиенитов южной части Кальмиусского массива. Простираение жилы — СВ 25°, падение — близкое к вертикальному. Образованию жилы предшествовали процессы интенсивного дробления пород и формирование трещин, в дальнейшем выполненных жильными минералами. Для рассматриваемого проявления характерно высокое содержание флюорита, достигающее на отдельных участках жилы до 90%. Флюорит темно-фиолетового цвета, иногда наблюдается зеленая или светло-фиолетовая его окраска. Часто жильные минералы брекчированы в результате поздних подвижек вдоль рудной зоны. Кальцит и флюорит в составе брекчий бывают сцементированы бурым халцедоном. Несколько реже в составе брекчий наблюдается кварц в виде тонких прожилков и друз мелких прозрачных кристаллов.

Еще одно проявление флюорита расположено на левом берегу р. Кальмиус, вблизи от х. Пищевик. Это проявление представлено карбонатно-халцедоновой жилой, залегающей на контакте сиенитов с гранитоидами. Простираение жилы — СВ — 22—35°, падение — к северо-востоку под углом от 50 до 70°, мощность достигает 4 м. Образованию жилы предшествовали процессы эгиринизации и кристаллизации щелочных амфиболов. Флюорит в жиле образует отдельные гнезда, линзы и прожилки, причем его содержание не превышает 10—15%.

Чермалыкское проявление флюорита расположено на обоих берегах р. Кальмиус в 0,5 км выше с. Чермалык. Вмещающие породы представлены амфиболовыми и пироксен-амфиболовыми сиенитами. Оруденение наблюдается в виде серии флюоритово-халцедоновых жил и прожилков субмеридионального простираения с падением на запад под углом 60—80°. Протяженность жил составляет от 20—30 до 300 м при мощности до 0,5 м. Характерные особенности жил — наличие в их составе биотита и халцедона, замещающего флюорит. В подчиненном количестве в составе жил установлены сульфиды и кварц.

Все кратко охарактеризованные выше проявления флюорита расположены в южной части Кальмиусского сиенитового мас-

сива. Они характеризуются схожим или близким составом и сформированы в одинаковых условиях. Рудные тела приурочены к серии крутопадающих трещин субмеридионального простирания, вдоль которых происходили неоднократные подвижки и циркулировали гидротермальные растворы. Устанавливаются следующие главные этапы минералообразования:

1. В течение первого этапа происходило образование эгирина и щелочных амфиболов в результате щелочного метасоматоза влоль локальных зон.

2. На следующем этапе происходило образование флюорита, являющегося наиболее ранним жильным минералом рассматриваемой группы проявлений.

3. Следующий этап минералообразования характеризуется кристаллизацией паризита, кальцита и сульфидов. Постоянно устанавливается замещение флюорита кальцитом и паризитом.

4. Процесс минералообразования завершается отложением халцедона и небольших количеств низкотемпературного кварца.

Флюорит — один из главных жильных минералов Петрово-Гнатовской группы проявлений. Он образует прожилки, жилы и полосы мощностью до 0,7 м, а также гнезда и линзы среди других жильных минералов. Цвет флюорита — фиолетовый различных оттенков, реже — зеленоватый, голубовато-зеленоватый и бесцветный. Окраска часто распределяется неравномерно в виде полос и пятен. Более интенсивная фиолетовая окраска характерна для флюорита из центральных частей прожилков эгирина и щелочных амфиболов. При нагревании флюорита до температур 300—440° С происходит его полное обесцвечивание, которое сопровождается термолюминесценцией. Обесцвечивание фиолетового флюорита из рассматриваемых проявлений происходит также под действием солнечного света.

Для флюорита характерны плотные массы, агрегаты и мономинеральные выделения, поэтому хорошо образованные кристаллы весьма редки. Иногда флюоритовые гнезда до 10 см в поперечнике состоят из одного кристалла сложного строения, имеющего одинаковую ориентировку трещин спайности, общую зональность и т. д. Включения флюорита в кальците обычно имеют октаэдрическую форму, благодаря тому, что процесс замещения флюорита кальцитом происходит по плоскостям (111) флюорита и (1011) кальцита. В образцах и шлифах прослеживаются различные стадии этого процесса. Вначале кальцит в виде системы тонких прожилков проникает по трещинам спайности в кристаллы и агрегаты флюорита, образуя в них ветвящуюся сеть, в дальнейшем происходит развитие прожилков карбоната, разделяющих флюорит на отдельные блоки, которые часто сохраняют одинаковую ориентировку. На послед-

них стадиях замещения наблюдаются октаэдрические или имеющие неправильную форму зерна флюорита, включенные в кальцит. Для поздних этапов гидротермального процесса в пределах проявлений р. Кальмиус отмечается замещение флюорита халцедоном и кварцем, а также цементация брекчированного флюорита халцедоном. В строении подобных брекчий, кроме халцедона, принимает участие мелкозернистый кварц, который цементирует обломки флюорита и в виде друз нарастает на поверхность выделений халцедона.

Изучение распределения окраски во флюорите Петрово-Гнутовского месторождения показывает, что первоначально кристаллы и агрегаты флюорита были окрашены довольно равномерно. Следов зональности, возникающих в процессе кристаллизации флюорита, почти никогда не удается обнаружить. В то же время во флюорите часто довольно отчетливо наблюдается неравномерное распределение окраски в виде мозаики, состоящей из полигональных окрашенных участков среди бесцветного флюорита. Границы бесцветных и окрашенных участков нерезкие. Ширина бесцветных зон составляет от 0,1 до 0,015 мм. Обесцвеченные зонки и участки тяготеют к трещинам спайности минерала. Часто в осевой части бесцветных зон видны полосы твердых микровключений. Вероятно, процесс вторичного обесцвечивания флюорита связан с циркуляцией по трещинам гидротермальных растворов, вызывающих обесцвечивание минерала.

Кальцит является наиболее распространенным жильным минералом Петрово-Гнутовской группы проявлений, слагая основной объем некоторых жил и зон. Для него характерны крупнозернистые агрегаты, плотные массы и скопления. Кальцит образует тесные сростания с флюоритом, паризитом и сульфидами, причем постоянно отчетливо видно замещение флюорита карбонатом. Меньшим развитием пользуется более поздний кальцит, образующий прожилки среди других минералов. Для последней разности характерны мелкозернистые агрегаты.

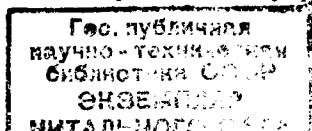
Окраска кальцита белая или розовая различной интенсивности. По данным В. И. Кузьменко (1946), розовая окраска кальцита связана с вхождением его в состав изоморфной примеси редких земель, причем увеличение содержания последних приводит к увеличению интенсивности окраски. Так, для белого кальцита установлено содержание суммы редких земель 0,88%, для розового кальцита — 3,0% и более. Изменение содержания редких земель в кальците также вызывает изменение его показателей преломления. Показатели преломления белого кальцита из Петрово-Гнутовской жилы равны:  $n_o = 1,662$ ,  $n_e = 1,490$ , двупреломление 0,172, розового кальцита из той же жилы:

$N_o = 1,664$ ,  $N_e = 1,493$ , двупреломление 0,171. Содержание стронция в кальцитах Петрово-Гнутовских проявлений составляет 0,058—0,088 %.

Кальцит из рассматриваемых проявлений обладает термолюминесцентными свойствами. Начало свечения происходит при температуре  $140^{\circ}\text{C}$ . На кривой термолюминесценции наблюдается один отчетливо выраженный максимум при температуре  $290^{\circ}\text{C}$ . Близкое положение максимума характерно для кальцитов Покрово-Киреевского месторождения и проявлений Подольской тектонической зоны.

Паризит довольно широко распространен в составе флюорито-карбонатных образований Петрово-Гнутовской зоны. Он впервые установлен и изучен В. И. Кузьменко (1940, 1946). Паризит образует мелкозернистые или микрозернистые агрегаты в виде неправильных зерен, а также таблитчатых образований, состоящих из различно ориентированных кристаллов удлиненного габитуса. Его скопления и агрегаты наиболее часто наблюдаются среди кальцита, иногда выделения приурочены к прожилкам щелочных амфиболов, где паризит также образует тесные сростания с кальцитом, реже флюоритом. Цвет минерала в массе от светло-розового до кирпично-красного и красно-бурого. В составе мелкозернистых и среднезернистых агрегатов кальцита паризит часто образует пластинчатые агрегаты, разделенные кальцитом. Хотя минералы и близки по времени своего образования, все же устанавливается более поздняя кристаллизация кальцита и замещение им паризита. Иногда тонкие прожилки кальцита пересекают агрегаты паризита, кальцит образует заливы в выделениях паризита. Показатели преломления паризита:  $N_e = 1,771$ ,  $N_o = 1,672$ , двупреломление 0,058. Химический состав минерала по данным Н. А. Елисеева (1965) следующий:  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  — 28,15;  $\text{La}_2\text{O}_3$  — 22,18;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  — 1,28;  $\text{CaO}$  — 17,33;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,21;  $\text{K}_2\text{O}$  — 0,10;  $\text{CO}_2$  — 26,54; F — 5,92, сумма — 99,96%. Отношение суммы редких земель иттриевой группы к сумме редких земель цериевой группы составляет 0,4.

Сульфиды Петрово-Гнутовского месторождения представлены пиритом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом и аргентитом. Все эти минералы встречаются в тесных сростаниях. Для них характерны тонкие прожилки и гнезда. Наиболее ранними из этих минералов являются пирит и сфалерит, образующие плотные сростания. Более поздними по времени образования являются галенит и халькопирит. Иногда устанавливается пересечение кристаллов и агрегатов сфалерита прожилками галенита. Аргентит в виде мелких включений встречается среди галенита, иногда в виде включений неправильной формы среди



карбонатов и сфалерита (Ю. Ю. Юрк, 1941). По этим данным устанавливается такая последовательность кристаллизации сульфидов: пирит — сфалерит — халькопирит — галенит — ар-гентит.

Халцедон и кварц являются наиболее поздними жильными минералами Петрово-Гнутовской группы проявлений. Наиболее крупные скопления халцедона образует в пределах рудопроявления «Дружба». Халцедон образует плотные агрегаты с натечными колломорфными структурами, желваки и неправильной формы выделения. Цвет халцедона от желтого и желто-коричневого до темно-коричневого и темно-бурого. Черная окраска халцедона связана с пропитыванием его гипергенными минералами марганца. Часто в халцедоне видны ноздреватые пустоты, образованные за счет выщелачивания включений кальцита. Отложение халцедона завершается кристаллизацией мелких шеток и друз прозрачного кварца, которые покрывают поверхности трещин и пустот в жилах. В гидротермальной зоне, расположенной на правом берегу р. Кальмиус, в 0,3 км выше устья балки Чернечьей, кварц играет более существенную роль. Здесь его кристаллизация предшествует образованию халцедона. Друзы мелких кристаллов кварца нарастают на поверхности трещин в гранитах и граносиенитах. Для кристаллов кварца характерна зональность, выраженная в отложении по зонам роста минерала непрозрачных твердых микровключений. На поверхности друз кварца нарастает желтый и буроватый халцедон. Часто халцедон в этом районе образует полные псевдоморфозы по расположенным в трещинах кристаллам куб-октаэдрического габитуса, первоначальный состав которых не установлен. В подчиненном количестве в жилах и прожилках наблюдается белый опал в виде плотных масс с натечными колломорфными структурами. Округлые и почковидные стяжения опала имеют концентрически-зональное строение, причем отдельные концентрические слои отличаются по окраске в связи с примесями гидроокислов железа, а также отличаются по показателям преломления. Показатель преломления опала колеблется от 1,440 до 1,449, наиболее часто составляя 1,443.

Микротермометрические исследования включений во флюорите из Петрово-Гнутовской группы проявлений позволяют в общих чертах охарактеризовать температуры минералообразования этих проявлений.

В наиболее раннюю стадию гидротермальной деятельности происходила кристаллизация флюорита, в редких случаях — раннего кварца. Во флюорите ранних генераций Петрово-Гнутовского месторождения содержатся довольно редкие первичные газово-жидкие включения. Они имеют кубическую или пря-

моугольную форму и содержат относительно крупный газовый пузырек, занимающий 50—70% объема вакуоли. Характерной особенностью первичных включений является присутствие в них твердой фазы в виде прозрачных изотропных кристаллов кубической формы, представленных, возможно, галитом. Гомогенизация включений в жидкость происходит при температурах 395—365° и 330—300°С. Гомогенизации включений в жидкую фазу предшествует растворение твердой фазы, которая снова выпадает из раствора после охлаждения включений.

Следующая фаза гидротермальной деятельности характеризуется преимущественным образованием кальцита, а также кристаллизацией позднего флюорита. Первичные включения флюоритов этой стадии минералообразования имеют неправильную или прямоугольную форму. Газовая фаза в их составе занимает около 30—40% объема. Гомогенизация включений также в жидкую фазу происходит в температурном интервале 270—245—215°С. Роль кремнекислоты в течение этой стадии была незначительной, поскольку кварц в сростках с кальцитом или в виде включений в нем присутствует в незначительном количестве.

Заключительный этап гидротермальной деятельности в пределах описываемых проявлений характеризуется резким увеличением роли кремнекислоты в составе минеральных новообразований. Этому этапу гидротермальной деятельности предшествовали подвижки, которые привели к брекчированию флюоритовых и кальцитовых руд. Наиболее отчетливо это явление выражено на проявлении «Дружба». В халцедоне газовой-жидкие включения не были установлены. Косвенные данные о температурных условиях этой стадии минералообразования могут быть получены при изучении вторичных включений во флюорите. Как указано выше, наиболее интенсивные подвижки в пределах рудопроявлений произошли после кристаллизации кальцита. Эти подвижки привели к брекчированию минералов в жилах, а также к образованию микротрещин во флюорите, кальците и других минералах. Залечивание трещин и образование вторичных включений в них происходило на завершающем этапе гидротермальной деятельности.

Вторичные включения во флюорите приурочены к линейным зонам, пересекающим кристаллы и агрегаты флюорита в различных направлениях. Форма включений преимущественно неправильная, удлинённая согласно с ориентировкой зон, в состав которых входят данные включения. Газовый пузырек этих включений составляет около 10—20% их объема. Гомогенизация включений в жидкость происходит при температурах от 180 до 120°С. Вероятно, окончательное завершение гидротермальной



деятельности происходило при еще более низких температурах и сопровождалось образованием мелких друз кварца и выпадением опала.

Полученные данные по температурным условиям минералообразования в гидротермалитах Петрово-Гнutowского месторождения флюорита в общих чертах подтверждают представления В. И. Кузьменко (1946) о температурах гидротермального процесса этого проявления. Используя схему А. Е. Ферсмана о температурах кристаллизации минералов при пегматитовом и гидротермальном процессе, В. И. Кузьменко предполагал следующие значения температур кристаллизации минералов: флюорит — 400—300°, кальцит — 300—200°, халцедон — около 100° С\*. Таким образом, изучение газовой-жидких включений во флюорите из проявлений Петрово-Гнutowской зоны позволяет установить температурные условия главных стадий минералообразования гидротермального процесса.

Серединовское флюоритовое проявление расположено в краевой юго-восточной части Южно-Кальчикского массива сиенитов. Формирование рудопоявления связано с многостадийным метасоматическим и гидротермальным процессом переработки сиенитов и останцев вмещающих пород протерозойского возраста.

Геологическое строение проявления и его минералогия детально изучены Ю. Ю. Юрком в 1953—1956 гг., позже Е. Я. Марченко и некоторыми другими исследователями (Ю. Ю. Юрк и др., 1961, и др.). Краткая характеристика геологии Серединовского проявления приводится по данным упомянутых авторов. Наиболее распространенными породами участка рудопоявления являются крупно- и среднезернистые кварц-содержащие амфиболо-пироксеновые сиениты. Породы при воздействии более поздних процессов подвержены амфиболитизации. В сиенитах заключены ксенолиты вмещающих массивов пород, представленных меланократовыми кристаллическими сланцами, гнейсами и амфиболитами. Под воздействием сиенитов и магнезиально-железистого метасоматоза с участием фтора ксенолиты вмещающих пород в значительной своей части превращены в существенно слюдистые породы, обогащенные флюоритом. По данным Е. Я. Марченко в пределах Серединовского проявления сиениты пересечены шестью субпараллельными зонами метасоматитов слюдисто-полевошпатового и кварцево-слюдисто-полевошпатового состава. Особенностью данных образований является широкое развитие в них флюорита, замещаю-

\* Схема последовательности и температур минералообразования Петрово-Гнutowской зоны имеет более сложный характер, и в настоящей работе приведены данные В. И. Кузьменко только по важнейшим минералам.

щего полевые шпаты. Наиболее высокие концентрации флюорита приурочены к сегрегациям биотита.

Наиболее поздними метасоматическими образованиями являются кварцево-полевошпатовые породы. Они не имеют четких контактов с вмещающими сиенитами и характеризуются изменчивым составом с большими колебаниями в содержании кварца и полевых шпатов. Эти особенности пород не позволяют рассматривать их в качестве магматических пород гранитового состава, несмотря на их сходство с некоторыми разновидностями аляскитовых гранитов эвтектического или субэвтектического состава. В этих породах наблюдается струйчатое расположение агрегатов кварца, колебание размеров и формы его зерен от неправильных выделений до кристаллов бипирамидального габитуса, напоминающих вкрапленники кварца в эффузивных породах кислого состава. По времени образования метасоматические породы различного состава близки между собой, хотя устанавливается несколько более молодой возраст кварц-полевошпатовых пород по сравнению со слюдисто-полевошпатовыми метасоматитами. С кварц-полевошпатовыми метасоматитами тесно связана флюоритовая и редкоземельная минерализация (Ю. Ю. Юрк и др., 1961).

Аляскитоподобные метасоматические породы в пределах проявления Могилы Сторожевой развиты в виде субмеридиональных зон, выходы которых полосой более молодых красных гранитов разделены на две части, причем северная часть по площади значительно превосходит южную. Контакты полевошпатово-кварцевых метасоматитов с сиенитами и полевошпатово-слюдистыми метасоматитами постепенные, причем вмещающие породы не носят следов контактового воздействия. Детальное картирование позволило Е. Я. Марченко выделить среди рассматриваемых пород разности в зависимости от содержания в них кварца. Кварц в метасоматитах располагается в виде полос и струй, в пределах которых удлиненные зерна кварца ориентированы согласно с простираем зон. В составе полевошпатово-кварцевых метасоматических пород флюорит образует редкую вкрапленность в виде мелких зерен фиолетового цвета. Кроме того, здесь наблюдаются секущие прожилки кварцево-флюоритового состава.

Наиболее значительные скопления флюорита расположены в южной части проявления в зоне изменения кварцево-полевошпатовых метасоматитов. Простираем оруденелой зоны составляет — СВ 335°, мощность зоны — 1—1,5 м (Ю. Ю. Юрк и др., 1961). Центральная часть зоны мощностью 0,2—0,3 м сложена темно-фиолетовым флюоритом, кварцем и редкоземельными минералами. Характерны сложные взаимоотноше-

ния флюорита и кварца: фиолетовый и темно-фиолетовый флюорит, с одной стороны, образует включения в кварце, с другой — слагает цемент между отдельными кварцевыми зернами в виде мелкозернистых агрегатов. По направлению к краевым частям зоны породы обогащаются полевыми шпатами и кварцем, за счет чего сокращается содержание флюорита. В этих частях рудного тела флюорит и акцессорные бритоцит и чевкинит наблюдаются в виде скоплений и гнезд. Цвет подобных участков — от фиолетового до темно-бордового. Наиболее поздними являются секущие кварцево-флюоритовые прожилки, в составе которых развит бледно-зеленый флюорит.

Флюорит является одним из основных жильных минералов метасоматитов с редкометальной минерализацией. Для более раннего фиолетового и темно-фиолетового флюорита наблюдаются две наиболее распространенные формы выделения в породах. Первый тип представлен мелкими идиоморфными октаэдрическими или куб-октаэдрическими кристаллами фиолетового флюорита, наблюдаемого в виде включений в кварце метасоматических пород. Ориентировка подобных кристаллов флюорита в кварце беспорядочная. Вторая форма выделения флюорита представлена его неправильными зернами, развивающимися в межзерновом пространстве кварцевых агрегатов. Эта разность флюорита кристаллизовалась несколько позднее кварца, в то время как флюорит из включений в кварце кристаллизовался одновременно или несколько ранее кварца. Микротермометрические исследования подтверждают установленные закономерности.

В фиолетовом флюорите наиболее ранней генерации установлены редкие первичные включения, имеющие двухфазный или трехфазный состав. Трехфазные включения содержат твердую фазу в виде прозрачных кубических кристалликов. По данным В. А. Каложного (1958), близкие по форме кристаллы в многофазных включениях топазов Вольни представлены галитом и сильвинитом. Газовая фаза в этих включениях составляет от 20 до 40% их объема. Все первичные включения гомогенизируются в жидкую фазу в температурном интервале от 335 до 285—260° С. По данным Б. В. Зацхи (1969), гомогенизация включений в наиболее высокотемпературной разности флюорита проявления Могилы Сторожевой происходит в жидкую фазу в температурном интервале 450—440° С.

Для выяснения температурных условий кристаллизации кварца в пределах описываемого проявления были проведены микротермометрические исследования включений в кварце из аляскиподобных метасоматитов. Кварц — один из главных минералов рассматриваемых пород, и замеры температур гомо-

генизации включений минералообразующей среды в нем дают материал по температурным условиям образования метасоматитов. Первичные включения в кварце имеют изометричную или слабо удлиненную форму. Газовая фаза в них составляет обычно 30—40% объема. Иногда в составе включений наблюдается твердая фаза в виде прозрачных кубических кристаллов. Первичные включения гомогенизируются в жидкость в температурном интервале 335—320—285—260° С, т. е. при тех же температурах, что и включения в фиолетовой разновидности флюорита.

Более поздним и более низкотемпературным является бледно-зеленый флюорит из кварцево-флюоритовых прожилков, секущих метасоматиты. Он развит в виде плотных мелкозернистых или среднезернистых масс, сложенных изометричными зернами. Для бледно-зеленого флюорита характерно широкое развитие первичных газовой-жидких включений. Форма их кубическая или прямоугольная, часто включения ориентированы параллельно октаэдрическим граням кристаллов. Гомогенизация включений в жидкость происходит при температуре от 230 до 160° С. Близкие температуры гомогенизации установлены и для кварца из поздних кварц-флюоритовых прожилков (Е. П. Гурова, Е. Я. Марченко, 1967).

Для Серединовского проявления флюорита наблюдается тесная его ассоциация с акцессорными редкоземельными минералами, представленными чевкинитом и бастнезитом (Ю. Ю. Юрк и др., 1961; Е. Я. Марченко и др., 1968; Б. В. Зацixa, 1969).

Характерной чертой флюоритовых проявлений, генетически связанных с протерозойским сиенитовым комплексом Приазовья, является тесная ассоциация флюоритовой минерализации с редкоземельными минералами, представленными паризитом в пределах проявлений Петрово-Гнутовской зоны, а также чевкинитом и бастнезитом в пределах Серединовского проявления. Пространственная связь редкоземельных минералов с флюоритом может быть объяснена совместным переносом в гидротермальных растворах фтора и редких земель в виде комплексных фтористых соединений. По данным Г. А. Бандуркина (1961), перенос и отложение редких земель в виде фтористых соединений может происходить в следующем виде:  $(MeF)(TRF_4)_2 \rightleftharpoons (MeF)^{2+} + 2(TRF_4)$ . В условиях щелочной среды комплексы разрушаются с выделением чевкинита, монацита и некоторых других минералов.

В северной части Южно-Кальчикского сиенитового массива расположено еще одно мелкое рудопоявление флюорита. В

Кременевском карьере обнажаются среднезернистые и крупнозернистые сиениты и кварцевые сиениты, прорванные системой пегматитовых, пегматоидных и аплитовых жил. В составе сиенитов и граносиенитов флюорит наблюдается в виде мелкой аксессуарной вкрапленности, реже — мелких гнезд фиолетового и светло-фиолетового цвета. Более высокие содержания минерала приурочены к жилам и дайкам гранитов и пегматитов. В некоторых разностях жильных пород содержание флюорита достигает 5—7%. Центральная часть жилы с флюоритом сложена мелкозернистыми аплитами и пегматитами с постепенными переходами между этими разностями пород. По направлению к краевым частям жилы происходит увеличение зернистости пород. В зоне контакта жилы с сиенитами наблюдается зона мощностью до 3 см, обогащенная биотитом и флюоритом. Флюорит кристаллизуется позднее биотита, поскольку иногда проникает в его кристаллы, разрывая их по трещинам спайности. Форма зерен флюорита неправильная, реже в пределах мелких пустот наблюдаются октаэдрические кристаллы флюорита. Для флюорита характерна лиловая окраска, несколько реже встречается фиолетовый и темно-фиолетовый флюорит.

### **Проявления флюорита Октябрьского щелочного массива**

С Октябрьским щелочным массивом, расположенным в Восточном Приазовье, связано несколько мелких проявлений флюорита. Эти проявления впервые установлены и описаны В. И. Лучицким и П. И. Лебедевым (1934).

Октябрьский щелочной массив имеет концентрически-зональное строение. В центральной части массива в виде подковообразного тела располагаются нефелиновые сиениты. В северо-восточной части массива расположено тело пород основного состава, ограниченное системой нарушений. Породы основного и ультраосновного состава представлены пироксенитами, габбро-пироксенитами и некоторыми другими разностями пород. К ослабленным зонам приурочены нефелиновые пегматиты и мариуполиты. Внешняя зона массива сложена щелочными гранитами. Главнейшие типы пород массива — сиениты, нефелиновые сиениты, щелочные граниты и пироксениты. Характерной особенностью массива является весьма интенсивное проявление процессов щелочного метасоматоза с образованием сложного комплекса пород от альбигитов и нефелиновых пород до метасоматитов-мариуполитов. Проявления флюорита Октябрьского массива связаны с поздними стадиями метасоматоза и гидротермальной деятельности.

Проявляются два главных типа флюоритовой минерализа-

ции: минерализация в нефелиновых породах, а также породах ультраосновного и основного состава, и флюоритовая минерализация в гранитном ореоле щелочного массива.

Проявления первого типа представлены прожилковой, гнездовидной и вкрапленной формами флюоритовой минерализации. В нефелиновых породах и альбититах наблюдается бледно-зеленый и бесцветный флюорит, образующий мелкие гнезда. В составе нефелиновых пегматитов с игольчатыми кристаллами эгирина также наблюдаются мелкие кристаллы флюорита, расположенные в интерстициях более ранних по времени образования минералов. Флюорит — прозрачный, он обычно не содержит газово-жидких включений. Обогащенные флюоритом нефелиновые пегматиты обнажаются в карьере по балке Мазурова. Одна из подобных жил имеет следующее строение. Краевые части жилы сложены темно-зеленым нефелином. По направлению к центральной части жилы за зоной нефелина расположена зона игольчатых кристаллов эгирина, сцементированных желтым канкринитом и флюоритом. Осевая часть жилы сложена розовым шпреуштейном мощностью до 10 см. В местах раздува этой зоны наблюдаются скопления фиолетового флюорита. Взаимоотношения флюорита с другими минералами пегматита свидетельствует о том, что флюорит по времени кристаллизации близок к канкриниту и, следовательно, имеет гидротермально-метасоматическое происхождение.

В пределах блока основных и ультраосновных пород, обнажающихся по балке Мазурова, флюоритовая минерализация наблюдается вблизи от контакта с вмещающими породами сиенитового массива. Флюорит слагает прожилки мощностью от 3 до 10 мм среди биотитизированных пород. В составе прожилков отчетливо выделяются две генерации флюорита. Первая генерация представлена кристаллами и зернами темно-фиолетового флюорита с размером отдельных кристаллов до 2—4 мм. Более поздний флюорит в виде микрозернистых или мелкозернистых агрегатов и тонких прожилков проникает по трещинам во вмещающие породы и сечет зернистые массы более раннего флюорита. Часть прожилков этого флюорита располагается вдоль контактов флюорита первой генерации со вмещающими породами.

К проявлениям второго типа, распространенным в контактовом ореоле щелочного массива, относится зона ощелачивания, обнажающаяся по балке Потапова у южной окраины с. Донского. Зона детально описана П. И. Лебедевым и В. А. Молевой (1935). Вмещающие породы представлены альбитизированными и амфиболлизированными гранито-сиенитами. Зона имеет северо-западное простирание и располагается под прямым углом

к направлению жил аплитов и пегматитов. Краевые части зоны, составляющие большую ее часть по мощности, сложены светлыми эгирин-альбитовыми породами. Далее к центральной части жилы развита зона, сложенная альбитом и кроссит-крокидолитом с переменным содержанием апатита. Зону пересекают тонкие прожилки флюорита. Центральная часть зоны сложена гнездами и линзами фиолетового флюорита, отороченными кроссит-крокидолитом. Описанная зональность позволяет Г. К. Еременко (1964) сделать вывод об участии в формировании жилы как пневматолитовых, так и инфильтрационно-метасоматических процессов. Таким образом, проявления флюорита, развитые в контактовом ореоле Октябрьского щелочного массива, по составу и строению близки к проявлениям, связанным с другими сиенитовыми массивами Восточного Приазовья.

Сиенитовые массивы Приазовья и связанные с ними рудопроявления флюорита имеют протерозойский возраст. Становление массивов относится к платформенному этапу развития этой части Украинского кристаллического щита. По данным определений абсолютного возраста, выполненных в Институте геологических наук АН УССР и в Лаборатории геологии докембрия АН СССР, возраст сиенитов Приазовья составляет от 1800 до 1950 млн. лет (И. Д. Царовский, 1965; Н. А. Елисеев, В. Г. Кушев, 1965). Возраст 1705 млн. лет получен для эгиририбекитовых пород из южной части Кальмиусского сиенитового массива. Таким образом, сиенитовый комплекс Восточного Приазовья и связанная с ними флюоритовая минерализация имеют среднепротерозойский возраст.

### **Флюоритовые проявления Каменноугольного и Екатерининского гранитных массивов**

В пределах Восточного Приазовья многочисленные мелкие рудопроявления флюорита связаны с гранитоидами каменноугольного типа. Массивы этих гранитов относятся к формации платформенных гранитов, формирование которых происходило после стабилизации тектонической деятельности в восточной части Украинского кристаллического щита.

Каменноугольный гранитный массив расположен в верхнем течении р. Каратыша, левого притока р. Берды. Массив имеет в плане овальную форму, слабо удлиненную в северо-западном направлении. Вмещающие породы представлены кристаллическими сланцами и гнейсами с прослоями карбонатных пород. Массив приурочен к узлу пересечения субмеридионального разлома с дайковым поясом северо-западного простирания, представляющим собой зону повышенной трещиноватости в кристаллических породах докембрия.

Екатериновский гранитный массив расположен в верхнем течении р. Кальчик в 25 км к северо-востоку от Каменномогильского массива. На дневную поверхность выходит только южная часть массива, на севере его перекрывают рыхлые отложения кайнозойского возраста. Екатериновский массив приурочен к району пересечения нарушений трех направлений: субширотного регионального разлома, субмеридиональной Мануильской тектонической зоны и зоны нарушения северо-западного направления.

В последние годы к югу от описанных массивов установлен Стародубовский массив, также сложенный гранитами каменномогильского типа. Стародубовский массив приурочен к осевой части Центрально-Приазовского синклинория и рвет метаморфические толщи раннего докембрия (Р. М. Полуновский и др., 1969). Массив полностью перекрыт рыхлыми отложениями.

Для всех массивов характерны небольшие размеры, штокообразная форма, четкая связь с тектоническими нарушениями и интенсивная переработка пород постмагматическими процессами с образованием зон и участков апогранитов.

В строении Каменномогильского массива принимают участие несколько разновидностей пород, причем преобладают биотитовые и роговообманково-биотитовые граниты, слабо измененные при вторичных процессах. В краевых частях массива развиты интенсивно измененные (альбитизированные и грейзенизированные) граниты, кварцевые альбититы и некоторые более редкие разности пород. Петрографическая и геохимическая характеристика пород массива выполнена Ю. Ю. Юрком (1956), Н. А. Елисеевым и др. (1965), И. К. Пятенко и др. (1966) и другими исследователями.

Наиболее измененные разности пород Каменномогильского массива представлены мусковит-альбитовыми апогранитами, кварцево-альбитовыми породами и грейзенами. Массив пересекают многочисленные аплитовые и пегматитовые жилы и прожилки различной мощности. Наиболее высокие содержания флюорита в пределах массива связаны с измененными и брекчированными породами юго-восточной его части.

Екатериновский гранитный массив сложен порфиroidными биотитовыми гранитами, по минералогическому составу близкими к гранитам Каменномогильского массива. Породы Екатериновского массива отличаются лучшей раскристаллизованностью пород и представлены крупно- и среднезернистыми гранитами. Порфиroidные разности содержат вкрапленники калиевого полевого шпата, основная масса этих пород состоит из кварца, плагиоклаза, калиевого полевого шпата и биотита. Вторичные изменения пород массива выражены менее ин-



тенсивно, чем для пород Каменномогильского массива. Вторичные процессы выражены в образовании маломощных зон грейзенизации и окварцевания. Кроме того, широко распространены маломощные кварцевые прожилки, в зальбандах которых наблюдаются скопления и кристаллы флюорита.

**Флюорит** весьма широко распространен в различных типах пород массивов, где его кристаллизация происходила в различных условиях. Это наиболее распространенный акцессорный минерал гранитов, в которых он представлен в виде отдельных зерен, небольших скоплений и мелкозернистых агрегатов. Форма зерен преимущественно неправильная, только в составе гнезд иногда наблюдаются кубические кристаллы. Цвет флюорита от светло- до темно-фиолетового. Под микроскопом окраска его почти незаметна, интенсивно окрашенные в фиолетовый цвет ореолы наблюдаются на контакте с цирконом и некоторыми другими акцессорными минералами. В акцессорном флюорите из гранитов не установлены газово-жидкие включения, по которым можно было бы выяснить температурные условия кристаллизации минерала. Взаимоотношения его с другими минералами гранитов свидетельствуют о его более позднем образовании на последних стадиях кристаллизации пород или в течение их переработки при региональной альбитизации и т. д.

Флюорит является характерным минералом пегматитов Каменномогильского и Екатерининского массивов. Кристаллы и агрегаты флюорита обычно приурочены к центральным частям пегматитовых жил, миаролитовым пустотам, реже они наблюдаются в краевых частях пегматитовых тел. В центральных частях пегматитовых жил флюорит кристаллизуется одновременно с альбитом, поздним кварцем и некоторыми другими минералами. Цвет флюорита в пегматитах светло-фиолетовый и фиолетовый. Зональность в распределении окраски не наблюдается. В пустотах встречаются кубические кристаллы или друзы кристаллов фиолетового флюорита. По данным Б. В. Зацхи (1968), для кристаллов флюорита из пегматитов массива Каменные Могилы установлена такая последовательность кристаллических форм: начальные стадии кристаллизации отвечают образованию кубических кристаллов. Понижение температуры минералообразующих растворов и изменение их состава вызывает рост флюорита в виде куб-октаэдрических кристаллов, нарастающих в виде зон на кубические кристаллы. Образование флюорита в пегматите заканчивается кристаллизацией его в виде кубов. Зональность кристаллов флюорита и изменение его кристаллических форм подчеркивается включениями пирита и некоторых других минералов, расположенных вдоль зон роста минерала.

Наибольшим распространением пегматиты с флюоритом пользуются в восточной части Каменноугольного массива, а также в его экзоконтактовом ореоле на расстоянии до нескольких сотен метров от контакта массива в толще метаморфических пород.

В составе грейзенов и грейзенизированных пород флюорит является одним из наиболее распространенных минералов. В грейзенах флюорит образует зернистые массы, кристаллы и зерна неправильной формы. Наиболее ранняя генерация флюорита кристаллизуется одновременно со слюдой грейзенов, образуя в ней плотные сростания. Флюорит окрашен в фиолетовый и светло-фиолетовый цвет, характерно также бледно-зеленое окрашивание минерала. Более поздняя разность представлена флюоритом, выполняющим промежутки между кристаллами слюды, образование которой непосредственно предшествовало кристаллизации флюорита. Наиболее поздний флюорит образует маломощные прожилки по трещинам в грейзенах и грейзенизированных породах в восточной экзоконтактовой части Каменноугольного массива. Содержание флюорита в некоторых разновидностях этих пород достигает 3—5%.

В пределах Каменноугольного массива флюорит представлен также мономинеральными прожилками и жилами среди гранитов. Наибольший интерес в этом типе проявлений представляют собой зоны брекчий в гранитах, сцементированные флюоритом. К этому же типу рудопоявлений относятся прожилки и примазки флюорита по трещинам отдельности пород. Брекчированные граниты с флюоритовым цементом были встречены в карьере у плотины водохранилища на р. Каратыш в юго-восточной части Каменноугольного массива. В пределах Екатерининского гранитного массива брекчии с флюоритовым цементом установлены на левом берегу р. Кальчик. В составе прожилков в тесных сростаниях с флюоритом находится кварц. Иногда мелкие кристаллы флюорита кубической формы наблюдаются в виде включений в кристаллах кварца. Тесные сростания флюорита и кварца свидетельствуют об их одновременной кристаллизации.

В составе цемента брекчированных пород выделяются две генерации флюорита. Более ранний флюорит образует микроили мелкозернистые агрегаты темно-фиолетового цвета, покрывающие стенки трещин или поверхность обломков в брекчиях. Эти агрегаты состоят из кубических кристаллов с зональным строением. На фоне бесцветного флюорита выделяются интенсивно окрашенные в фиолетовый цвет диагональные зоны, приуроченные к ребрам кристаллов или поверхностям пирамид роста при секториальном строении кристаллов. Вторая генерация

представлена щетками и друзами кубических кристаллов светло-фиолетового флюорита, нарастающими на поверхности более раннего флюорита. Размер отдельных кристаллов в составе этих образований колеблется от 1 до 3—4 мм по ребру. Окраска этой разности флюорита также зональная, внутренние части кристаллов бесцветные или очень слабо окрашены в фиолетовый цвет. Тонкая поверхностная зона более интенсивно окрашена в фиолетовый цвет.

Температурные условия кристаллизации флюорита в пределах Каменномогильского и Екатерининского гранитных массивов были изучены методом гомогенизации газовой-жидких включений.

Во флюоритах из пегматитов Каменномогильского массива обнаружены первичные, ранневторичные и вторичные газовой-жидкие включения. Первичные включения распространены в пределах кристаллов неравномерно, часто они образуют скопления, приуроченные к зонам роста минерала. Кроме того, часто наблюдаются одиночные первичные включения, ориентированные параллельно зонам роста. Первичные включения имеют форму отрицательных кристаллов со сглаженными ребрами, а также овальную или прямоугольную форму. Газовая фаза в них составляет 20—25% объема. Гомогенизация в жидкость происходит при температурах 325—310°С. Близкие температуры гомогенизации включений во флюоритах из пегматитов Каменномогильского массива установлены Б. В. Зацхой и др. (1969).

Ранневторичные включения, сингенетичные внешним зонам роста кристаллов флюорита, гомогенизируются при температурах 285—280, 230—225 и 185—180°С. Вторичные включения, имеющие неправильную форму, неравномерно рассеяны по площади кристаллов и часто образуют зоны, под различными углами пересекающие зоны роста флюорита. Гомогенизация в жидкость происходит в температурном интервале 140—120°С. По данным Б. В. Зацхи (1968), близкие температуры установлены для самых внешних зон некоторых разновидностей кристаллов флюорита массива Каменные Могилы.

Во флюорите из грейзенов и грейзенизированных пород наблюдаются весьма многочисленные газовой-жидкие включения. Первичные включения в виде отрицательных кубических кристаллов, многогранников, а также округлых или трубчатых вакуолей располагаются вдоль зон роста кристаллов флюорита. Все первичные включения гомогенизируются в жидкую фазу при температурах 350—335 и 315—290°С. Первично-вторичные включения гомогенизируются при более низких температурах: 260—230 и 195—180—160°С. Эта группа включений, образо-

вавшихся как вторичные для внутренних частей кристаллов флюорита, по отношению к внешним их зонам является первичной. Наиболее многочисленные вторичные включения слагают прямолинейные или изогнутые и ветвящиеся зоны и неправильной формы группы включений. Газовая фаза во вторичных включениях составляет около 10% их объема. Гомогенизация их охватывает тот же температурный интервал, что и вторичных включений из пегматитов — 140—120° С. Это служит доказательством того факта, что вторичные процессы в различных типах пород Каменномогильского массива происходили при одинаковых или близких температурах.

Более низкие температуры образования установлены для флюорита из прожилков в гранитах и брекчированных разновидностей пород. В подобных флюоритах из Екатерининского гранитного массива наблюдаются первичные и вторичные включения. Первичные включения имеют кубическую или прямоугольную форму. Изредка в пределах диагональных зон роста кристаллов наблюдаются изогнутые под прямым углом включения в виде буквы Г. Газовая фаза первичных включений составляет приблизительно 20—30% их объема. Гомогенизация в жидкость происходит в температурном интервале 215—210 и 195—170° С. Вторичные включения во флюорите из прожилков гомогенизируются при температурах 140—130° С.

Для более полной характеристики температурных условий постмагматического процесса в платформенных гранитах Приазовья были изучены температуры гомогенизации включений в кварце из пегматитов, грейзенов, метасоматических жил кварцево-полевошпатового состава и некоторых других образований.

В восточной части Каменномогильского массива в обнажениях правого борта долины р. Каратыш наблюдаются пегматитовые жилы с миароловыми пустотами. В них часто наблюдаются кристаллы прозрачного или зонального кварца с чередованием прозрачных и мутных зон, обогащенных газово-жидкими включениями. Наиболее высокотемпературные первичные включения приурочены к внутренним частям кристаллов. Эти включения имеют удлиненную форму с большим газовым пузырьком, который занимает 80—90% объема включений. Гомогенизация их происходит в газ при температурах 600—550° С. Эти температуры являются, вероятно, нижним пределом собственно пегматитового процесса и свидетельствуют о переходе к более низкотемпературным стадиям минералообразования. Близкие температуры формирования пегматитов установлены И. В. Давиденко (1968) для пегматитов Калбы, Северной Карелии и некоторых других районов.

В зонах роста кристаллов кварца, окружающих ядро, наблюдаются многочисленные включения газовой-жидкого состава, имеющие неправильную форму, реже форму отрицательных кристаллов. Газовая фаза в них составляет 40—50% объема вакуоли. Гомогенизируются эти включения при температурах 445—410° С в газовую фазу. В средних зонах роста кристаллов многочисленные включения по форме и относительному объему газового пузырька не отличаются от предыдущей группы включений, однако они гомогенизируются в жидкую фазу при более низких температурах от 400 до 350° С.

Постепенное понижение температур рудообразующих растворов фиксируется при замерах температур гомогенизации газовой-жидких включений во внешних зонах роста кристаллов. Включения имеют разнообразную форму (отрицательные кристаллы, удлиненные включения с закругленными гранями и др.). Величина газового пузырька составляет от 30 до 50% объема вакуоли. Зафиксированы следующие интервалы температур гомогенизации включений: 335—320, 300—280, 260—250° С. Эти температуры совпадают с температурами кристаллизации флюорита в пегматитах, что доказывает их одновременную кристаллизацию. Вторичные включения в кварце гомогенизируются при температурах 220—190 и 180—160° С.

Более низкие температуры образования установлены для кварца из метасоматических полевошпатово-кварцевых жил с редкой минерализацией флюорита, развитых во вмещающих породах в непосредственной близости от контактов массива (на удалении от контакта на 20—30 м). Выделяется несколько типов включений. Наиболее высокотемпературными являются единичные крупные включения с газовым пузырьком, занимающим 60—70% объема включений. Они гомогенизируются в газ при температурах 495—440° С. Более многочисленную группу составляют первично-вторичные включения. Они имеют обычно овальную форму или форму коротких цилиндров с закругленными концами. Газовый пузырек составляет около 50% объема включений. Гомогенизация происходит в газовую фазу при температурах 390—340° С. Декрипитация этих включений происходит при несколько более высоких температурах — от 410 до 360° С. Явление взрыва и растрескивания этой группы включений наблюдалось при изучении температур гомогенизации наиболее высокотемпературных первичных включений.

Следующая группа включений имеет разнообразную форму, часто включения удлинены и имеют на одном конце утолщение, в котором помещается газовый пузырек. Их гомогенизация происходит в жидкость при температурах 290—270 и 240—210° С.

Эти включения — вторичные и отражают температурные условия позднейшей гидротермальной переработки пород.

Температурные условия образования грейзенов и грейзенизированных пород устанавливаются при изучении газовой-жидких включений в кварце. Были исследованы газовой-жидкие включения в кварце из интенсивно грейзенизированных пород, расположенных в юго-восточной части Каменномогильского массива.

Наиболее высокие температуры гомогенизации характерны для первичных существенно газовых включений, в которых газовая фаза составляет 70—80%<sup>1</sup> их объема. Форма их неправильная, обычно слабо удлинённая. Гомогенизация в жидкость происходит в интервале 400—375° С. Большая группа включений прямоугольной или неправильной формы гомогенизируется в жидкость при температуре 225—200° С. Эти включения определены как вторичные или ранневторичные. Таким образом, температурный интервал 350—330° С, отвечающий температуре гомогенизации первичных включений в кварце и флюорите грейзенов, можно принять как температуру образования грейзенов и грейзенизированных пород для массива Каменные Могилы.

Ближние температуры минералообразования для бериллоносных грейзенов определены П. Г. Недашковским (1961) для одного из месторождений Дальнего Востока. По этим данным кристаллизация раннего альбита, предшествующая основному процессу грейзенизации, происходит при температурах 500—440° С. Собственно процесс грейзенизации — образование позднего альбита и слюдястых минералов, а также кристаллизация берилла охватывает интервал температур от 410 до 330° С. Кварц и флюорит из грейзена имеют температуры образования от 340 до 280° С. Необходимо отметить не только близкие температуры минералообразования для грейзенов Каменномогильского массива и описанных П. Г. Недашковским, но и аналогичные минеральные парагенезисы: альбит — слюда — кварц — флюорит и др.

Проведенные исследования позволяют наметить следующие важнейшие температурные интервалы постмагматического минералообразования для Каменномогильского массива:

600—550° С — завершение пегматитового процесса;

445—410—350° С — образование полевошпатово-кварцевых жил и метасоматических зон в гранитах и вмещающих породах;

350—300° С — грейзенизация пород, кристаллизация флюорита и внешних зон кристаллов в пегматитах;

280—230° С — окончание кристаллизации кварца в миароловых пустотах пегматитов, кристаллизация средних и внешних зон кристаллов флюорита в пегматитах и грейзенах;

215—170° С — завершение кристаллизации флюорита в грейзенизированных породах и пустотах пегматитов, кристаллизация друз и корок кубических кристаллов флюорита в трещинах гранитов;

140—120° С — образование вторичных включений в минералах в результате низкотемпературной гидротермальной деятельности, с которой, возможно, связаны процессы пелитизации полевых шпатов и др.

Флюоритовые проявления гранитных массивов Каменные Могилы и Екатериновки тесно связаны с интенсивно проявившимися постмагматическими процессами. Абсолютный возраст гранитоидов этих массивов составляет 1650—1750 млн. лет (В. Г. Кушев и др., 1965; М. Н. Ивантишин и др., 1965). Возраст флюоритовой минерализации, вероятно, близок к нижнему пределу абсолютного возраста гранитов.

## *Глава 2*

### **ФЛЮОРИТОВЫЕ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ В МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ УКРАИНСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЩИТА**

В северо-западной части Украинского кристаллического щита минералы фтора связаны с наиболее молодыми гранитоидами Коростеньского плутона, а также с магматическими и метасоматическими образованиями Суцано-Пержанской тектонической зоны (рис. 3).

#### **Флюоритовые проявления Коростеньского плутона**

Коростеньский плутон расположен в краевой северо-западной части щита. Образование плутона связано с платформенным этапом развития этой части щита, в связи с чем устанавливается связь плутона с глубинными разломами. Для Украинского кристаллического щита, так же как и для других щитов, образование гранитов-рапакиви приурочено к постскладчатому этапу их развития. Возраст интрузивных пород комплекса составляет 1500—1350 млн. лет (Н. П. Семененко и др., 1964; М. Н. Ивантишин, 1965).

В строении Коростеньского плутона принимает участие генетически связанный ряд пород от лабрадоритов и габбро до рапакиви и аляскитовых гранитов. В течение первой интрузивной фазы произошло образование пород основного состава от лабрадоритов до габбро и габбро-норитов (В. С. Соболев, 1947). Породы основного состава слагают два разобщенных массива в цен-

тральной и юго-восточной части плутона среди гранитоидных пород. Вдоль контакта основных пород с гранитами и рапакиви развита прерывистая полоса монцонитов, представляющих собой гибридные образования. Во время второй интрузивной фазы произошло внедрение гранитоидов, образовавших большую часть плутона. Вторая фаза состоит из двух субфаз, разделенных в пространстве и времени. В течение первой субфазы были сформированы рапакиви и рапакививидные граниты; во время второй субфазы образовались биотитово-роговообманковые граниты и алясковитые граниты (В. С. Соболев, 1947; Е. П. Гуров, Е. Я. Марченко, 1967). С наиболее поздними гранитами комплекса связано формирование гранитных пегматитов. По представлению Ю. Ю. Юрка (1956), пегматиты, генетически связанные с гранитоидами жестких участков платформы, в большинстве случаев образуют штокообразные и трубообразные тела, не выходящие за пределы плутонов. В пределах массивов материнских гранитов пегматиты приурочены к нарушениям, контактам разновозрастных пород и другим ослабленным зонам. Наибольшее количество пегматитов Коростеньского плутона сосредоточено в эндоконтактной зоне гранофирированных гранитов вдоль их контакта с породами основного состава.

Для пегматитов Коростеньского плутона характерно сложное зональное строение. Внешняя зона пегматитовых тел сложена аплитами или аплитовидными породами, которые по направлению к центральным частям постепенно переходят в пегматиты с письменными структурами (В. П. Соболев, 1947; Ю. Ю. Юрк, 1956; Е. К. Лазаренко и др., 1967). По направлению к центру пегматитовых тел мелкозернистые разности графического пегматита переходят в средне- и затем крупнозернистые разности. Следующая к центру зона состоит из крупнозернистого пегматитового агрегата, представленного крупными кристаллами полевых шпатов, кварца, биотита и циннвальдита. Центральная зона пегматитовых жил состоит из крупных кристаллов кварца, часто окрашенного в черный и дымчатый цвет, и микроклина. В пределах этой зоны часто наблюдаются миаролитовые пустоты с кристаллами мориона и топаза. В составе некоторых пегматитовых тел встречаются флюорит, акцессорные берилл и фенакит, сульфиды и некоторые другие минералы (Б. А. Гаврусевич и др., 1957; К. М. Калюжная, В. А. Калюжный, 1963).

Флюорит в пределах Коростеньского плутона связан с гранитами и пегматитами. В различных типах гранитоидов второй интрузивной фазы флюорит постоянно присутствует в качестве акцессорного минерала. Это позволило Б. Ф. Мицкевичу (1963) по составу преобладающего акцессорного минерала выделить



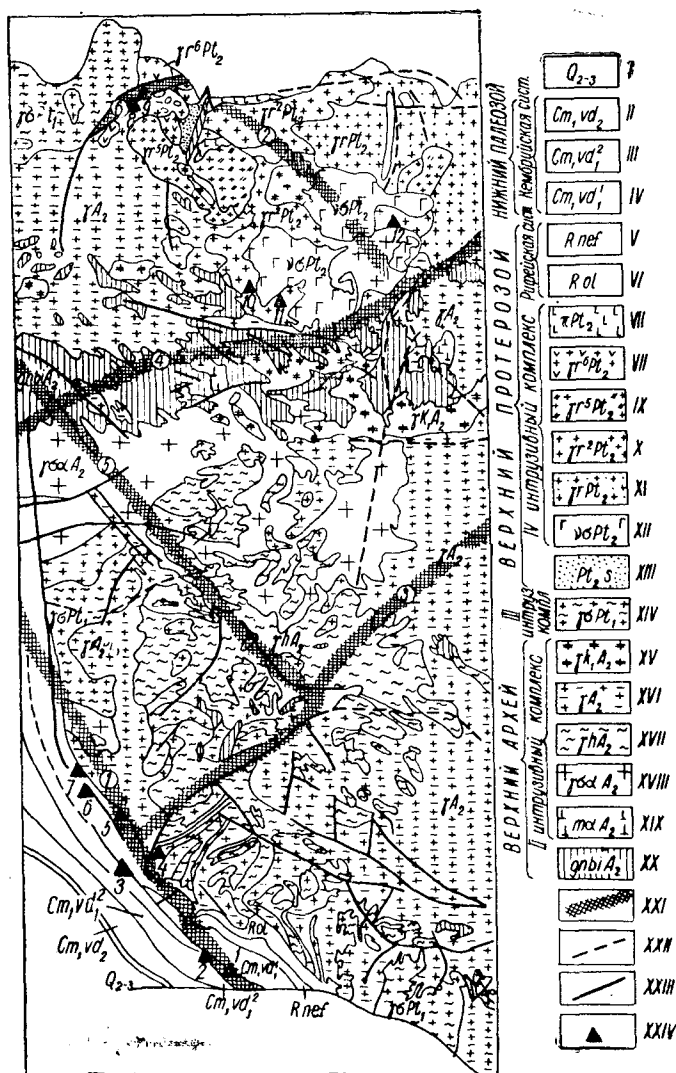


Рис. 3. Схематическая карта флюоритовых проявлений западной части Украинского кристаллического щита (составлена по материалам А. П. Бобревича, В. В. Грищика, Е. П. Грищик, Л. С. Галецкого, А. Я. Древина, Л. Н. Дружинина, Г. К. Еременко, А. Н. Козловской, В. Ф. Лунько, С. В. Металиди, Г. И. Смирнова, О. Н. Тарасюка, Ю. Ю. Юрка, Н. Н. Янгичера):

I — песчаники, известняки; II — песчаники, глины, алевролиты; III — аргиллиты, песчаники, алевролиты; IV — алевролиты, глины; V — песчаники, сланцы, конгломераты; VI — песчаники, гравелиты, сланцы; VII — кварцевые порфиры и туфобрекчии; VIII — граниты пержанские; IX — граниты степановские и лезниковские; X — граниты коростеньские; XI — граниты рапакиви и рапакивиоподобные; XII — анортозиты и габбро-анортозиты; XIII —

в пределах Коростеньского плутона три разновидности **гранитных** пород, содержащих в качестве главного акцессорного минерала флюорит, циркон или апатит. В шлифах рапакиви, рапакивиобразных гранитов и аляскитовых гранитов зерна флюорита тяготеют к темноцветным минералам, несколько реже он развивается в межзерновом пространстве полевых шпатов и кварца. Иногда заметны следы замещения полевых шпатов флюоритом и проникновение последнего в трещины микроклина. Вероятно, значительное содержание фтора в расплавах способствовало понижению температур их кристаллизации. Так, по данным Е. П. Гурова и Е. Я. Марченко (1967), температура кристаллизации мелкозернистого базиса порфириовидных гранитов Коростеньского плутона составляла 560—600° С. Эти данные хорошо согласуются с данными экспериментальных работ по изучению гранитных систем с добавлением HF (П. Уайли, О. Ф. Таттл, 1963).

Более значительные проявления флюорита связаны с лезниковскими гранитами Коростеньского плутона. В гранитном карьере у пос. Лезники обнажаются красные массивные или слабо полосчатые биотитовые граниты. Флюоритовая минерализация представлена тонкими корками и примазками флюорита по грещинам отдельности гранитов. Наиболее часто корочки флюорита приурочены к одной или двум пересекающимся под углом 60—80° системам трещин отдельности, ориентированным субвертикально. Подобные образования состоят из друз кубических кристаллов фиолетового или светло-фиолетового флюорита. Размер отдельных кристаллов колеблется от 0,5 до 1—2 мм. В связи с ростом флюорита в пределах открытых трещин, они имеют правильные очертания в виде кубов. Кроме флюорита, среди лезниковских гранитов был установлен церфлюорит.

---

черные и зеленые сланцы; XIV — гранодиориты осницкие; XV — коростышевские граниты; XVI — Кировоград-житомирские граниты и их мигматиты; XVII — чарнокиты; XVIII — чудново-бердичевские граниты и их мигматиты; XIX — амфиболиты, габбро-амфиболиты; XX — гнейсы биотитовые, биотит-плагноклазовые; XXI — зоны разломов и их наименования, XXII — тектонические нарушения по геологическим данным; XXIII — тектонические нарушения по геофизическим данным; XXIV — рудопроявления флюорита.

#### Рудопроявления и месторождения флюорита:

1—7 — Бахтынское месторождение и проявления флюорита Подольской тектонической зоны; 8—9 — проявления флюорита Сущано-Пержанской тектонической зоны; 10—12 — проявления флюорита Коростеньского плутона.

#### Зоны разломов:

1 — Подольская тектоническая зона; 2 — Центральная зона; 3 — Бугская зона; 4 — Тетеревская зона; 5 — Хмельницкая зона; 6 — Сущано-Пержанская зона.

**Церфлюорит** (цериевый флюорит, церистый флюорит) является редкой разновидностью флюорита с высокими содержаниями редких земель, в составе которого цериевые редкие земли преобладают над иттриевыми. До последнего времени минерал установлен только в гранитных пегматитах из района Фалуча в Швеции и, предположительно, в Мессачусетсе, США (Дж. Дана и др., 1953; Е. И. Семенов, 1963; Минералы; Корнетова, 1963).

Акцессорный церфлюорит установлен в составе маломощных пегматоидных образований полевошпатово-кварцевого состава среди лезниковских гранитов. Пегматоидные образования с церфлюоритом имеют жилоподобную форму и нечеткие контакты с вмещающими биотитовыми гранитами. В парагенезисе с церфлюоритом находятся бледно-голубой топаз и мусковит. Наблюдается замещение церфлюорита агрегатами мелких зерен темно-фиолетового флюорита. Акцессорный церфлюорит располагается в краевых зонах прожилков или в приконтактной зоне гранитов в непосредственной близости от контактов.

Церфлюорит представлен зернами неправильной формы и кубическими кристаллами, размер которых составляет главным образом от 3—5 до 10 мм. Цвет минерала от бледно-розового и бледно-розовато-желтоватого для свежих разностей до красного для измененных разностей. На контакте его с полевыми шпатами видны отчетливые следы замещения последних. Кроме того, в краевых частях кристаллов и зерен церфлюорита видны включения мелких зерен кварца и полевых шпатов, сохраняющих ориентировку, одинаковую с ориентировкой этих минералов на контакте с церфлюоритом.

Церфлюорит содержит многочисленные газопожидкие и жидкие включения. Измененные разности минерала, окрашенные в красный цвет, содержат твердые микровключения с тонкоагрегатным строением, которые и придают минералу красный цвет.

Показатель преломления церфлюорита из лезниковских гранитов для натрового света составляет 1,440. Удельный вес минерала равен 3,32 г/см<sup>3</sup>.

Химический состав церфлюорита приведен в табл. 2. В связи с развитием по минералу мелкозернистых и тонкозернистых агрегатов флюорита и некоторых других вторичных минералов, выделение церфлюорита на анализ производилось центрифугированием фракции — 0,1 мм в растворе Клеричи с удельным весом 3,26 и 3,40 г/см<sup>3</sup>, в результате чего почти полностью удалось избавиться от примесей\*. Содержание суммы редких зе-

\* В составе церфлюорита, выделенного на анализ, присутствовал фиолетовый флюорит в количестве 4,5% и красные продукты изменения минерала в количестве 1,2%.

мель в минерале составляет 5,83% (или 6,90% суммы  $TR_2O_3$ ). Присутствие в составе минерала примесей кремнекислоты, окисного железа, щелочей и воды связано с механическими примесями, из них щелочи и часть воды связаны с микровключениями газовой-жидкого состава. Содержание окисного железа связано с присутствием гетита и гидрогетита среди продуктов изменения церфлюорита.

Таблица 2

Химический состав церфлюорита Коростеньского плутона

Компонент	I	II	III
$Ca$	47,05	48,57	35,5
$\Sigma TRCe$	3,91	4,04	14,0
$\Sigma TR \gamma$	1,92	1,98	<b>6,9</b>
$F$	44,00	45,41	Не опр.
$Na_2O$	0,24	—	—»—
$K_2O$	0,04	—	—»—
$SiO_2$	0,30	—	—»—
$Fe_2O_3$	1,43	—	—»—
$H_2O^+$	0,30	—	—»—
$H_2O^-$	0,10	—	—»—
Сумма	99,50	100,00	—

I — церфлюорит из пегматитов лезниковских гранитов (аналитики А. А. Швакова, Г. А. Кальян); II — тот же состав после вычитания примесей, пересчитанный на 100%; III — церфлюорит из Фалуна по Дж. Дана и др. (1953).

Состав редких земель в церфлюорите, определенный спектральным методом в лаборатории спектрального анализа ИМГРЭ АН СССР и Министерства геологии СССР, следующий:

$La_2O_3$	$Ce_2O_3$	$Pr_2O_3$	$Nd_2O_3$	$Sm_2O_3$	$Eu_2O_3$	$Gd_2O_3$	$Tb_2O_3$
12,72	32,38	3,71	12,63	2,72	Нет	2,72	Нет
$Dy_2O_3$	$Ho_2O_3$	$Er_2O_3$	$Tu_2O_3$	$Yb_2O_3$	$Lu_2O_3$	$Y_2O_3$	сумма
4,08	0,95	5,87	3,74	2,11	0,44	16,93	100,00

Основной особенностью состава редких земель в церфлюорите из пегматоидных образований Коростеньского плутона является значительное преобладание редких земель цериевой группы над редкими землями иттриевой группы, при этом отношение суммы редких земель цериевой группы к иттриевым составляет

2:1. Подобное отношение для церфлюорита из Фалуна также равно 2:1 (Дж. Дана и др., 1953; Минералы, 1963). Таким образом, высокое содержание редких земель в минерале и преобладание цериевых земель над иттриевыми позволяет отнести его к церфлюориту (или цериевому флюориту).

Таблица 3.

Межплоскостные расстояния церфлюорита			
I		II	
l	$\frac{d}{n}$	l	$\frac{d}{n}$
2	4,1		
4	3,47		
8	3,15	7	3,148
5	2,13		
9	1,930	10	1,928
3	1,811		
6	1,645	7	1,644
1	1,506		
2	1,379		
5	1,365	4	1,363
6	1,252	5	1,251
1	1,236		
4	1,228		
1	1,157		
10	1,114	7	1,113
2	1,064		
7	1,051	5	1,049
4	1,019		
$a_0 = 5,46 \text{ \AA}$		$a_0 = 5,46 \text{ \AA}$	

I — церфлюорит из лезниковских гранитов, условия съемки:  $F_{\nu}$  — излучение,  $D = 53,7$  мм,  $d = 0,5$  мм, аналитик Л. И. Голуб; II — флюорит из Дербшира по В. И. Михееву (1957).

В табл. 3 приведены межплоскостные расстояния церфлюорита из Коростеньского плутона и для сравнения — межплоскостные расстояния флюорита по В. И. Михееву (1957). Размеры элементарной ячейки церфлюорита:  $a_0 = 5,46 \text{ \AA}$ , что совпадает с параметрами ячейки чистого флюорита. Это связано с тем, что повышение содержания редких земель в составе флюорита на 10% вызывает увеличение его элементарной ячейки всего на  $0,02 \text{ \AA}$ .

Процессы замещения церфлюорита фиолетовым флюоритом сопровождаются образованием микрозернистых включений в виде красных землистых масс. По данным изучения дебаеграммы этих вторичных продуктов они состоят из ортита (межплоскостные расстояния на дебаеграмме 3,6, 2,92, 2,76, 1,650 и др.), гетита (межплоскостные расстояния 4,2, 2,46 и др.) и некоторых других минералов.

Значительным распространением минерализация флюорита пользуется в камерных пегматитах Коростеньского плутона. Здесь наблюдается несколько типов выделений флюорита.

Наиболее ранний и высокотемпературный флюорит установлен в розовых пегматитах с письменной структурой. В составе розовых мелко- и среднезернистых пегматитов флюорит образует включения, находящиеся в плотных сростаниях с полевыми шпатами и кварцем письменных пегматитов. Цвет флюорита светло-

фиолетовый, реже фиолетовый. Форма выделений флюорита неправильная, несколько реже наблюдаются несовершенные октаэдрические кристаллы. Довольно характерны скелетные образования флюорита с многочисленными включениями кварца и полевых шпатов, сохраняющих ориентировку, согласную с ориентировкой этих минералов за пределами флюоритовых зерен и кристаллов. Размер выделений флюорита составляет от 2—3 до 8—10 мм. В крупнозернистых разностях розовых пегматитов флюорит образует гнезда неправильной формы размером до нескольких сантиметров. Для этих образований флюорита характерна пятнистая окраска: на фоне почти бесцветного или бледно-фиолетового флюорита видны пятна светло-зеленого или более интенсивно окрашенного в фиолетовый цвет флюорита, причем границы между участками с различной окраской нерезкие.

Во флюорите из розовых пегматитов содержатся довольно многочисленные газовой-жидкие включения. Первичные газовой-жидкие включения имеют неправильную, реже прямоугольную или эллипсоидальную форму. Газовая фаза этих включений занимает около 50—70% их объема. Все эти включения гомогенизируются в газовую фазу в температурном интервале 525—490° С. Высокотемпературные условия кристаллизации флюорита и его образование при замещении порообразующих минералов пегматитов свидетельствуют о высокотемпературном метасоматическом его генезисе. Изучение вторичных газовой-жидких включений в рассматриваемом флюорите позволяет выделить следующие их группы. Наиболее высокотемпературные вторичные включения довольно малочисленны, они неравномерно распространены во флюорите, но не образуют зон. Форма преимущественно неправильная, гомогенизация в жидкость происходит при температурах 370—340° С. Наиболее многочисленная группа вторичных включений наблюдается в виде локальных зон и полос. Форма включений удлиненно-призматическая, реже — неправильная. Все включения гомогенизируются в жидкую фазу при температурах от 300 до 225° С. Наиболее низкотемпературные вторичные включения имеют неправильную форму и приурочены к зонам, в различных направлениях пересекающих кристаллы и зерна флюорита. Температура гомогенизации этих включений составляет 160—145° С.

В южной части района развития камерных пегматитов Коростеньского плутона флюоритовая минерализация приурочена к трещиноватым разностям мелко-среднезернистых гранитов, а также наблюдается в составе пегматитов. Вмещающие пегматитовые тела граниты местами разбиты системой параллельных трещин на тонкие пластинки и блоки, мощностью до 0,5—1 см. В трещинах гранитов флюорит кристаллизуется совместно с

желтым сидеритом и кварцем. Для мелких кристаллов флюорита характерно образование правильных кубических кристаллов светло-фиолетового цвета. Более крупные выделения флюорита имеют неправильную уплощенную форму в связи с образованием их в тонких открытых трещинах. Для более крупных выделений флюорита иногда устанавливается слабо выраженная зональность — внутренние части их представлены прозрачным бесцветным флюоритом, который по направлению к периферии кристаллов переходит в фиолетовый флюорит. Иногда фиолетовая окраска наблюдается в виде пятен на поверхности кубических кристаллов флюорита. Близкие по форме выделения флюорита встречаются и в составе пегматитов, причем флюорит кристаллизуется на поверхности кристаллов кварца и полевых шпатов в виде хорошо образованных кристаллов размером до 1 см. В брекчированных разностях пегматитов флюорит выделяется на поверхности обломков полевых шпатов и кварца, сцементированных поздним серым кварцем.

Флюорит, находящийся в трещинах брекчированных гранитов, содержит многочисленные газовой-жидкие включения. Первичные газовой-жидкие включения имеют прямоугольную, округлую или слабо удлиненную форму. Часто в них наблюдается твердая фаза в виде прозрачных кубических кристаллов. Первичные включения гомогенизируются в газовую и жидкую фазу в температурном интервале от 490 до 430° С. Содержащаяся в их составе твердая фаза растворяется при температурах 425—400° С. Вторичные включения во флюорите значительно более многочисленны. Наиболее высокотемпературные вторичные включения имеют неправильную форму. Они не образуют зон и цепочек и незакономерно рассеяны в минерале. Гомогенизируются эти включения в жидкость при температурах от 412 до 350° С. Единичные включения из этой группы гомогенизируются в газ.

Наиболее многочисленные вторичные включения образуют плоские зоны или системы субпараллельных зон, пересекающих кристаллы флюорита. Часто в состав подобных зон входят многочисленные однофазные газовые включения. Форма газовой-жидких включений округлая или изометричная полигональная в виде отрицательных куб-октаэдрических кристаллов. Газовая фаза в них занимает около 20—30% объема. Температура гомогенизации составляет 240—210° С. Наиболее низкотемпературные вторичные включения гомогенизируются в жидкую фазу при температурах 160—130° С.

Во многих минералах из миаролитовых пустот камерных пегматитов содержатся многочисленные газовой-жидкие включе-

ния. Обилие газовой-жидких включений, их большие размеры представляют собой весьма благоприятный материал для изучения условий минералообразования. Исследование газовой-жидких включений в кварце и топазе из пегматитов Коростеньского плутона проводилось рядом геологов, в том числе Н. П. Ермаковым (1950, 1957), В. А. Калюжным (1957, 1958 и др.), С. А. Чайковским (1951) и др. По данным этих исследователей, образование минералов в миаролитовых пустотах камерных пегматитов происходит в широком температурном интервале от 450 до 250° С. Полученные нами данные по температурам гомогенизации газовой-жидких включений во флюоритах свидетельствуют о том, что кристаллизация флюорита в пегматитах с графической структурой происходила при более высокой температуре, а образование флюорита в пустотах пегматитов и трещинах гранитов охватывает тот же температурный интервал, что и образование кварца и некоторых других минералов пегматитов.

Благодаря исследованиям С. А. Чайковского (1951) и В. А. Калюжного (1955) установлено, что давление в ходе минералообразования камерных пегматитов составляло 218 ат. По этим данным глубина кристаллизации минералов может быть оценена примерно в 4 км.

Несколько мелких проявлений флюорита установлено в различных частях Коростеньского плутона, где они связаны с пегматитовыми и пегматоидными образованиями, тяготеющими к гранитоидам наиболее поздней интрузивной субфазы. В порфировидных гранитах с гранофировой основной массой, обнажающихся в восточной части плутона в районе г. Малина вдоль контакта гранитов с породами основного состава наблюдаются многочисленные пегматоидные шпиры, имеющие нечеткие контакты с вмещающими породами. Вероятно, эти образования представляют собой последние порции остаточного расплава, слагающего основную массу порфировидных гранитов, отжатого в пределы ослабленных зон. Часть пегматоидных выделений содержит в себе мелкие миаролитовые пустоты размером до 2—4 см. Их выполняют кристаллы полевых шпатов и кварца. На стенках пустот видны мелкие полупрозрачные кристаллы альбита, зеленой слюды и флюорита. Цвет флюорита от светло- до темно-фиолетового, окраска распределена неравномерно. Флюорит образует как идиоморфные кубические кристаллы в пустотах, так и неправильные зерна, находящиеся в тесных срастаниях с другими минералами, в том числе с полевыми шпатами и кварцем. Температура гомогенизации первичных газовой-жидких включений во флюорите из пустот составляет 250—200° С, гомогенизация происходит в жидкость. Наиболее поздним минералом в пустотах



является сидерит, который представлен округлыми и розетковидными агрегатами оливково-зеленого цвета. Подобные образования сидерита нарастают на поверхности всех более ранних минералов, в том числе и флюорита.

### **Флюоритовые проявления Сущано-Пержанской тектонической зоны**

Сущано-Пержанская тектоническая зона расположена в краевой северо-западной части Украинского кристаллического щита в бассейне среднего течения р. Уборти. Зона простирается в восток-северо-восточном направлении приблизительно параллельно линии погружения щита в северном направлении. Она представляет собой зону глубинного разлома с интенсивно проявившимися в ее пределах магматизмом, метасоматозом и гидротермальной деятельностью. Длина зоны составляет 120 км, ширина в центральной части 8—10 км, а на флангах 0,5—3 км. Процессами смятия, расланцевания и катаклаза захвачены породы кировоград-житомирского, осницкого и коростеньского интрузивных комплексов, а также эффузивно-осадочные образования овручской серии.

Характерными особенностями Сущано-Пержанской тектонической зоны являются: 1 — проявление интенсивных тектонических движений вертикального направления; 2 — сочленение в пределах зоны разновозрастных интрузивных и метаморфических комплексов; 3 — проявление специфических метасоматических и пневматолитово-гидротермальных процессов и наложение их на разнообразные магматические и метаморфические образования; 4 — проявление акцессорной редкометальной минерализации на различных стадиях; 5 — большая роль фтора в постмагматических процессах.

Заложение Сущано-Пержанской зоны по данным Л. С. Галецкого произошло в нижнем протерозое в начальные стадии консолидации платформы. Максимальная тектоническая активность характерна для верхнепротерозойского времени. Активная тектоническая деятельность продолжалась в пределах зоны и после становления Коростеньского плутона. Образование коростеньского интрузивного комплекса и формирование пород Сущано-Пержанской зоны относится к овручскому и волынскому орогенезу (Н. П. Семененко, 1963). Абсолютный возраст пород зоны составляет: для акцессорных минералов пержанских гранитов 1250 млн. лет, для минералов грейzenов и грейзенизированных пород — 1220—1300 млн. лет. Эти значения абсолютного возраста характеризуют возраст магматических и метасоматических процессов формирования зоны (Н. П. Семененко, 1965).

Для большинства постмагматических процессов Суцано-Пержанской зоны характерно широкое участие в них фтора. Особенно большая роль фтора устанавливается для формирования некоторых типов грейзенов, метасоматических сиенитов и метасоматитов кварцево-альбито-микроклинового и кварцево-слюдисто-полевошпатового состава. Широкое развитие флюорита и некоторых других фторидов весьма характерно для комплексов субщелочных и щелочных пород с редкометальной минерализацией (А. И. Гинзбург, 1967).

**Флюорит** является широко распространенным минералом в пределах всей Суцано-Пержанской зоны, однако его содержание в различных типах пород и разных участках зоны изменяется в широких пределах (от 10 до 20 и даже 40% в некоторых типах грейзенов до акцессорной вкрапленности с содержанием 0,1—1% в составе гранитоидов и некоторых других пород).

Наиболее крупное по масштабам проявление флюорита приурочено к грейzenам, развитым в осевой части зоны. Высокие концентрации флюорита, достигающие 20 и более процентов, связаны с грейzenами и грейzenизированными породами. Вмещающие оруденение породы представлены кварцево-слюдистыми грейzenами и грейzenизированными мигматитами, а также метасоматически измененными сиенитами и метасоматитами сиенитового состава. Выделяются участки грейzenов мощностью до нескольких метров с содержанием флюорита более 10%. По мере уменьшения интенсивности грейzenизации пород в них наблюдается понижение содержания флюорита до 1—5%. Для проявления характерны невыдержанность обогащенных участков и значительные колебания в содержаниях флюорита. Флюоритовая минерализация представлена прожилками, вкрапленностью и линзовидными образованиями. Обычно прожилки и линзы флюорита бывают ориентированы согласно с полосчатостью и гнейсовидностью пород. В составе сиенитов, мигматитов и других пород массивной текстуры флюорит развит в виде гнезд с изометричной формой выделений. Проявления флюорита в грейzenах установлены также в юго-восточной части зоны вдоль ее контактов с вмещающими породами, однако масштабы флюоритового оруденения в этом районе значительно меньше описанных.

Минерализация флюорита связана также с сиенитами с сиенитоподобными метасоматитами. По данным Л. С. Галецкого и С. В. Металиди содержание флюорита в некоторых разновидностях сиенитов достигает 10—20%. В микроклинизированных сиенитах флюорит развит в виде гнезд и прожилков небольшой мощности, часто он кристаллизуется в пустотах выщелачивания измененных сиенитов. В пределах развития сиенитов, слабо подверженных

вторичным процессам, флюоритовая минерализация проявляется в виде мелкой, довольно равномерной вкрапленности при содержании флюорита 1—5%.

В неизменных или слабо измененных породах гранитного состава флюорит образует бедную вкрапленность, а также мало-мощные прожилки и примазки по трещинам отдельности пород. В пержанских гранитах флюорит наблюдается повсеместно в виде бедной или аксессуарной вкрапленности, корочек или кварцево-флюоритовых прожилков. Содержание флюорита в пержанских гранитах составляет 0,5—3%. В пределах участков развития коростеньских гранитов флюорит является наиболее распространенным аксессуарным минералом, составляя до 90% их тяжелой фракции. В более древних породах флюорит наблюдается в виде единичных зерен неправильной формы.

Наиболее характерной формой выделения флюорита в породах Суцано-Пержанской зоны является прожилковая или линзовидная с ориентировкой линз и прожилков согласно со сланцеватостью и гнейсовидностью пород. Подобные образования флюорита наиболее часто встречаются в составе грейзенов с отчетливой сланцеватостью. В грейзенах и грейзенизированных породах установлены две генерации флюорита. Первая генерация представлена фиолетовым и светло-фиолетовым флюоритом, по времени образования близким к остальным минералам грейзенов. Вторая генерация представлена лиловым или розовато-лиловым флюоритом, образование которого связано с процессами перекристаллизации флюорита первой генерации при более поздних процессах переработки пород. Линзы и прожилки фиолетового флюорита первой генерации состоят из плотных мелкозернистых масс и агрегатов изометричных и неправильных зерен. Флюорит проникает в породы по микротрещинам, сланцеватости, при этом тонкие прожилки его часто повторяют очертания микроскладок и флексур в перемятых и микроскладчатых породах. Прожилки часто выклиниваются по простиранию или сменяются линзовидными раздувами. Наиболее часто сланцеватость вмещающих флюоритовую минерализацию грейзенов определяется субпараллельной ориентировкой кристаллов и лейт слюды. На контакте флюорита с вмещающими породами видны тесные срастания уплощенных кристаллов слюды и флюорита без признаков замещения между этими минералами. В то же время часто отчетливо видно, что флюорит выделяется после кварца грейзенов и грейзенизированных пород. Наблюдается замещение кварца флюоритом как в основной массе грейзенов, так и в пределах кварцево-флюоритовых прожилков.

Вторая генерация флюорита в грейзенах пространственно тесно связана с выделениями флюорита первой генерации. Бо-

лее поздний флюорит слагает центральные части линз, тогда как периферические их части представлены более ранним флюоритом. В шлифах и полированных пластинках обе разновидности флюорита различаются по окраске, величине зерен и взаимоотношению с другими минералами. Размер зерен и кристаллов флюорита второй генерации нередко достигает нескольких миллиметров, тогда как для раннего флюорита характерны зерна размером 0,1—0,6 мм. Флюорит второй генерации окрашен неравномерно в лиловый цвет, и даже в пределах одного зерна наблюдаются участки с различной интенсивностью окраски. Иногда в мелких пустотах в грейзенах наблюдаются отдельные кристаллы и друзы кубических кристаллов флюорита второй генерации. В разрезах кубических кристаллов видно, что наиболее интенсивная окраска приурочена к средним зонам кристаллов флюорита, тогда как внутренние и внешние их зоны бесцветны или слабо окрашены. Интенсивность окраски увеличивается по направлению к диагональным зонам, но это явление выражено нечетко. Еще одним отличием флюорита второй генерации является обилие в нем газовой-жидких включений, в то время как во флюорите первой генерации они редки.

В сиенитах, альбит-микроклин-кварцевых и кварцево-альбито-микроклиновых метасоматитах распространена шлировидная и гнездовидная вкрапленность флюорита, которая развита наряду с прожилками этого минерала. Скопления флюорита имеют неправильную форму с извилистыми очертаниями и апофизами. Размер гнезд колеблется от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Цвет флюорита от светло-фиолетового до темно-фиолетового. Агрегаты флюорита приурочены к межзерновому пространству породообразующих минералов, краевым частям прожилков кварца, обогащенным биотитом шлирам, тонким зонам грейзенизации и т. д. Иногда мелкие зерна флюорита развиваются внутри кристаллов калиевого полевого шпата микроклиновых метасоматитов и сиенитов. Их рост начинается с микротрещин и других неоднородностей в кристаллах. При интенсивном процессе замещения внутри флюоритовых агрегатов сохраняются включения частей зерен микроклина.

Своеобразным является флюорит в выщелоченных сиенитах центральных частей Суцано-Пержанской зоны. Породы имеют высокую пористость с размером отдельных пустот до 3—6 мм. Флюорит цементирует зерна микроклина с одновременным интенсивным их замещением и выполняет пустоты выщелачивания в породе. В межзерновом пространстве полевых шпатов флюорит представлен мелкозернистыми массами с размером отдельных кристаллов около 0,1—0,2 мм. Внутренние стенки пустот выщелачивания также покрыты фиолетовым флюоритом в виде

друз кубических кристаллов размером от 0,3 до 1,2 мм. Преобладающей формой развития флюорита в пустотах пород являются правильные кубические кристаллы, иногда имеющие ступенчатые грани. Значительно реже в пустотах выщелачивания наблюдаются октаэдрические и куб-октаэдрические кристаллы. Кристаллы флюорита имеют сложную зональность, которая обусловлена чередованием бесцветных и окрашенных зон, а также твердыми микровключениями.

Флюоритовая минерализация в виде прожилков, примазок и налетов по трещинам наблюдается в различных типах пород Сушано-Пержанской зоны. Невыдержанные прожилки флюорита наблюдаются в пержанских гранитах, метасоматитах различного состава и других типах пород. Мощность прожилков колеблется от 1—2 мм до 3—5 см. В составе прожилков, кроме флюорита, установлены сульфиды, кварц и некоторые другие минералы. В пределах более мощных прожилков флюорит часто образует зональные кристаллы с чередованием фиолетовых и бесцветных зон различной мощности. Мелкие пустоты уплощенной формы, приуроченные к осевым частям зональных прожилков, часто покрыты хорошо образованными кубическими кристаллами флюорита темно-фиолетового цвета.

Проявления флюорита в пределах Сушано-Пержанской тектонической зоны связаны с поздними этапами метасоматической пневматолитово-гидротермальной деятельности. Образование флюорита в различных типах метасоматитов и метасоматически измененных пород — более поздний процесс по отношению к микроклинизации, альбитизации и высокотемпературному окварцеванию. Активное участие фтора в метасоматических и гидротермальных процессах способствовало мобилизации, переносу и локализации аксессуарных редких элементов. В связи с этим представляет интерес выяснение температурных условий кристаллизации флюорита в различных типах пород зоны.

Наиболее высокотемпературным является фиолетовый флюорит первой генерации, развитый в грейзенах и грейзенизированных породах. Первичные включения в этой разновидности флюорита довольно редки. Форма их в большинстве случаев неправильная, реже — кубическая и полигональная. Газовая фаза в подобных включениях составляет 30—50% объема. В некоторых случаях первичные включения ориентированы согласно с зонами роста флюорита. Гомогенизация включений в жидкую фазу происходит в температурном интервале 380—305° С. Ранне-вторичные включения гомогенизируются в жидкую фазу при температурах 260—240° С. Вторичные включения во флюорите первой генерации развиты довольно широко, они имеют неправильную форму и приурочены к трещинам, секущим зоны роста кристал-

лов флюорита. Гомогенизация вторичных включений происходит в температурном интервале 160—125° С.

В лиловом флюорите второй генерации из грейзенов и грейзенизированных пород газовой-жидкие включения пользуются более широким развитием. Первичные включения имеют кубическую, призматическую или изометричную форму. Объем газовой фазы занимает от 20—30 до 40—50% каждого включения. Гомогенизация включений в жидкость происходит в температурном интервале 320—285° С. Более многочисленными являются ранне-вторичные включения. Они отличаются относительно меньшим объемом газовой фазы и часто содержат в себе твердую фазу в виде прозрачных кубических кристаллов. Их гомогенизация происходит при более низких температурах от 250 до 200° С. Вторичные включения в более позднем флюорите имеют неправильную форму и остроугольные очертания. Удлиненные включения располагаются вдоль локальных зон. Газовый пузырек во вторичных включениях занимает 20—25% их объема. Все вторичные включения гомогенизируются при температурах 160—130° С, т. е. при тех же температурах, что и вторичные включения во флюорите первой генерации (Е. П. Гурова, Л. С. Галецкий, 1968). По данным Л. С. Галецкого процессы грейзенизации и позднего щелочного метасоматоза в породах Суцано-Пержанской зоны охватывают температурный интервал от 400 до 250° С. Полученные температуры близко совпадают с температурами грейзенизации пород Каменногильского массива в Приазовье, а также согласуются с данными П. Г. Недашковского по температурам образования бериллиеносных грейзенов Дальнего Востока (1961).

Во флюорите из пержанских гранитов и сиенитов наблюдаются многочисленные первичные и вторичные газовой-жидкие включения. Первичные включения наиболее часто имеют неправильную форму с закругленными сглаженными углами. Гомогенизация их в жидкость происходит при температурах 350—290° С. Ранневторичные включения в описываемом флюорите гомогенизируются при температурах 250—210° С. Часто ранневторичные включения содержат в себе твердую фазу в виде прозрачных кристаллов кубического габитуса. Растворение твердой фазы предшествует гомогенизации включений в жидкость (Е. П. Гурова, Л. С. Галецкий, 1968).

Хотя проведенные исследования по изучению температур гомогенизации газовой-жидких включений во флюоритах не охватывают всего многообразия его проявлений в пределах Суцано-Пержанской зоны, тем не менее они позволяют оценить температуры кристаллизации флюорита в грейзенах, грейзенизированных породах, сиенитах и некоторых других разновидностях

пород. По этим данным образование флюорита в пределах зоны происходило в температурном интервале от 380 до 210—200° С при постепенном понижении температур. Кристаллизация наиболее низкотемпературного флюорита происходила при температурах порядка 240—200° С, хотя в метасоматитах имели место еще более низкотемпературные процессы, которые зафиксированы в виде вторичных включений во флюорите и кварце.

### *Глава 3*

#### **МИНЕРАЛОГИЯ ФТОРА В МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ КРАЕВОЙ ЧАСТИ УКРАИНСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЩИТА**

В составе редкометальных метасоматических и магматических пород, развитых в зоне глубинного разлома в краевой части Украинского кристаллического щита, на различных этапах метасоматической и гидротермальной деятельности широко проявился фторидный процесс. Наиболее широко распространенным минералом фтора в рассматриваемых породах является флюорит, который в виде прожилков, гнезд, линзовидных обособлений и акцессорной вкрапленности присутствует в большинстве типов пород. Кроме флюорита, в некоторых типах метасоматитов установлено развитие комплекса алюмофторидов, представленных криолитом, прозопитом, веберитом и некоторыми другими минералами. Вмещающими породами для этих минералов являются апограниты, метасоматические породы кварц-альбит-микроклинового и существенно микроклинового состава, а также некоторые разности грейzenов. Почти все алюмофториды, установленные в метасоматитах — редкие минералы, известные в нескольких месторождениях мира.

Наиболее интересным и детально описанным месторождением фторидов является криолитовое месторождение Ивигтут в Гренландии, представляющее собой криолитовый шток значительных размеров. При процессах вторичного изменения криолита здесь произошло образование целого комплекса редких фторидов, в том числе прозопита, томсенолита, веберита, хиолита и многих других алюмофторидов. Некоторые минералы из этой группы, в том числе ярлит, веберит, беггильдит впервые установлены и описаны на этом месторождении (Bögvad, 1938, и др.). Для всех фторидов месторождения Ивигтут доказано их вторичное образование за счет криолита.

Широкой известностью пользуются месторождения фторидов в криолитовых пегматитах Колорадо. Подробная характеристика криолита, прозопита и пахнолита сделана еще в 1883 г.

## Межплоскостные расстояния криолита

I		II		I		II		I		II		I		II	
I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
2	5,2	6	5,15	4	2,14			2	1,438			5	1,134	0,5	1,134
2	4,9			5	2,10			5	1,425	1	1,427	3	1,127		
5	4,6	7	4,47	3	2,06			5	1,397	1	1,396	5	1,119	0,5	1,120
4	4,5			10	1,945	2	1,939	7	1,373	4	1,373	4	1,110		
3	4,3			5	1,900	1	1,890	6	1,354	1	1,350	3	1,108	0,5	1,107
6	3,9	7	3,87	2	1,852			2	1,334			3	1,101		
1	3,7			1	1,812			6	1,318	2	1,316	2	1,094		
4	3,5	2	3,46	4	1,791	0,5	1,786	5	1,304	1	1,305	7	1,083	2	1,083
1	3,287			5	1,772			2	1,296			5	1,076		
3	3,08			5	1,761	1	1,760	1	1,282			6	1,063	0,5	1,061
5	3,03			6	1,736	1	1,732	3	1,276	0,5	1,274	4	1,054		
6	2,80			7	1,718	4	1,711	5	1,241	0,5	1,242	4	1,051	0,5	1,057
8	2,75	9	2,75	5	1,676	2	1,670	8	1,227	4	1,227	7	1,045		
4	2,71			2	1,647			5	1,198			7	1,044	2	1,042
3	2,61			7	1,606			3	1,201	0,5	1,212	2	1,039		
5	2,57			7	1,594	6	1,596	3	1,193			7	1,034		
3 p	2,50	0,5	2,47	9	1,570	8	1,568	3	1,181			5	1,032	2	1,032
6	2,43	3	2,42	1	1,540			3	1,167			5	1,030		
5	2,37			5	1,515			5	1,163	1	1,161	7	1,023	2	1,022
7	2,33	8	2,33	2	1,504	0,5	1,503	3	1,157						
5	2,27	4	2,26	5	1,491	0,5	1,490	4	1,149						
4	2,22	1	2,21	5	1,455	1	1,455	4	1,139						

I — криолит Сушано-Пержанской зоны. Условия съемки: Fe = излучение, D = 57,3 мм, d = 0,5 мм. Аналитик Л. И. Голуб. II — криолит из Ивиггута (Минералы, 1963).



В. Кроссом и В. Ф. Хиллебрандом (Cross, Hillebrand, 1883). Этими же исследователями в пегматитах Пайкс Пик впервые описан эльпасолит. Значительно позже среди алюмофторидов этого месторождения был установлен веберит, который первоначально был описан как магнийсодержащая разновидность криолита (Pauly, 1954).

Широким распространением минерализация криолита пользуется в редкометалльных апогранитах плато Джос в Нигерии (А. И. Тугаринов и др., 1968).

В пределах Советского Союза алюмофториды описаны в криолитовых пегматитах Урала, апогранитах Тувинской автономной области, Казахстана и в некоторых других районах. В. И. Степановым и В. А. Молевой (1962) в пегматите с Урала описано криолитовое гнездо с прозопитом, ральстонитом и геарксутитом. Подробная характеристика криолита, гагаринита и томсенолита сделана для апогранитов Эрзинского массива в Тувинской автономной области (В. С. Кудрин, М. А. Кудрина, 1968). В этих апогранитах криолит представлен как в виде аксессуарной вкрапленности, так и в составе прожилков и выделений другой формы. На Украине криолит и эльпасолит описаны В. А. Калужным (1958) в составе многофазных включений в топазах Волыни.

Метасоматические породы краевой части Украинского кристаллического щита по широкому распространению алюмофторидов и количеству минералов из этой группы являются, вероятно, наиболее интересным их месторождением в Советском Союзе. В настоящее время здесь установлены криолит, прозопит, веберит, томсенолит, пахнолит, эльпасолит, ральстонит и геарксутит (О. В. Зинченко, 1968; Е. П. Гуров и др., 1969, 1970). В тесной ассоциации с алюмофторидами развит мелкозернистый красный и красно-коричневый флюорит.

**Криолит** — наиболее ранний по времени образования минерал из группы алюмофторидов. Впервые криолит в метасоматитах охарактеризован О. В. Зинченко (1968). Криолит распространен в составе кварцевых прожилков среди апогранитов, грейзенизированных пород, сиенитоподобных метасоматитов существенно микроклинового состава и некоторых других типов пород. Изредка отмечаются мономинеральные прожилки и скопления криолита. В виде аксессуарной вкрапленности криолит отмечается в интенсивно измененных апогранитах. В грейзенизированных породах криолит наблюдается в составе кварцевых прожилков, в которых он образует линзовидные скопления вдоль контактов со вмещающими породами. В красных сиенитоподобных метасоматитах гнезда криолита размером до нескольких сантиметров в поперечнике встречаются во внутренних частях зональ-

ных прожилков алюмофторидов, представленных веберитом, прозопитом и некоторыми другими минералами.

Криолит образует агрегаты из изометричных зерен с отчетливо выраженной отдельностью. Среди алюмофторидов иногда наблюдаются отдельные крупные зерна и кристаллы криолита с отчетливыми следами замещения более поздними минералами, в том числе веберитом, томсенолитом и др. Цвет минерала — от светлого серовато-желтого и почти бесцветного до серо-коричневого и коричневого. Блеск — жирный, что наиболее отчетливо проявляется на поверхности плоскостей отдельности. Кроме того, на поверхности плоскостей отдельности заметна параллельная штриховка, связанная с полисинтетическими двойниками. Удельный вес минерала  $3,00 \text{ г/см}^3$ .

Оптические константы криолита: показатели преломления, замеренные в монохроматическом свете с  $\lambda = 589 \text{ нм}$  с точностью  $0,0003—0,0004$ , составляют  $N_g = 1,3395$ ,  $N_m = 1,3389$  (вычислено по величине  $N_g$ ,  $N_p$ ,  $2v$ ),  $N_p = 1,3385$ , двупреломление  $0,0010$ . Угол оптических осей положительный и колеблется в пределах от  $36$  до  $48^\circ$ . Изменение его величины наблюдается даже в пределах одного зерна, причем какой-либо закономерности в распределении величины  $2v$  в кристаллах криолита не установлено. Дисперсия угла оптических осей (данные для  $2v = 38,5^\circ$ ):

$\lambda, \text{ нм}$	656	589	551	489
$2v, ^\circ$	39,0	38,5	36,6	35,2

Криолит образует несколько систем полисинтетических двойников. В связи с низким двупреломлением минерала его двойниковое строение отчетливо наблюдается только в шлифах толщиной  $0,1—0,3 \text{ мм}$ . В подобных шлифах некоторые системы полисинтетических двойников криолита напоминают полисинтетические двойники плагиоклаза. Ориентировка оптической индикатрисы криолита относительно двойникового шва наиболее отчетливо выраженной системы двойников: угол между перпендикуляром к двойниковой плоскости с  $N_g$  составляет  $74^\circ$ , с  $N_m = 52^\circ$  и с  $N_p = 46^\circ$ .

Дебаеграмма желто-коричневого криолита из кварцевого прожилка в апогранитах близка к дебаеграмме этого минерала из месторождения Ивигтут в Гренландии (Ferguson, 1949). Наиболее интенсивные линии на дебаеграмме:  $2,75$ ,  $2,335$ ,  $1,945$  и  $1,570 \text{ \AA}$  (табл. 4).

Химический состав криолита из метасоматических пород Украины приведен в табл. 5. Состав исследованного криолита отличается большой чистотой и приближается к теоретическому составу этого минерала. Пламеннофотометрическим методом в криолите определено количество редких щелочей (аналитик

Г. А. Кальян):  $\text{Li}_2\text{O}$  — 0,021 %,  $\text{Rb}_2\text{O}$  — 0,004 %,  $\text{Cs}_2\text{O}$  — не обнаружено.

Криолит легко подвергается процессам вторичного изменения. В метасоматических породах кварц-альбит-микроклинового и существенно микроклинового состава происходит его замеще-

Таблица 5

Химический состав криолита из метасоматических пород Украины

Компоненты	I	II	III
Na	32,60	31,67	32,84
K	0,06	0,45	Не опред.
Ca	—	Не опред.	—
Sr	0,016	— > —	Не опред.
Al	12,97	13,0	13,08
F	54,00	53,5	54,01
$\text{SiO}_2$	0,12	Не опред.	0,16
$\text{TiO}_2$	—	— > —	Не опред.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,16	— > —	0,05
MnO	—	— > —	Не опред.
MgO	—	— > —	—
$\text{H}_2\text{O}$ (общ.)	0,20	— > —	—
Сумма	100,126	98,62	100,14

I — желто-коричневый криолит из кварцевого прожилка (аналитик Э. А. Колесникова); II — светло-желтовато-серый аксессуарный криолит; неполный химический анализ по О. В. Зинченко (1968); III — зернистый криолит из месторождения Ивигут, по В. И. Степанову (1963).

ние ярко-красными массами веберита, томсенолита и некоторых других минералов. Обычно в составе прожилков фторидов сохраняются только более крупные образования криолита, в то время как его мелкие агрегаты замещаются полностью или почти полностью. Замещение начинается с образования по периферии криолитовых зерен кристаллов и агрегатов томсенолита и пахнолита. По трещинам в минерале начинается выделение мелко- или микрочернистых агрегатов веберита, обычно окрашенных в красный цвет, причем более поздний веберит замещает как криолит, так и развитые по нему томсенолит и пахнолит.

**Прозопит** является редким минералом из группы алюмофторидов. В пределах Советского Союза этот минерал впервые крат-

ко упоминается в криолит-содержащем пегматите на Урале (В. И. Степанов, В. А. Молева, 1962). В последние годы прозопит установлен и кратко описан в метасоматических породах Украинского кристаллического щита (О. В. Зинченко, 1968; Е. Г. Гуров и др., 1969).

Прозопит в тесной ассоциации с другими фторидами встречается среди метасоматических пород, редкие находки прозопита отмечаются в апогранитах (рис. 4). В метасоматических породах существенно микроклинового состава прозопит развит в пределах прожилков и гнезд совместно с веберитом и красным флюоритом. В виде уплощенных кристаллов и их агрегатов прозопит тяготеет к краевым частям зональных прожилков алюмофторидов, где он слагает розетки и радиальнолучистые образования, а также прерывистые зоны мощностью до 2—3 мм. Розетки уплощенных кристаллов прозопита при этом располагаются в плоскости контакта с центрами розеток на поверхности вмещающих прожилки метасоматитов. Наиболее близкие по форме образования прозопита описаны в криолитовых пегматитах Колорадо (Landes, 1935). В составе белых и светло-серых метасоматических пород кварц-микроклин-альбитового состава прозопит вместе с более поздним фиолетовым флюоритом слагает мелкие гнезда размером до 5—10 мм. В гнейсовидных и рассланцованных апогранитах прозопит совместно с веберитом слагает линзы и невыдержанные прожилки.



Рис. 4. Контакт прожилка алюмофторидов с микроклиновыми метасоматитами. Удлиненные кристаллы прозопита в прожилке погружены в микрозернистые массы веберита. С анализатором, увел. 32.

Прозопит — прозрачный бесцветный минерал со стекляннм блеском. Иногда наблюдается бледно-желтая окраска минерала, в редких случаях он окрашен в бледно-зеленый и бледно-лиловый цвет. При процессах вторичного изменения прозопит приобретает розовую окраску. При более интенсивном изменении он окрашивается в красный цвет благодаря развитию по нему веберита и эльпасолита.

Прозопит — прозрачный бесцветный минерал со стекляннм блеском. Иногда наблюдается бледно-желтая окраска минерала, в редких случаях он окрашен в бледно-зеленый и бледно-лиловый цвет. При процессах вторичного изменения прозопит приобретает розовую окраску. При более интенсивном изменении он окрашивается в красный цвет благодаря развитию по нему веберита и эльпасолита.

Удельный вес свежего прозопита составляет  $2,90 \text{ г/см}^3$ , измененные разности за счет примеси веберита, эльпасолита и флюорита имеют удельный вес  $2,92\text{—}2,94 \text{ г/см}^3$ .

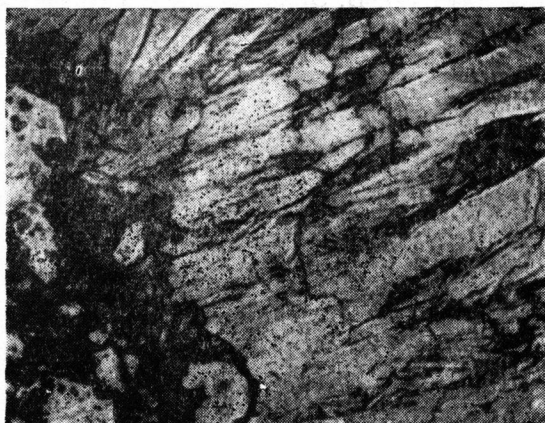


Рис. 5. Агрегаты удлиненных кристаллов прозопита. С анализатором, увел. 72.

Под микроскопом прозит наблюдается в виде удлиненно-призматических кристаллов, уплощенных по (010) или их агрегатов (рис. 5). В кристаллах отчетливо выражены две системы трещин спайности, пересекающихся под углом  $56^\circ$ . Показатели преломления прозопита для монохроматического света с  $\lambda = 586 \text{ нм}$  равны:  $N_g = 1,510$ ,  $N_m = 1,505$ ,  $N_r =$

$= 1,503$ , двупреломление  $0,007$ . Угол оптических осей положительный, обладает дисперсией:

$\lambda, \text{ нм}$	656	589	551	486
$2\sigma, ^\circ$	66,0	64,0	62,1	60,0

По оптическим свойствам различия между бесцветными и окрашенными разностями прозопита не установлены. В связи с довольно постоянным химическим составом минерала его оптические свойства также изменяются в узких пределах. Для изученного нами минерала установлено несколько повышенное значение  $N_r$  по сравнению с его величиной для прозопита из других месторождений (Минералы, 1963).

В табл. 6 приведены значения межплоскостных расстояний свежего бесцветного прозопита из прожилка в метасоматических породах. Для сравнения там же помещены межплоскостные расстояния прозопита из Эль-Пасо в Колорадо по данным Р. Фергусона (Ferguson, 1949). Положение всех наиболее интенсивных линий на дебаеграммах полностью совпадает. Дебаеграмма прозопита из метасоматических пород Украины отличается от эталонной несколько большим числом линий. На дебаеграмме интенсивно измененной разности прозопита устанавливаются линии флюорита (межплоскостные расстояния  $3,14, 1,926, 1,114 \text{ \AA}$ ), эльпасолита ( $2,86, 2,30, 2,02 \text{ \AA}$ ), а также линии прозопита (табл. 6).

Химический состав прозопита из метасоматитов отличается повышенным содержанием кальция — 18,81% вместо теоретического содержания его 16,84% (табл. 7). Вероятно, повышенное

Таблица 6

Межплоскостные расстояния прозопита

I		II		I		II	
l	$\frac{d}{n}$	l	$\frac{d}{n}$	l	$\frac{d}{n}$	l	$\frac{d}{n}$
4 p	9,9			4	1,642	1	1,643
		0,5	5,74	5	1,623	1	1,621
6	4,7			5	1,599	2	1,596
10	4,3	10	4,34	7	1,567	3	1,568
3	3,7			1	1,550		
1	3,6	2	3,65	6	1,521		
1	3,32	1	3,33			2	1,517
4	3,25	4	3,23	2	1,495		
2	3,16	3		3	1,419	1	1,423
5	3,07	5	3,06	2	1,396	1	1,393
1	3,03	0,5	3,02	1	1,373	1	1,373
4	2,86	3	2,85	7	1,355	2	1,352
1	2,73	0,5	2,74	4	1,327	1	1,324
2	2,55	0,5	2,59	6	1,286	2	1,283
2	2,44			4	1,276	1	1,273
3	2,38			1	1,255	0,5	1,259
3	2,36	2	2,37	3 p	1,240	1	1,238
6	2,32	4	2,31	1	1,221		
6	2,22	4	2,22	4	1,212		
2	2,18	0,5	2,17			0,5	1,207
7	2,14	6	2,13	5	1,198	1	1,195
1	2,12			6	1,184	2	1,180
1	2,08	0,5	2,08	6	1,151	1	1,149
3	2,02	6	2,03	1	1,136		
2	1,940			5	1,123	1	1,123
1	1,947	1	1,947	3	1,113	0,5	1,110
1	1,931			2	1,103		
7	1,910	5	1,909	6	1,097		
8	1,833	6	1,833	4	1,091	1	1,092
8	1,817			5 p	1,077	1	1,076
		6	1,809	1	1,053		
		0,5	1,744	1	1,044	0,5	1,040
1	1,723			5	1,040		
1	1,707	0,5	1,708	7p	1,027	0,5	1,022
2 p	1,672	1	1,665				

I — прозопит из метасоматитов. Условия съемки: Fe = излучение, D = 57,3 мм, d = 0,5 мм; Аналитик Л. И. Голуб. II — прозопит из Ивигута (Ferguson, 1949); p — размазанная линия.

содержание кальция связано с примесью в проанализированном материале флюорита. В составе измененного прозопита, подвергнутого замещению флюоритом и эльпасолитом, также отмечается повышенное содержание кальция. Кроме того, в измененном

прозопите установлено содержание щелочей — К — 0,70% и Na — 42%, что связано с примесью эльпасолита, единственного установленного здесь фторида с высоким содержанием калия.

Содержание в измененном прозопите 0,85% магния объясняется примесью веберита.

Прозопит легко подвергается процессам вторичного изменения. Наиболее часто наблюдается его замещение плотными микрозернистыми массами веберита красного и розового цвета. Первоначально веберит развивается по периферии кристаллов прозопита, на более поздних этапах замещению подвергаются целые кристаллы и их сростания. В составе зональных прожилков фторидов в апогранитах и метасоматитах более интенсивному замещению минерал подвергается в их центральных частях, в то время, как близ контактов прожилков с вмещающими породами он сохраняется в свежем состоянии. Кроме веберита, по прозопиту развиваются микрозернистые агрегаты флюорита и эльпасолита. Наиболее поздним процессом изменения прозопита является его замещение геарксутитом, которое происходит, вероятно, в гипергенных условиях (Е. П. Гуров и др., 1969). Геарксутит развивается по прозопиту в виде тонких корочек или рыхлых каолиноподобных масс. В этом случае прозопит сохраняется среди них в виде зерен и кристаллов розового цвета.

Таблица 7

Химический состав прозопита

Компоненты	I	II	III
SiO <sub>2</sub>	—	3,85	—
Al	22,60	16,60	22,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	1,25	—
Mq	—	0,85	0,20
Ca	18,81	18,70	16,92
Sr	0,08	0,05	Не опред.
Na	0,08	0,42	0,48
K	0,15	0,70	—
F	30,60	29,55	33,14
H <sub>2</sub> O	14,32	14,87	13,54
O	13,09	13,16	13,69
Сумма	100,00	100,00	100,00

I — бледно-розовый прозопит из прожилка в метасоматической породе (аналитик О. В. Кириченко); II — измененный прозопит с примесью кварца (неполный анализ, H<sub>2</sub>O и O определены по разности; аналитик С. И. Пурусова); III — прозопит из округа Эль-Пасо по В.И. Степанову и М. Н. Соколовой (1963).

Для большинства месторождений прозопита устанавливается его вторичное образование за счет криолита совместно с веберитом, пахнолитом и некоторыми другими фторидами (Cross, Hillebrand, 1883; Landes, 1935; Минералы, 1963, и др.). Для прозопита из метасоматитов Украинского кристаллического щита характерно его первичное образование из гидротермальных растворов и в более редких случаях — развитие совместно с другими фторидами по криолиту.

**Эльпасолит** — один из наиболее редких алюмофторидов. Он открыт В. Кроссом и В. Ф. Хиллебрандом в 1883 г. в криолитовых пегматитах Пайкс Пик в округе Эль-Пасо, Колорадо (Cross, Hillebrand, 1883). Второй находкой этого минерала в мире является обнаружение его в виде твердой фазы в газовой-жидких включениях в топазах Воьлини (В. А. Калужный, 1958).

В метасоматических породах краевой части Украинского кристаллического щита эльпасолит встречается в составе продуктов изменения прозопита. Совместно с веберитом он слагает микрозернистые массы красного и розового цвета в прожилках фторидов среди сиенитоподобных метасоматитов существенно микроклинового состава. Макроскопически этот минерал нами нигде не наблюдался в связи с тем, что для него характерны микрозернистые образования и тесные сростания с другими минералами фтора. В шлифах эльпасолит наблюдается в виде неправильных зерен, находящихся в тесных сростаниях с флюоритом и веберитом. От флюорита он отличается более сильным отрицательным рельефом. В шлифах эльпасолит бесцветный или, подобно вебериту, окрашен в красноватые тона. Размер отдельных зерен составляет 0,01—0,03 мм. Минерал изотропный, показатель преломления равен 1,378, что несколько выше, чем для эльпасолита из Эль-Пасо (Минералы, 1963). В связи с тонкоагрегатным строением минерала и тесными его сростаниями с близким и по удельному весу веберитом и некоторыми другими минералами, выделение эльпасолита в виде мономинеральной фракции для проведения различных видов анализов выполнено не было. Как указано выше, на дебаеграммах измененного прозопита и продуктов изменения прозопита проявлены линии эльпасолита с межплоскостными расстояниями 2,86, 2,30 и 2,02 Å. Подобные линии не наблюдаются на дебаеграммах других фторидов, установленных в районе, за исключением прозопита, у которого подобные линии имеют более низкую интенсивность. Примесь эльпасолита объясняется, вероятно, содержанием 0,70% калия в продуктах изменения прозопита.

**Томсенолит** в метасоматических породах встречается в тесной ассоциации с другими алюмофторидами, замещающими криолит. Томсенолит является весьма редким минералом из группы алю-



мофторидов, установленным до последнего времени в нескольких месторождениях мира. Впервые минерал установлен в криолитовом месторождении Ивигтут в Гренландии Ю. Томсенем (Дж. Дана и др., 1952). Для этого же месторождения выполнены и наиболее полные его описания. Здесь томсенолит развивается совместно с другими фторидами по криолиту. Для месторождения Ивигтут характерны тесные сростания томсенолита с пахнолитом в виде ориентированных нарастаний пахнолита на поверхности кристаллов томсенолита (Минералы, 1963). В криолитовых пегматитах в районе Пайкс Пик, в округе Эль-Пасо, Колорадо, томсенолит совместно с пахнолитом также распространен в качестве продуктов изменения криолита (Cross, Hillebrand, 1883). В пределах Советского Союза томсенолит в криолитовых пегматитах описан в Ильменских горах на Урале (В. И. Степанов, В. А. Молева, 1962).

Вторым типом месторождений томсенолита являются редкометалльные апограниты с криолитовой минерализацией. К ним относятся апограниты плато Джос в Нигерии (Минералы, 1963; А. И. Тугаринов и др., 1968), а также апограниты Эрзинского массива в Тувинской автономной области, где томсенолит детально охарактеризован В. С. Кудриным и М. А. Кудриной (1968). По данным этих авторов, томсенолит в апогранитах образует рассеянную вкрапленность в виде мелких мелкозернистых агрегатов с размером отдельных кристаллов и зерен до 0,3 мм. Для томсенолита из Эрзинского массива характерно развитие полисинтетических двойников.

В метасоматических породах и апогранитах краевой части Украинского кристаллического щита томсенолит наблюдается в составе маломощных прожилков алюмофторидов в виде мелких зерен неправильной формы, корродированных кристаллов и зернистых агрегатов. Кроме того, томсенолит входит в состав линзовидных гнезд веберита в кварцевых прожилках, секущих апограниты. Скопления веберита в них приурочены к краевым частям и располагаются вдоль контактов с вмещающими породами. Характер взаимоотношений фторидов с кварцем в прожилках свидетельствует об их более поздней кристаллизации и процессах частичного растворения и разъедания кварца в течение их образования.

Томсенолит в прожилках приурочен к гнездам и кристаллам криолита. В сплошных мелко- и мелкозернистых массах веберита и других фторидов выделения томсенолита располагаются по периферии зернистых агрегатов криолита. Зерна и кристаллы томсенолита и при этом располагаются на поверхности криолита без определенной ориентировки. Кроме того, томсенолит наблюдается в виде отдельных зерен или мелкозернистых выделений

среди более поздних алюмофторидов. Возможно, что в этом случае криолит полностью был подвергнут замещению вторичными минералами и, в первую очередь, томсенолитом. Размер отдельных зерен и кристаллов томсенолита составляет 0,5—3 мм. Кристаллы томсенолита бесцветные, прозрачные, имеют сильный стеклянный блеск, особенно хорошо заметный на плоскостях спайности. Иногда наблюдается окрашивание минерала бурыми гидроокислами железа, которые проникают по трещинам спайности или развиваются на поверхности зерен. Преобладают зерна томсенолита неправильной формы, образующиеся вследствие разъедания кристаллов более поздними фторидами, в первую очередь же веберитом. Несколько реже отмечаются таблитчатые по (001) кристаллы.

Удельный вес минерала —  $3,00 \text{ г/см}^3$ , что приближает к теоретической его величине и свидетельствует о чистоте минерала.

Под микроскопом томсенолит наблюдается в виде прозрачных бесцветных зерен с сильным отрицательным рельефом. Четко выражены две системы трещин спайности, пересекающиеся под углом, близким к  $90^\circ$ . Показатели преломления минерала:  $N_g = 1,415$ ,  $N_m = 1,411$ ,  $N_p = 1,407$ , двупреломление 0,008. Угол оптических осей отрицательный и имеет постоянное значение —  $46^\circ$ . Для томсенолита из метасоматических пород Украины, также как и для томсенолита Эрзинского массива, характерны две системы совершенной спайности по (001) и (110). Ориентировка оптической индикатрисы относительно системы совершенной спайности по (001):  $N_g : \perp (001) = 90^\circ$ ,  $N_m : \perp (001) = 44^\circ$ ,  $N_p : \perp (001) = 46^\circ$ . Для некоторых кристаллов томсенолита характерно развитие полисинтетических двойников, которые для этого минерала впервые описаны В. С. Кудриным и М. А. Кудриной (1968).

В табл. 8 приведены значения межплоскостных расстояний томсенолита из метасоматических пород Украинского кристаллического щита и для сравнения — величины межплоскостных расстояний томсенолита из Тувинской автономной области по данным В. С. Кудрина (В. С. Кудрин, М. А. Кудрина, 1968). Наиболее интенсивные линии на дебаеграмме исследованного минерала: 1,995, 1,959, 1,747 Å.

Изучение взаимоотношений томсенолита с криолитом свидетельствует о более поздней кристаллизации первого и замещении им криолита. Процесс образования томсенолита в комплексе с другими алюмофторидами за счет изменения криолита является характерным для большинства их месторождений (Cross, Hillebrand, 1883; Минералы, 1963, и др.). В то же время в метасоматитах Украинского кристаллического щита установлено замеще-

## Межплоскостные расстояния томсенолита

I		II		I		II	
I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
		3	5,68			2	1,537
		3	5,07	1	1,520		
		6	4,30	2	1,498		
4	3,9	9	3,942			1	1,474
		2	3,325			3	1,377
4	3,22	4	3,20	1	1,369	1	1,367
		3	3,016			1	1,344
3	2,88	5	2,883	3	1,328	1	1,324
4	2,74	5	2,74	1	1,291		
1	2,51	1	2,465	3	1,269	1	1,262
		4	2,377			3	1,258
4	2,28	5	2,258	2	1,240		
2	2,19			3	1,226	1	1,227
7	2,15	7	2,156	3	1,196	5	1,195
1	2,08	1	2,08	4	1,169	5	1,196
9	1,995	5	1,988	1	1,147	5	1,1415
10	1,959	10	1,949	4	1,119		
				1	1,101	2	1,096
4	1,876	1	1,877			2	1,090
1	1,861	3	1,810	2	1,058	2	1,058
1	1,806	3	1,747			2	1,042
6	1,747	8	1,911	1	1,006		
2	1,712						
		3	1,705				
3	1,670	4	1,686				
4	1,645	4	1,641				
2	1,608	2	1,608				

I — томсенолит из метасоматических пород Украинского кристаллического щита. Аналитик Р. Г. Сизова, условия съемки: Fe = излучение,  $D \approx 57,3$  мм,  $d = 0,5$  мм; II — томсенолит из Эрзинского массива (В. С. Кудрин, М. А. Кудрина, 1968).

ние томсенолита более поздним веберитом, а также развитие по нему и другим алюмофторидам геарксутита.

**Пахнолит** в метасоматических породах Украины наблюдается в тесной пространственной ассоциации с томсенолитом. Пахнолит — один из наиболее редких алюмофторидов. До последнего времени он описан совместно с другими фторидами в упоминавшихся выше месторождениях фторидов: криолитовом месторождении Ивигтут в юго-западной Гренландии и криолитовых пегматитах в районе Пайкс Пик, округ Эль-Пасо в Колорадо (Дж. Дана и др., 1952; В. И. Степанов, М. Н. Соколова, 1963). В последние годы несколько иной тип месторождений алюмофторидов описан в округе Фремонт в Колорадо. Минерализация алюмофторидов приурочена к карбонат-барит-флюоритовым жи-

лам, залегающим среди докембрийских метаморфических пород. Пахнолит в составе жил находится в тесной ассоциации с флюоритом, криолитом, прозопитом, веберитом и геарксутитом (Heinrich, Quon Shi, 1963). В месторождении Пайкс Пик пахнолит является распространенным минералом, замещаая собой более ранний криолит. Он представлен в виде корочек хорошо образованных кристаллов или плотных масс. В пустотах выщелачивания подобных образований пахнолита установлен эльпасолит (Cross, Hillebrand, 1883). Для месторождений Пайкс Пик и Ивигтут чрезвычайно характерно образование пахнолитом тесных сростаний с томсенолитом, причем последний обычно нарастает на поверхности кристаллов пахнолита, нередко образуя ориентированные сростания (В. И. Степанов, М. Н. Соколова, 1963). В месторождениях Советского Союза пахнолит до настоящего времени не описан, и установление его в метасоматических породах Украинского кристаллического щита является первой находкой в СССР.

В метасоматитах краевой части Украинского кристаллического щита пахнолит встречается в тесной ассоциации с другими фторидами в составе прожилков среди апогранитовых метасоматитов и гнейсовидных апогранитов. Совместно с томсенолитом и веберитом пахнолит образует маломощные прожилки в апогранитах. Наиболее характерны для этих минералов неправильной формы скопления вдоль контактов вмещающих пород с секущими сланцеватость или согласными кварцевыми прожилками небольшой мощности. Форма выделений фторидов в подобных прожилках свидетельствует об их более позднем образовании.

Пахнолит встречается в виде неправильной формы зерен или образует совершенные кристаллы в мелких пустотах выщелачивания. В сплошных массах розового, бледно-желтого или бесцветного веберита пахнолит слагает неправильной формы зерна или их агрегаты. Изъеденные контуры подобных выделений минерала связаны с процессом замещения его более поздним по времени образования веберитом. Совместно с томсенолитом пахнолит бывает приурочен к периферическим частям зерен и кристаллов криолита, заключенным в сплошные массы веберита и некоторых других фторидов. Размер зерен и агрегатов пахнолита составляет 0,1—1 мм. Хорошо образованные кристаллы пахнолита наблюдаются на поверхности пустот выщелачивания в плотных массах фторидов. Здесь пахнолит находится в тесных сростаниях с томсенолитом, однако ориентированные закономерные сростания этих минералов нами не наблюдались. В редких случаях кристаллы пахнолита нарастают на поверхности друз и кристаллов томсенолита, что может свидетельствовать о более позднем образовании этого минерала. Размер отдельных хорошо

образованных кристаллов пахнолита составляет 0,3—0,5 мм, изредка — до 1 мм. Форма кристаллов короткопризматическая, короткостолбчатая, кристаллы обычно имеют хорошо выраженную плоскость (001), заостренные кристаллы редки. Спайность выражена слабо только по одному направлению, что позволяет отличать пахнолит от очень сходного томсенолита.

Оптические константы минерала: показатели преломления для монохроматического света с  $\lambda = 586$  нм равны:  $N_g = 1,418$ ,  $N_p = 1,407$ , двупреломление 0,011. Угол оптических осей положительный, равен  $60,5^\circ$  (отдельные размеры по двум выходам оптических осей:  $59,7^\circ$ ,  $60,4^\circ$ ,  $60,5^\circ$  и  $60,7^\circ$ ). Ориентировка оптической индикатрисы относительно спайности по (001):  $N_g: \perp (001) = 53^\circ$ ,  $N_m: \perp (001) = 77^\circ$ ,  $N_p: \perp (001) = 40^\circ$ . В некоторых кристаллах и зернах пахнолита наблюдаются простые двойники. Угол между перпендикуляром к плоскости двойнико-вания и  $N_g$  равен  $79^\circ$ ,  $N_m = 12^\circ$  и  $N_p = 82^\circ$ .

По оптическим свойствам пахнолит очень трудно отличим от томсенолита. Отличием является совершенная спайность томсенолита по двум направлениям, более высокий показатель преломления и двупреломления пахнолита, а также более высокое значение угла оптических осей этого минерала. С целью более точной диагностики и установления различий между томсенолитом и пахнолитом Е. И. Гончаровой на инфракрасном спектрографе  $UR = 10$  были записаны инфракрасные спектры этих минералов. Инфракрасный спектр томсенолита отличается большей сложностью. Кроме полос поглощения в области 560, 620 и  $3500 \text{ см}^{-1}$  наблюдаемых в спектрах обоих минералов, в спектре томсенолита наблюдаются полосы поглощения с максимумами 525 и  $3300 \text{ см}^{-1}$ .

В табл. 9 приведены межплоскостные расстояния пахнолита из метасоматитов Украинского кристаллического щита в сравнении с межплоскостными расстояниями пахнолита из Ивигута по данным В. И. Степанова и М. А. Соколовой (Минералы, 1963). Наиболее интенсивные линии на дебаеграмме изученного пахнолита (3,9, 2,79, 2,17, 1,974) совпадают с положением интенсивных линий на дебаеграмме эталонного пахнолита.

Вторичные изменения томсенолита наиболее часто выражены в замещении его кристаллов и агрегатов плотными розовыми, красными или белыми массами веберита.

**Веберит** — один из самых распространенных фторидов в некоторых типах метасоматических пород краевой части Украинского кристаллического щита. Он является одним из основных минералов, слагающих прожилки фторидов в апогранитах и метасоматитах кварц-альбит-микроклинового состава, а также сенитоподобных метасоматитах существенно микроклинового сос-

## Межплоскостные расстояния пахнолита

I		II		I		II	
I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
3 p	9,0			2	1,602	0,5	1,569
1	5,4			2	1,572	0,5	1,571
1	4,7			2	1,540	0,5	1,540
5	4,3					0,5	1,511
6	3,9	10	3,95	4	1,485	1	1,485
6	3,6			2	1,422	0,5	1,423
2	3,29	1	3,26	4	1,391	1	1,394
4	3,05	2	3,02	1	1,370		
2	2,93	1	2,92	1	1,349		
5	2,79	7	2,79	4	1,329		
1	2,60			3 p	1,320		
4	2,40	1	2,40	3	1,289		
2	2,33	0,5	2,34	1	1,272		
3	2,29	1	2,27	4	1,255		
8	2,17	5	2,16	1	1,241		
2	2,15			4	1,225		
2	2,11			4 ш	1,200		
1	2,05			1	1,170		
3	1,998			8	1,144		
10	1,974	9	1,971	4	1,128		
2	1,912	0,5	1,916	1	1,116		
3	1,857	1	1,857	1	1,103		
1	1,842			3	1,087		
4	1,750	1	1,754	2	1,055		
4	1,699	1	1,696	1	1,050		
2	1,674	0,5	1,679	7	1,034		
2 p	1,636	0,5	1,640	4	1,025		

I — пахнолит из метасоматитов Украины; условия съемки:  $F_e$  = излучение,  $D = 57,3$  мм,  $d = 0,5$  мм. Аналитик Л. И. Голуб; II — пахнолит из Ивигута по В. И. Степанову и М. Н. Соколовой (1963), ш — широкая линия; p — размазанная линия.

тава. Веберит редкий минерал из группы алюмофторидов. Для него характерны микрозернистые или мелкозернистые агрегаты, отсутствие кристаллов и весьма тесные срастания с другими алюмофторидами. Открыт этот минерал на месторождении Ивигут в Гренландии в 1938 г. (Bögvad, 1938). Позднее веберит установлен в месторождении алюмофторидов Пайкс Пик в Колорадо, где он первоначально был описан как магнийсодержащая форма криолита (Cross, Hillebrand, 1883; Pauly, 1954). В обоих месторождениях утановлено вторичное образование веберита за счет изменения криолита и некоторых других фторидов. В последние годы веберит установлен в составе карбонат-барит-флюоритовых жил совместно с другими алюмофторидами

в упоминавшемся выше проявлении редких минералов из группы алюмофторидов в округе Фремонт в Колорадо (Heinrich, Quon Shi, 1963). В пределах Советского Союза веберит только упоминается в апогранитах Казахстана (Д. А. Минеев, 1968). В пределах Украинского кристаллического щита веберит впервые кратко охарактеризован О. В. Зинченко (1968).

В метасоматитах Украины веберит развит в составе невыдержанных прожилков в апогранитах, а также в составе гнезд и линзовидных образований в кварцевых прожилках среди метасоматических пород различного состава. В пределах прожилков веберита характерны микрозернистые плотные агрегаты и землястые скопления розового и красного цвета. В составе зональных прожилков алюмофторидов с прозопитом вдоль их контактов веберит слагает их центральные части в тесной ассоциации с некоторыми другими минералами. В виде включений в веберите здесь наблюдаются корродированные кристаллы прозопита. Химический состав подобных микрозернистых агрегатов следующий:  $\text{SiO}_2$  — нет,  $\text{TiO}_2$  — нет,  $\text{Al}$  — 13,80,  $\text{Fe}$  — 0,10,  $\text{Mg}$  — 5,78,  $\text{Ca}$  — 10,84,  $\text{Na}$  — 10,17,  $\text{K}$  — 0,28,  $\text{F}$  — 48,00,  $\text{H}_2\text{O}^+$  — 6,28,  $\text{H}_2\text{O}^-$  — 0,20,  $\text{O}$  — 3,41, сумма 100,00% (аналитик А. А. Швакова). Расчет данного анализа на отдельные минералы свидетельствует о том, что проанализированный материал состоит на 50,97% из веберита, 33,44% прозопита, 9,75% флюорита и небольшого количества  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{F}$  и  $\text{H}_2\text{O}^+$ , которые свидетельствуют о примеси некоторых других фторидов, в настоящее время точно не определенных.

В составе кварцевых прожилков веберит образует линзы, гнезда и неправильной формы выделения, для которых также характерен красный или розовый цвет различных оттенков. Несколько реже наблюдаются белые или светло-желтоватые образования, основным компонентом которых служит веберит. Кроме того, плотные массы веберита почти во всех случаях окружают гнезда и кристаллы криолита вместе с образовавшимися по нему томсенолитом и пахнолитом. Среди крупных выделений криолита наблюдается тонкая сеть розовых прожилков мощностью от 0,1 до 1,5 мм, которые состоят главным образом из агрегатов веберита.

Под микроскопом веберит наблюдается в виде скоплений зерен неправильной формы, реже короткостолбчатых кристаллов и их агрегатов. Выделения веберита полупрозрачные, от бесцветных до розовых и светло-бурых. Для скоплений веберита характерны агрегаты из нескольких сросшихся кристаллов, образующих перистые розетки и радиальные образования из слабоудлиненных кристаллов. Размер отдельных зерен наиболее часто составляет  $0,015 \times 0,025$  мм. Значительно реже встречаются луч-

ше раскристаллизованные сростания веберита, состоящие из зерен и кристаллов размером до 0,3—0,5 мм. В зональном прожилке алюмофторидов в гнейсовидном апограните наиболее крупнозернистые агрегаты веберита приурочены к зоне контакта с жильным кварцем секущего апограниты прожилка. По направлению к осевой части прожилка фторидов зернистость веберита уменьшается и достигает обычной величины для этого минерала. Для веберита характерны полисинтетические двойники, весьма близко напоминающие двойники плагиоклаза. Показатели пре-

Таблица 10

Межплоскостные расстояния веберита из метасоматических пород УКЦ

I		II		I		II	
I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
2	6,8			8	1,546	5	1,542
2	6,6			7	1,519	4	1,515
4	5,9	5	5,89	5	1,477	0,5	1,475
1	5,6			5	1,444	1	1,443
2	5,3			3	1,416		
5	5,1	6	5,05	3	1,404		
1	4,3			2	1,394	0,5	1,395
2	3,9			6	1,340	1	1,339
1	3,7			2	1,306		
4	3,6	3	3,55	7	1,270	1	1,271
3	3,35			5	1,252	0,5	1,249
4	3,26			3	1,234	0,5	1,232
4	3,18			5	1,213	0,5	1,212
3	3,03	0,5	3,04	6	1,183	0,5	1,181
9	2,96	9	2,95	1	1,171		
8	2,89	9	2,89	6	1,163	0,5	1,164
4	2,55	0,5	2,54	8	1,152	3	1,149
6	2,37	4	2,37	4	1,133	0,5	1,129
1	2,33			7	1,122	1	1,120
7	2,31	5	2,30	4	1,112		
6	2,25	4	2,24	4	1,099	0,5	1,095
3	2,14			5	1,083		
3	2,05	0,5	2,05	3	1,071		
1	2,02			4	1,054		
8	1,970	3	1,967	6	1,046	0,5	1,045
6	1,946	3	1,943	5	1,031	0,5	1,030
4	1,826	1	1,826	5	1,027		
10	1,786	10	1,779	6	1,022	1	1,021
3	1,768			3	0,995		
6	1,705	1	1,699	7	0,983	2	0,982
5	1,671	1	1,665	8	0,981		
2	1,625					1	0,970

I — веберит из метасоматитов Украины, аналитик Р. Г. Сизова. Условия съемки: Fe = излучение, D = 57,3 мм, d = 0,5 мм; II — веберит из Ивигтута (Ferguson, 1949).



ломления веберита для монохроматического света с  $\lambda = 586$  нм равны:  $n_g = 1,350$ ,  $n_m = 1,348$ ,  $n_p = 1,345$ , двупреломление 0,005. Угол оптических осей положительный и составляет  $77^\circ$ , что на  $6^\circ$  ниже его величины для веберита из месторождения Ивигтут в Гренландии (Bögvad, 1938).

В табл. 10 приведены значения межплоскостных расстояний веберита из прожилка в апограните; для сравнения там же приведены межплоскостные расстояния веберита из Ивигтута по данным Р. В. Фергусона (Ferguson, 1949). Дебаеграмма изучаемого веберита отличается большой сложностью и большим числом линий, в то же время все наиболее интенсивные и характерные линии на дебаеграммах совпадают. Некоторые слабые линии на дебаеграмме исследованного веберита ( $4,3 \cdot 2 \cdot 01 \text{ \AA}$ ) связаны с присутствием в анализируемом материале примеси прозопита, от которой не удалось полностью избавиться.

Таблица 11

Химический состав веберита из метасоматических пород УКЩ

Компоненты	I	II	III
Al	13,10	11,27	11,92
Fe	0,09	—	—
Mq	10,63	12,30	10,80
Ca	2,48	—	—
r	0,05	0,05	—
S			
Na	17,21	19,90	20,87
K	0,39	0,45	—
F	53,05	55,81	56,41
H-O <sup>+</sup>	2,34	0,12	—
Сумма	99,34	100,00	100,00

I — веберит с примесью прозопита из метасоматических пород УКЩ (аналитик А. А. Швакова); II — то же за вычетом 12,77% прозопита; III — веберит из Пайкс Пик, Колорадо, за вычетом 16,13% ральстонита (Pauly, 1954).

Химический состав минерала приведен в табл. 11. В связи с тонкоагрегатным строением минерала и его тесными сростаниями с прозопитом, выделение веберита на анализ производилось центрифугированием фракции — 0,1 мм в растворе Клеричи с удельным весом 2,94 и 3,03 г/см<sup>3</sup>. Тем не менее не удалось пол-

ностью избавиться от сростков и вростков прозопита, с примесью которого связано присутствие в пробе 2,48% Са и 2,34%  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Для получения данных о составе чистого веберита, из состава пробы было произведено вычитание кальция и соответствующих ему по составу прозопита количеств Al, F и  $\text{H}_2\text{O}^+$ . По этим данным содержание прозопита в исходной пробе составляет 12,77%. Полученный в результате состав веберита близок к составу его из других месторождений. Необходимо отметить, что в месторождении Пайкс Пик в Колорадо веберит находится в столь тесных сростаниях с другими фторидами, что в составе проанализированного минерала установлена примесь 16,13% ральстонита (Pauly, 1954). Завышенное количество магния в веберите из метасоматитов Украины объясняется, вероятно, примесью селлаита или других магнийсодержащих фторидов. Присутствие калия в количестве 0,46% может быть объяснено изоморфным замещением эквивалентного количества натрия и примесью эльпасолита.

Веберит в метасоматических породах Украинского кристаллического щита является одним из наиболее поздних алюмофторидов, поскольку установлено замещение веберитом таких минералов, как криолит, прозопит, томсенолит и пахнолит.

**Ральстонит** в метасоматитах Украины установлен в тесной пространственной ассоциации с другими алюмофторидами. Этот минерал в изученном комплексе минералов пользуется незначительным развитием, выделяясь на последних этапах фторидного процесса.

Ральстонит, подобно описанным выше минералам из группы алюмофторидов, является довольно редким минералом, но встречается несколько чаще прозопита, веберита и пахнолита.

Ральстонит в метасоматических породах Украинского кристаллического щита установлен в пустотах выщелачивания в прожилках фторидов среди апогранитов. Здесь среди плотных масс веберита, томсенолита и пахнолита наблюдаются мелкие уплощенные пустотки размером до 2—10 мм, внутренняя поверхность которых покрыта друзами кристаллов томсенолита и пахнолита; размер их отдельных кристаллов составляет 0,1—0,6 мм. На поверхности кристаллов томсенолита и пахнолита наблюдаются мелкие октаэдрические кристаллы и неправильные сростания зерен ральстонита. Кристаллы этого минерала прозрачные или полупрозрачные, цвет последних снежно-белый. Поверхность кристаллов неровная, на ней наблюдаются следы растворения. Размер отдельных кристаллов ральстонита в пустотах составляет около 0,1 мм. Часто пустоты бывают выполнены снежно-белыми массами геарксутита, в которых ральстонит наблюдается в виде включений.

В составе зонального прожилка фторидов ральстонит установлен в тесных сростаниях с поздним флюоритом. Прожилок имеет зональное строение. Его краевые части состоят из мелкозернистых и микрозернистых масс веберита с включениями гнезд и отдельных зерен криолита, томсенолита и пахнолита. Центральная часть прожилка имеет фарфоровидный облик и окрашена в бледно-зеленый цвет. Микроскопическое изучение этих плотных микрозернистых масс зеленого цвета свидетельствует о том, что они состоят из плотных сростаний ральстонита и флюорита.

Кристаллы ральстонита из пустот выщелачивания в алюмофторидах имеют четкое зональное строение в связи со значительными колебаниями показателя преломления минерала по зонам. Центральные части зональных кристаллов, составляющие в поперечнике 0,01—0,03 мм, обычно имеют однородное строение или слабо зональны; средние и внешние зоны кристаллов толщиной 0,03—0,05 мм состоят из концентрических зон, толщина которых составляет наиболее часто 0,001—0,002 мм. Какая-либо закономерность в изменении показателя преломления по зонам ральстонита не установлена. В составе флюоритово-ральстонитовых сростаний для минерала характерны изометричные зерна размером около 0,006—0,01 мм. Для части зерен ральстонита устанавливается кубическая форма. Флюорит в подобных выделениях наблюдается в виде цемента, выполняющего пространство между изометричными зернами ральстонита. Структура подобных микрозернистых сростаний отчетливо проявляется при больших увеличениях микроскопа в проходящем свете благодаря разнице в показателях преломления минералов. Ральстонит в сростаниях с флюоритом полностью изотропен, в то время как его кристаллы из пустот обнаруживают слабую анизотропию.

Показатель преломления октаэдрических кристаллов ральстонита из пустот колеблется в пределах 1,410—1,430, составляя наиболее часто 1,420—1,428. Крайние отклонения показателя преломления для октаэдрических кристаллов ральстонита составляют от 1,400 до 1,432. По данным Г. Паули (Pauly, 1965) наиболее высокие значения показателей преломления характерны для октаэдрических кристаллов ральстонита, где они колеблются от 1,41 до 1,43. Показатель преломления ральстонита из тесных сростаний с флюоритом колеблется в пределах 1,382—1,417, наиболее часто составляя 1,396—1,408. Более низкие показатели преломления характерны для кубических и куб-октаэдрических кристаллов ральстонита (Минералы, 1963; Pauly, 1965).

В табл. 12 приведены межплоскостные расстояния двух образцов ральстонита из метасоматитов Украины и межплоскостные расстояния этого минерала из Казахстана. Все линии на дебаграммах изученного минерала соответствуют линиям на

## Межплоскостные расстояния ральстонита

I		II		III		I		II		III	
I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
3	12,6					5	1,506	3	1,512	8	1,514
8 ш	6,3	4	6,3			6	1,487	8	1,499	8	1,495
10 ш	5,8	10	5,6	10	5,71	3	1,423	3	1,438	3	1,431
		2	3,43			8	1,384	7	1,395	9	1,388
6	3,29	3	3,28	4	3,30	1	1,362	1	1,371	2	1,369
4	3,15	5	3,14	3	3,13	1	1,337	1	1,336		
10 ш	2,97	8	2,97	10	2,97	9	1,284	8	1,298	9	1,290
9 ш	2,86	9	2,85	10	2,86	2	1,247	1	1,260	2	1,258
1	2,76	1	2,73			4	1,236	6	1,248	5	1,241
4	2,48	4	2,51	4	2,48	1	1,217	1	1,227	1	1,219
5 ш	2,27	7	2,27	5	2,27					1	1,213
2	2,23	2	2,23	1	2,24	9	1,164	8	1,175	9	1,168
6	2,10	6	2,10	4	2,10			1	1,153		
7	2,02	6	2,02	8	2,02	3	1,140	7	1,144	1	1,138
5	1,929	1	1,931			5	1,133	6	1,116	7	1,108
9 ш	1,904	10	1,914	10	1,905	5	1,104				
2	1,849	1	1,870	1	1,848	2	1,095	2	1,096		
1	1,795	1	1,802			3	1,084			3	1,088
10	1,783	10	1,753	10	1,750	6	1,052	3	1,065	4	1,058
1	1,713	1	1,722			9	1,032	5	1,048	3	1,042
5	1,667	3	1,683	4	1,677			5	1,022		
2	1,642	3	1,648	2	1,647	5 p	1,008				
1	1,595					6 p	0,993	4	0,987		
5	1,560	5	1,572	6	1,567						
2	1,522	2	1,537			$a_0 = 9,88 \text{ \AA}$		$a_0 = 9,95 \text{ \AA}$			

Ральстонит из метасоматитов Украины: I — прозрачные кристаллы ральстонита из пустот в прожилке фторидов; II — плотные микрзернистые массы ральстонита среди продуктов изменения криолита. Условия съемки: Fe — излучение, D = 57,3 мм, d = 0,5 мм, аналитик Л. И. Голуб; III — ральстонит из Казахстана по В. И. Степанову и М. Н. Соколовой (1963); ш — широкая линия; p — размазанная линия.

дебаеграмме эталонного образца. Вычисленные по дебаеграммам параметры элементарной ячейки ральстонита составляют для образца из пустот выщелачивания в массах томсенолита и пахнолита  $9,88 \text{ \AA}$  и для микрзернистого фарфоровидного ральстонита из продуктов изменения криолита  $9,95 \text{ \AA}$ . По данным Г. Паули (Pauly, 1965), изменение оптических свойств и параметров элементарной ячейки ральстонита определяется содержанием в его составе натрия и магния, с увеличением содержания которых увеличиваются параметры ячейки минерала.

Все известные в настоящее время находки ральстонита приурочены к двум различным типам минерализации фтора. К первому типу относятся находки ральстонита в комплексе с другими

фторидами в месторождениях криолита, где большая часть алюмофторидов возникла за счет вторичного изменения криолита. К подобным месторождениям относятся классические месторождения Ивигтут в Гренландии, месторождения криолитовых пегматитов в округе Эль-Пасо в Колорадо, амазонитовые пегматиты с криолитом, расположенные в Ильменских горах на Урале. Проявления ральстонита в метасоматических породах Украинского кристаллического щита относятся к этому типу месторождений, поскольку ральстонит здесь образуется на поздних стадиях гидротермального процесса и является продуктом изменения криолита, пахнолита и других алюмофторидов.

Ко второму типу относятся проявления ральстонита в районах современной вулканической деятельности, где этот минерал кристаллизуется из продуктов выброса фумарол. Корки и друзы кристаллов ральстонита установлены на Камчатке в фумаролах Ключевского вулкана, а также на Везувии в Италии (В. И. Степанов, В. А. Молева, 1962, Минералы, 1963).

**Геарксутит** является довольно редким минералом фтора. Его месторождения связаны с процессами вторичного изменения флюоритовых, криолитовых месторождений, а также редкометалльных месторождений с широким развитием минералов фтора, причем геарксутит наблюдается обычно в зонах гипергенеза подобных месторождений. Геарксутит описан в криолитовых месторождениях Ильменских гор (В. И. Степанов, В. А. Молева, 1962), Ивигтут (Böggild, 1953), в флюоритовых и редкометалльных месторождениях Забайкалья и Казахстана (И. Ф. Григорьев, Е. И. Доломанова, 1951; А. Т. Соловьев, Е. П. Левандо, 1958, Ф. В. Чухров, 1960, и др.). В метасоматических породах Украины геарксутит установлен в комплексе с другими алюмофторидами (Е. П. Гуров и др., 1969), а также в пустотах выщелачивания пород в парагенезисе с сульфидами (Ю. М. Мельник, 1969).

Геарксутит в метасоматических породах находится в тесной пространственной ассоциации с другими алюмофторидами. Выделения этого минерала приурочены к пустотам выщелачивания в прожилках и гнездах, сложенных веберитом, прозопитом, криолитом и другими минералами. В составе прожилков, сложенных розовыми и красными массами веберита и томсенолита, геарксутит наблюдается в мелких пустотах, поверхность которых покрыта кристаллами томсенолита и пахнолита. Кроме геарксутита, в пустотах присутствует ральстонит в виде мелких октаэдрических кристаллов. В связи с тем, что геарксутит цементирует отдельные кристаллы ральстонита, устанавливается более позднее образование первого. Каолиноподобные массы геарксутита развиты в кварц-полевошпатовых метасоматитах, где они также выполняют гнезда и пустоты. В сплошных массах геарксутита видны зерна

кварца, а также розовые кристаллы и зерна прозопита. В сиенитоподобных метасоматических породах кварц-альбит-микроклиннового и существенно микроклинового состава геаркутит встречается в составе кварцевых прожилков с гнездами и линзами алюмофторидов, а также в прожилках, состоящих из агрегатов прозопита, веберита и красного микрозернистого флюорита. В этих образованиях геаркутит слагает маломощные корки на поверхности агрегатов прозопита и других фторидов. Тонкие прожилки геаркутита по трещинам проникают в жильный кварц и секут красные массы алюмофторидов.

Для геаркутита характерны снежно-белые каолиноподобные рыхлые землистые массы со слабым шелковистым блеском. Корки и прожилки геаркутита состоят из отдельных удлиненных кристаллов, которые образуют неправильные, радиально-лучистые и сноповидные агрегаты. Размер отдельных кристаллов от 0,002—0,004 до 0,013—0,020 мм, в некоторых случаях длина кристаллов достигает 0,030—0,050 мм. Призматический облик кристаллов минерала отчетливо проявляется на электронных микрофотографиях геаркутита при увеличениях 18000—30000.

Оптические свойства геаркутита: показатели преломления минерала в монохроматическом свете с  $\lambda = 589$  нм составляют  $N_g = 1,456$ ,  $N_m = 1,453$  (вычислено по величине  $N_g$ ,  $N_p$  и  $2 \nu$ ),  $N_p = 1,450$ , двупреломление 0,006. Величина двупреломления изученного геаркутита несколько ниже, чем для этого минерала с Джиды и Казахстана (А. Ф. Коржинский и др., 1960). В монохроматическом свете с длиной волны 486 нм показатели преломления геаркутита:  $N_g = 1,458$ ,  $N_m = 1,455$ ,  $N_p = 1,452$ . Угол оптических осей отрицательный и изменяется в пределах 60—70°. Наиболее часто его значения равны 62—64°. Угол погасания по отношению к удлинению минерала составляет 19—22°, близкие данные приводятся О. Беггильдом для геаркутита из Гренландии (Böggild, 1953).

В табл. 13 приведены значения межплоскостных расстояний геаркутита из метасоматитов Украины и, по данным Р. Б. Фергюсона (Ferguson, 1949), геаркутита из Ивигтута в Гренландии. Полное совпадение рентгенограмм доказывает идентичность минералов.

По существующим представлениям, геаркутит является гипергенным минералом, образующимся в нижних частях зоны окисления флюоритовых и редкометальных месторождений с флюоритовой минерализацией (А. П. Ермилова, 1963; Ф. В. Чухров, 1960, и др.). Развитие геаркутита за счет прозопита и некоторых других фторидов в условиях гипергенеза описано В. И. Степановым и В. А. Молевой (1962) в криолитовых пегматитах Урала. В метасоматитах Украины геаркутит также является гипергенным минералом, замещающим прозопит, флюо-

## Межплоскостные расстояния геарксутита

I		II		I		II	
I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
		1	6,69	4 ш	1,576		
2	5,07	2	5,23	2	1,553		
9	4,53	10	4,54	6	1,536	0,5	1,531
1	3,70	1	3,77	2	1,501		
7	3,50	3	3,52	6	1,482	2	1,488
8	3,34	7 д	3,33	7	1,453	3	1,457
9	3,15	8	3,14	6	1,432	2	1,435
5	2,71	1	2,71	5	1,391	1	1,393
5	2,63	1	2,63	8 ш	1,365	4	1,364
4	2,51			2	1,347		
3	2,44	0,5	2,46	4	1,324		
5	2,36	0,5	2,36	2	1,306	0,5 д	1,311
9	2,28	8	2,28	1	1,290		
3	2,24	1	2,24	6 ш	1,263	2	1,267
9	2,15	6	2,15	1	1,249		
6	2,11	1	2,11	7 ш	1,238	3	1,236
8	2,06	4	2,07	4	1,220	1	1,225
5 ш	2,00	0,5	2,01	7 ш	1,201	1	1,206
5	1,959	0,5	1,967	6 ш	1,184	1	1,184
10	1,926	8	1,924	2	1,154		
9	1,896	3	1,901	5 ш	1,134		
7	1,815	3	1,819	6	1,123	1	1,126
2	1,744	6	1,741	6 ш	1,098	2	1,100
8	1,730			6	1,080		
6	1,690	1	1,702	3	1,062		
7	1,664	3	1,670	6	1,033		
3	1,637			1	1,021		
1	1,605	0,5	1,611				
3 ш	1,589	1	1,593	3	1,014		

I — геарксутит из метасоматических пород Украины; условия съемки: Fe = излучение,  $D = 57,3$  мм,  $d = 0,5$  мм (аналитик Л. И. Голуб); II — геарксутит из Альтенбурга по В. И. Михееву (1957); ш — широкая линия; д — двойная линия.

рит и другие фториды при действии на них низкотемпературных растворов.

Комплекс алюмофторидов в метасоматических породах краевой части Украинского кристаллического щита образовался на средних и поздних этапах гидротермально-метасоматической деятельности. Алюмофториды встречаются в виде прожилков, секущих метасоматические породы, т. е. основные процессы образования метасоматических пород различного состава предшествовали кристаллизации фторидов. Флюорит является наиболее широко распространенным минералом фтора среди рассматри-

ваемого комплекса пород. Устанавливается его одновременная кристаллизация с многими породообразующими минералами метасоматитов — полевыми шпатами, слюдами грейзенизированных пород и др. Вместе с тем кристаллизация флюорита отмечается и на более поздних стадиях метасоматических и гидротермальных процессов. Температурный интервал образования флюорита составляет от  $400-350^{\circ}$  до  $200^{\circ}$  и ниже для наиболее поздних и низкотемпературных разностей.

В некоторых типах метасоматических пород фторидный процесс приводит к образованию комплекса алюмофторидов. Одной из особенностей состава пород, среди которых развиты прожилки и гнезда алюмофторидов, является бедность их кальцием, в результате чего фтор из гидротермальных растворов не мог быть полностью связан с кальцием с образованием флюорита. Содержание  $\text{CaO}$  в кварц-альбит-микроклиновой породе составляет 0,74%, в апогранитовых метасоматитах от 0,75 до 1,0%. В результате этого явления в породах с высоким содержанием щелочей и алюминия фтор связывается в составе таких минералов, как криолит, веберит, томсенолит и некоторые другие. Подобное явление наблюдается и в других районах развития апогранитовых метасоматитов, в которых проявился интенсивный галоидный процесс. Примером может служить Эрзинский массив апогранитов в Тувинской автономной области с развитием криолитовой и томсенолитовой минерализации (В. С. Кудрин, М. А. Кудрина, 1968).

Наиболее ранним минералом из группы алюмофторидов в метасоматических породах района является криолит. В составе гидротермальных кварцевых и кварц-полевошпатовых прожилков криолит кристаллизуется после кварца, поскольку в породах наблюдаются отчетливые признаки его развития по кварцу, сопровождающегося разъемлением и замещением последнего. Все остальные установленные в районе алюмофториды являются более поздними, поскольку они во многих случаях развиваются в качестве продуктов изменения криолита. Прозопит, являющийся довольно распространенным минералом среди алюмофторидов в метасоматитах района, часто наблюдается совместно с другими фторидами среди продуктов вторичного изменения криолита. Вместе с тем в составе многих прожилков и гнезд в метасоматитах устанавливается его кристаллизация из гидротермальных растворов на стенках трещин, в пустотах выщелачивания пород.

Томсенолит и пахнолит развиваются по периферии кристаллов и зернистых агрегатов криолита. Их кристаллы и мелкозернистые массы развиваются по трещинам отдельности криолита при процессах изменения последнего. Оба эти минерала постоянно находятся в тесной пространственной ассоциации и близки по



времени своего образования. Вместе с тем наблюдающееся в редких случаях нарастание кристаллов пахнолита на поверхности агрегатов и кристаллов томсенолита указывает на несколько более позднюю кристаллизацию пахнолита. Взаимоотношения между прозопитом и томсенолитом, а также пахнолитом нами нигде не наблюдались, однако предполагается более ранняя кристаллизация прозопита. Эльпасолит установлен только среди продуктов изменения прозопита, что доказывает его более позднее образование относительно прозопита.

Веберит, слагающий основную массу многих прожилков фторидов среди апогранитов и щелочных метасоматитов, является одним из наиболее поздних минералов фтора. В образцах и шлифах отчетливо видно замещение микрозернистыми массами веберита всех перечисленных выше минералов — криолита, прозопита, томсенолита и пахнолита. Иногда в скоплениях веберита наблюдаются зерна и кристаллы криолита, окруженные агрегатами томсенолита и пахнолита. Для прозопита и томсенолита довольно характерны включения их кристаллов и реликтов зерен в плотных массах веберита, причем агрегаты веберита несут отчетливые следы замещения этих минералов.

Ральстонит является еще более поздним минералом фтора в рассматриваемом комплексе. В зональном прожилке фторидов на поверхности плотных масс веберита с включениями томсенолита нарастают плотные агрегаты, состоящие из ральстонита и флюорита. Отдельные мелкие кристаллы и друзы кристаллов ральстонита нарастают на поверхности кристаллов томсенолита и пахнолита, выполняющих пустоты выщелачивания в прожилках фторидов.

Для многих месторождений криолита процессы развития по этому минералу целого комплекса более поздних фторидов весьма характерны. На месторождении Ивигтут в Гренландии весь разнообразный комплекс фторидов образовался при вторичном изменении криолита при воздействии на него более поздних гидротермальных растворов (Bögvad, 1938; Böggild, 1953, и др.). Аналогичное явление наблюдается в криолиговых пегматитах на Урале (В. И. Степанов, В. А. Молева, 1962), пегматитах района Пайкс Пик в округе Эль-Пасо в Колорадо (Cross, Hillebrand, 1883; Pauly, 1954, и др.) и других районах.

Геарксутит, образующий тонкие корочки на поверхности других фторидов и выполняющий небольшие пустоты выщелачивания среди фторидов, является наиболее поздним минералом из группы алюмофторидов, установленным в метасоматитах Украины. Вероятно, его образование происходит в гипергенных условиях, поскольку геарксутит характерный минерал зоны гипер-

генеза некоторых флюоритовых и редкометальных месторождений с флюоритовой минерализацией (Ф. В. Чухров, 1960; Л. П. Ермилова, 1963, и др.).

В метасоматических образованиях краевой части Украинского кристаллического щита в тесной ассоциации с фторидами находится аксессуарная редкометальная минерализация. Пространственная связь редкометальной минерализации и фтора связана с их совместным переносом в гидротермальных растворах. Большая роль фтора в переносе и кристаллизации минералов экспериментально доказана Б. П. Соболевым и другими исследователями (Б. П. Соболев, В. П. Пашутин, 1963, и др.). Ведущая роль фтора в формировании многих бериллиевых и др. месторождений описана А. А. Беусом (А. А. Беус, Б. П. Соболев, 1962), Л. Н. Овчинниковым (1968) и др.

Распространенным минералом в метасоматитах Украинского кристаллического щита является гентгельвин. Аксессуарный гентгельвин наблюдается в составе апогранитовых метасоматитов, сиенитоподобных метасоматических пород существенно микроклинового и кварц-альбит-микроклинового состава, в которых он представлен наиболее ранней генерацией. Гентгельвин более поздней генерации наблюдается в составе высокотемпературных гидротермально-метасоматических и гидротермальных жил кварц-амазонитового и существенно кварцевого состава. Гентгельвин из метасоматических пород детально изучен (С. И. Гурвич, Л. Б. Звбков, Л. С. Галепкий, 1965).

Гентгельвин в метасоматических породах представлен правильными октаэдрическими кристаллами с характерными треугольными сечениями. Минерал наблюдается как в виде одиночных идиоморфных кристаллов, так и в виде неправильных скоплений и агрегатов зернистого строения. Весьма характерно четкое зональное строение кристаллов гентгельвина, выраженное в чередовании прозрачных и полупрозрачных зон, а также зон различной окраски. Появление полупрозрачных зон в кристаллах гентгельвина связано с послойным отложением примесей других минералов в процессе роста гентгельвина. Часто устанавливается послойное отложение фиолетового флюорита в виде зон толщиной 0,002—0,005 мм, а также нарастание гентгельвина на ядра интенсивно окрашенного флюорита. Это явление также подтверждает большую роль фтора в кристаллизации минералов бериллия. Взаимоотношения аксессуарного гентгельвина с породообразующими минералами метасоматических пород — калиевым полевым шпатом, альбитом и кварцем — свидетельствует об их одновременной кристаллизации. В редких случаях устанавливается коррозия гентгельвина калиевым полевым шпатом (Е. П. Гуров, Е. Я. Марченко, 1970).

В пределах поля развития метасоматитов с акцессорной гентгельвиновой минерализацией наблюдаются кварцевые и кварц-полевошпатовые жилы с гентгельвином более поздней генерации. Взаимоотношение жил с вмещающими породами свидетельствует о близких условиях их образования. Более поздним процессом является образование прожилков алюмофторидов, секущих метасоматиты. Прожилки не выдержаны по простиранию, имеют неправильную, часто ветвящуюся форму. Вдоль контактов прожилков с вмещающими гентгельвинсодержащими метасоматитами установлено образование акцессорного фенакита.

Фенакит в зонах контактов прожилков фторидов с вмещающими метасоматитами наблюдается в виде плотных мелкозернистых масс, в которых в подчиненном количестве развит мелкозернистый красно-коричневый флюорит, образующий цемент между зернами фенакита. В некоторых образцах фенакит представлен уплощенными ромбоэдрическими кристаллами, размер которых достигает 3—50 мм. В составе мелкозернистых мономинеральных выделений фенакит образует изометричные полигональные зерна размером 0,3—0,5 мм. Вдоль контакта фенакитовых зон с фторидами расположены наиболее крупные и хорошо образованные кристаллы фенакита (рис. 6). Обычно эти уплощенные кристаллы ориентированы в плоскости контакта.

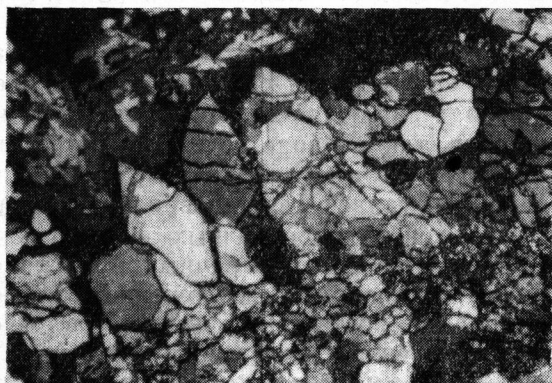


Рис. 6. Ромбоэдрические кристаллы и зернистые массы фенакита на контакте прожилка алюмофторидов с метасоматитами. С анализатором, увел. 30.

**Фенакит** — прозрачный бесцветный минерал. Иногда он содержит газожидкие или твердые микровключения, при значительном содержании которых он утрачивает прозрачность. Показатели преломления фенакита:  $n_e = 1,675$ ,  $n_o = 1,657$ , двупреломление 0,018. По данным Е. И. Кутуковой (1964), для фенакита характерны постоянные значения показателей

преломления, составляющие  $n_e = 1,670$ ,  $n_o = 1,654$ . Повышение показателей преломления фенакита из метасоматических пород Украины связано с некоторыми особенностями его состава.

Химический состав фенакита (аналитик А. А. Швакова):  $\text{SiO}_2$  — 55,86,  $\text{TiO}_2$  — нет,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — нет,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,28,  $\text{MnO}$  — нет,  $\text{BeO}$  — 43,30,  $\text{ZnO}$  — 0,05,  $\text{MgO}$  — 0,76,  $\text{CaO}$  — нет,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,22,  $\text{K}_2\text{O}$  — 0,24,  $\text{P}_2\text{O}_5$  — нет, сумма 100,71%. Повышенное содержание  $\text{SiO}_2$  в минерале вместе с низким содержанием  $\text{BeO}$  свидетельствуют о замещении части ионов  $\text{Be}^{2+}$  на  $\text{Si}^{4+}$ . Возможность такого замещения в связи с близкими значениями ионных радиусов бериллия и кремния описана А. А. Беусом (1964).

В табл. 14 приведена дебаеграмма изученного фенакита, а также дебаеграмма фенакита из Казахстана. Для фенакита из

Таблица 14

Межплоскостные расстояния фенакита из метасоматических пород краевой части Украинского щита

I		II		I		II	
I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
3	7,00			3	1,314		
7	6,50			1	1,285		
4	4,10			10	1,271	10	1,265
4	3,90	5	3,84	2	1,260		
10	3,70	9	3,62	8	1,221	8	1,216
4	3,50	5	3,40	6	1,201	8	1,197
10	3,15	10	3,09	6	1,189	7	1,185
3	2,92	2	2,92	1	1,167		
4	2,82	6	2,76	5	1,149	5	1,144
9	2,53	10	2,49	6	1,137	5	1,131
8	2,37	9	2,34	6	1,095	4	1,090
2	2,30	3	2,27	6	1,084	3	1,082
9	2,19	10	2,17	6	1,077	2	1,074
8	2,09	9	2,06	2	1,062		
3	1,988	4	1,970	3	1,026		
5	1,925			4	0,997		
		5	1,902	10	0,992		
3	1,837			5	0,984		
5	1,798	6	1,787				
5	1,737	7	1,723				
7	1,669	7	1,651				
2	1,531						
7	1,511	8	1,500				
2	1,472						
6	1,459						
		7	1,427				
5	1,401	3	1,392				
5	1,377	6	1,369				
3	1,347						

I — фенакит из метасоматитов Украины. Условия съемки:  $\text{Fe} =$  излучение,  $D = 57,3$  мм,  $d = 0,5$  мм, аналитик Р. Г. Сизова; II — фенакит из Казахстана по А. А. Беусу (1964).

метасоматитов Украины характерно увеличение всех межплоскостных расстояний по сравнению с эталонным образцом. Вычисленные по дебаеграмме параметры элементарной ячейки фенакита составляют  $a_0 = 12,53 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 8,34 \text{ \AA}$ . Параметры элементарной ячейки фенакита составляют по данным Х. Штрунца (1962):  $a_0 = 12,45 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 8,23 \text{ \AA}$ . Увеличение параметров элементарной ячейки изученного фенакита подтверждает, вероятно, замещение части ионов бериллия ионами кремния в кристаллической решетке этого минерала.

Прожилки алюмофторидов в метасоматических породах имеют гидротермально-метасоматический генезис. Они замещают минералы метасоматических пород, в том числе и гентгельвина. Растворение гентгельвина наблюдается вдоль контакта прожилков, которые срезают части зональных кристаллов гентгельвина. Кроме того, тонкие прожилки флюорита и некоторых других фторидов пересекают зерна, кристаллы и агрегаты зерен гентгельвина (рис. 7). Вероятно, растворение гентгельвина со-

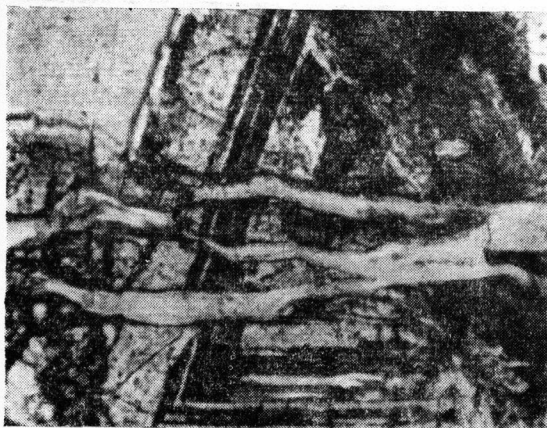


Рис. 7. Пересечение зонального кристалла гентгельвина ветвящимися прожилками флюорита и фторидов. Без анализатора, увел. 72.

провождается отложением бериллия в составе фенакита в зальбандах прожилков. Вместе с тем соотношение мощности зон фенакита и мощности прожилков фторидов свидетельствует о необходимости дополнительного привноса бериллия. В связи с тем, что бериллий в гидротермальных растворах переносится в виде фторсодержащих комплексов, фиксация фтора из растворов в алюмосиликатной среде в виде флюорита, криолита, веберита и некоторых других минералов приводит к кристаллизации фенакита в тесной пространственной связи с прожилками фторидов (Е. П. Гуков, Е. А. Марченко, 1970).

Ассоциация акцессорной бериллиевой и фторидной минерализации в метасоматических породах краевой части Украинского кристаллического щита подтверждает большую роль фтора в переносе, формировании и перераспределении бериллиевой минерализации.

Температурные условия образования фторидной минерализации в метасоматических породах выяснялись с помощью изучения газово-жидких включений в кварце, криолите и фенаките из прожилков в метасоматитах.

Наиболее ранними и высокотемпературными образованиями в метасоматитах являются секущие их кварцевые и кварц-полевошпатовые прожилки. Их нечеткие контакты с вмещающими породами, невыдержанная форма и некоторые другие свойства свидетельствуют об их близких условиях образования с вмещающими метасоматитами. В кварце из подобных прожилков наблюдаются многочисленные первичные, ранне-вторичные и вторичные микровключения. Первичные газово-жидкие включения имеют овальную или прямоугольную форму со сглаженными вершинами и ребрами. По сравнению с более поздними и низкотемпературными включениями они пользуются небольшим распространением. Газовая фаза в них занимает около половины объема вакуоли. Гомогенизация первичных включений в газовую фазу охватывает температурный интервал от 480 до 460° С. Вероятно, массовая декрипитация кварца в температурном интервале 510—490° С также связана с этими включениями. Многочисленные газово-жидкие включения преимущественно изометричной формы, в которых газовая фаза также занимает около половины объема, гомогенизируются при температурах от 445 до 410—400° С. Многочисленные вторичные включения в кварце располагаются в виде неправильных зон и полос, имеют преимущественно неправильную, часто остроугольную форму. Гомогенизация вторичных включений в жидкую фазу охватывает температурные интервалы 375—360° и 300—245° С. Эти данные позволяют оценить минимальную температуру образования кварцевых и кварц-амазонитовых прожилков в 480—460° С.

Криолит и другие алюмофториды, образующие как самостоятельные прожилки и гнезда, так и выделения в составе кварцевых прожилков, кристаллизуются позднее кварца, поскольку последний постоянно носит следы замещения и разъедания этими минералами. В криолите установлены первичные и вторичные газово-жидкие включения. Первичные включения, представленные одиночными вакуолями, несколько реже слагают ориентированные зоны из нескольких включений. Форма первичных включений прямоугольная с ориентировкой параллельно двум системам отдельности минерала, пересекающимся под прямым углом. Газовая фаза в этих включениях занимает от половины до одной трети их объема. Температура гомогенизации первичных включений в криолите из прожилков в апогранитах составляет от 438 до 400° С. В криолите из сиенитоподоб-

ных метасоматитов температура гомогенизации составляет для первичных включений от 400 до 372° С. Гомогенизация происходит в жидкую фазу.

Вторичные включения в криолите наблюдаются в виде беспорядочно ориентированных зон, часто ветвящихся и пересекающихся. Форма включений неправильная, наблюдаются удлиненные, овальные, остроугольные включения. Наиболее характерными температурными интервалами гомогенизации вторичных включений в криолите являются: 337—310° и 290—275° С. Образование вторичных включений связано с процессами вторичного изменения минерала при воздействии на него более низкотемпературных гидротермальных растворов.

Температуры гомогенизации включений в других минералах из группы алюмофторидов не изучались. Можно предположить, что температуры гомогенизации вторичных включений в криолите соответствуют минимальным температурам образования минералов, замещающих криолит. При этом верхний температурный интервал — 337—310° С не может соответствовать температурам образования томсенолита и пахнолита, поскольку по данным А. С. Поваренных (А. С. Поваренных, Г. О. Пилоян, 1969), эти минералы при температурах выше 300° С становятся неустойчивыми и теряют воду.

В тесной связи с кристаллизацией фторидов происходит образование фенакита. Фенакит содержит довольно многочисленные газово-жидкие включения. Первичные включения фенакита гомогенизируются в температурном интервале 405—360° С, что близко соответствует температурам гомогенизации первичных включений в криолите и подтверждает их одновременную кристаллизацию. Процессы вторичной переработки фенакита, которые привели к образованию вторичных газово-жидких включений неправильной формы, слагающих зоны и полосы в минерале, охватывают температурный интервал от 335 до 270° С. Как указано выше, подобные температуры характерны для вторичных включений в криолите.

Образование аксессуарной гентгельвиновой минерализации связано с высокотемпературной метасоматической переработкой пород. Образование кварцевых и кварц-амазонитовых прожилок с гентгельвином более поздней генерации происходило при температурах 480—460° С. Кристаллизация наиболее раннего из алюмофторидов — криолита — охватывает температурный интервал в различных типах метасоматитов от 438 до 372° С. Близкие температуры образования установлены для фенакита, кристаллизующегося в тесной ассоциации с криолитом и другими фторидами. Процессы вторичного изменения криолита и образования комплекса более поздних фторидов происходят при

более низких температурах, которые по данным изучения вторичных газовой-жидких включений в криолите могут быть оценены в 335—310 и 290—275° С. Близкие температуры гомогенизации — 335—270° С установлены для вторичных включений в фенаките из зальбандов прожилков алюмофторидов. Широко распространенная группа вторичных включений в кварце из прожилков имеет также близкие температуры гомогенизации, охватывающие интервал 295 — 270 — 245° С. Эти данные свидетельствуют о том, что гидротермальный процесс в температурном интервале 337 — 275 — 245° С имел в районе развития метасоматитов региональное значение. Наиболее низкотемпературные включения в кварце и криолите имеют температуры гомогенизации от 190—170° до 110° С.

#### *Глава 4*

### **МЕСТОРОЖДЕНИЯ И РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ФЛЮОРИТА В ЗОНАХ СОЧЛЕНЕНИЯ УКРАИНСКОГО ЩИТА С БОЛЕЕ МОЛОДЫМИ ТЕКТОНИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ**

В пределах Украины наиболее крупные месторождения флюорита приурочены к зонам сочленения щита с обрамляющими его тектоническими структурами. Подобные месторождения локализованы в пределах осадочных толщ, в составе которых значительную роль играют карбонатные породы, и тяготеют к зонам глубинных разломов. Наиболее крупными из них являются Покрово-Киреевское и Бахтынское месторождения.

#### **Бахтынское месторождение флюорита и проявления Подольской тектонической зоны**

Бахтынское месторождение флюорита находится в пределах Подольской тектонической зоны, представляющей зону сочленения Украинского кристаллического щита и Молдавской депрессии. Месторождение расположено в верховьях р. Жван — левого притока Днестра. Флюоритовое оруденение представлено серией линз и прослоев песчаников с флюоритовым цементом. В геологическом строении Бахтынского месторождения принимают участие породы докембрийского кристаллического фундамента, рифея, мела, а также третичные и четвертичные образования.

Породы кристаллического фундамента выходят на дневную поверхность в русле р. Жван в 2 км к юго-востоку от месторождения. Непосредственно на месторождении они залегают на глубине 120—140 м. Породы представлены розовыми и красными гранитами и гранито-мигматитами. Гнейсовидность их связана



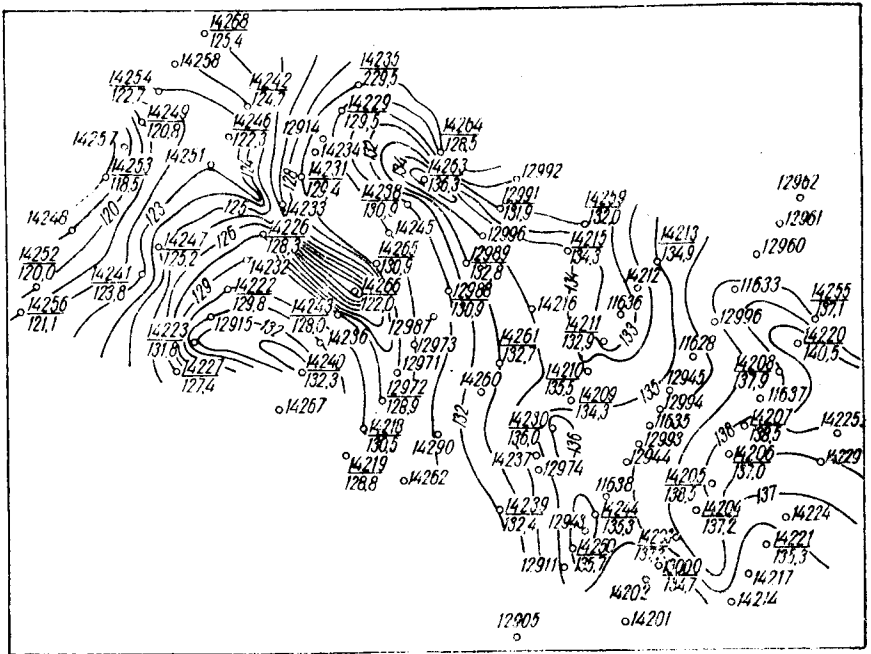


Рис. 8. Рельеф поверхности докембрийских пород в пределах Бахтынского месторождения.

с субпараллельной ориентировкой агрегатов биотита, к которым приурочены зерна и кристаллы гранита. Характерной особенностью некоторых гранито-мigmatитов является присутствие в них серпентина.

Породы кристаллического фундамента представляют собой нижний структурный ярус, имеющий сложное складчатое строение, осложненное блоковой тектоникой. Предполагается, что Бахтынское месторождение приурочено к узлу пересечения разломов северо-западного, северо-восточного и меридионального направления (В. А. Рябенко, 1965).

Гипсометрический план фундамента, построенный для выяснения строения поверхности кристаллических пород докембрия, по данным разведочного бурения, свидетельствует о ее сравнительно слабой расчлененности. На участке месторождения с запада на восток происходит общее повышение рельефа от 118 до 141 м. В отдельных пунктах отмечаются более резкие колебания поверхности, составляющие 8—9 м на расстоянии 50 м (рис. 8). На плане в северо-западном углу разведанного участка наблюдается пониженная ориентированная в северо-западном направлении зона, над которой на гипсометрическом плане поверхности ольчедаевских песчаников расположено по-

вышени рельефа, в то время как обычно поверхности вышележащих осадочных толщ повторяют очертания рельефа кристаллического фундамента. Возможно, что подобное несовпадение вызвано тектоническим характером пониженной зоны.

На поверхности докембрийского фундамента залегают осадочные образования, представленные ольчедаевскими и ломозовскими слоями волинской серии и ямпольскими слоями валдайской серии рифея. Эти отложения, слагающие на месторождении средний структурный ярус, залегают субгоризонтально с общим простираанием на северо-запад  $315\text{--}320^\circ$  и падением на юго-запад под углом около  $1^\circ$ .

Подолва ольчедаевских слоев на Бахтынском месторождении залегают на глубине около 130 м. По литологическому составу ольчедаевские отложения разделяются на три пачки. Нижняя пачка мощностью около 20 м представлена крупно- и грубозернистыми песчаниками полевошпатово-кварцевого состава. Зернистость пород уменьшается вверх по разрезу. Цемент пород базальный или прикосновения, состав цемента глинистый, глинисто-хлоритовый, гидрослюдистый и карбонатно-флюоритовый.

Средняя пачка ольчедаевских слоев представлена равномерно-среднезернистыми песчаниками. По составу и структурам песчаники близки к нижележащим, но флюоритовый цемент в них встречается несколько чаще.

Верхняя пачка представлена среднезернистыми хорошо отсортированными песчаниками. Цемент гидрослюдистый, карбонатный, флюоритовый. Содержание флюорита в некоторых разновидностях пород достигает 40%. Для пород верхней пачки характерны наиболее интенсивные вторичные изменения, выраженные в замещении первичного цемента пород флюоритом, кальцитом и диккитом, а также в серицитизации, диккитизации и хлоритизации полевых шпатов.

Поверхность ольчедаевских песчаников более пологая, чем поверхность докембрийских кристаллических пород. Повторяя очертания рельефа фундамента, она его несколько сглаживает (рис. 9).

Выше по разрезу залегают ломозовские слои волинской серии. В составе ломозовских слоев преобладают слоистые аргиллиты, слюдистые сланцевые алевролиты и глинистые сланцы с маломощными прослоями мелкозернистых песчаников. Общая мощность ломозовских слоев составляет 11—14 м. Поверхность этих отложений в общих чертах повторяет форму поверхности ольчедаевских песчаников, но имеет еще более плавные очертания.

Ямпольские слои валдайской серии завершают разрез рифея в районе Бахтынского месторождения. Они сложены преимущественно среднезернистыми аркозовыми песчаниками с прослоями грубозернистых песчаников и гравелитов. Породы имеют



рованных согласно со слоистостью песчаников. Длина линз флюоритизированных песчаников колеблется от 30 до 300 м при содержании флюорита от 1—2 до 40%. Внутри линз и прослоев отмечается также неравномерное содержание флюорита. Например, в скв. № 14209 содержание флюорита на мощности 3,7 м колеблется: интервал 81,7—82,0 — нет; 82,0—82,3 — 19%; 82,3—82,7 — 11%; 82,7—83,2 — 14%; 83,2—84,2 — нет; 84,2—85,2 — 2,6%; 85,2—85,6 — 31%; 85,6—85,9 — 1,5%. Общая мощность интенсивно флюоритизированных песчаников достигает 8 м. Средняя мощность рудного горизонта с содержанием флюорита более 10% составляет 1,4 м.

Флюоритизация нижней части разреза толщи ольчедаевских песчаников проявлена слабо, и оруденелые песчаники с содержанием флюорита более 10% встречаются редко. Здесь минерализация приурочена в основном к более рыхлым разностям пород. Характерно, что в этой части разреза флюоритовая минерализация локализуется обычно под прослоями алевролитов и глинистых сланцев.

В пределах Бахтынского месторождения флюоритизированные песчаники окружены ореолами карбонатизации и диккитизации. Подобно флюориту, диккит и кальцит развиваются по цементу песчаников. Карбонатизация и диккитизация пород отмечается по всему разрезу вокруг флюоритизированных участков. Во всех случаях флюорит замещает первичный цемент песчаников, в результате чего его количество в породах ограничивается содержанием цемента в песчаниках. В связи с этим явлением более перспективными являются песчаники с базальным цементом.

Для более наглядного представления о содержании флюорита по площади Бахтынского месторождения была составлена схема распределения оруденения для верхнего рудного пласта. С этой целью был сделан пересчет на мощность пласта чистого  $\text{CaF}_2$  по мощности оруденелых пород и содержанию в них флюорита. Полученные данные нанесены на план в виде линий изомощностей флюоритового пласта (рис. 10). Четко выделяются два участка с наиболее высоким содержанием флюорита в северо-западной и юго-восточной частях площади. Мощность оруденелых пород здесь в пересчете на 100% флюорита составляет 0,4 м и более. Еще один небольшой участок расположен в крайней северо-восточной части месторождения. Как показывает сопоставление полученного плана с планом гипсометрической поверхности ольчедаевских слоев, наиболее высокие концентрации флюорита расположены под положительными формами рельефа поверхности песчаников, т. е. совпадают с апикальными их участками под кровлей ломозовских сланцев. Еще более отчетливо это яв-

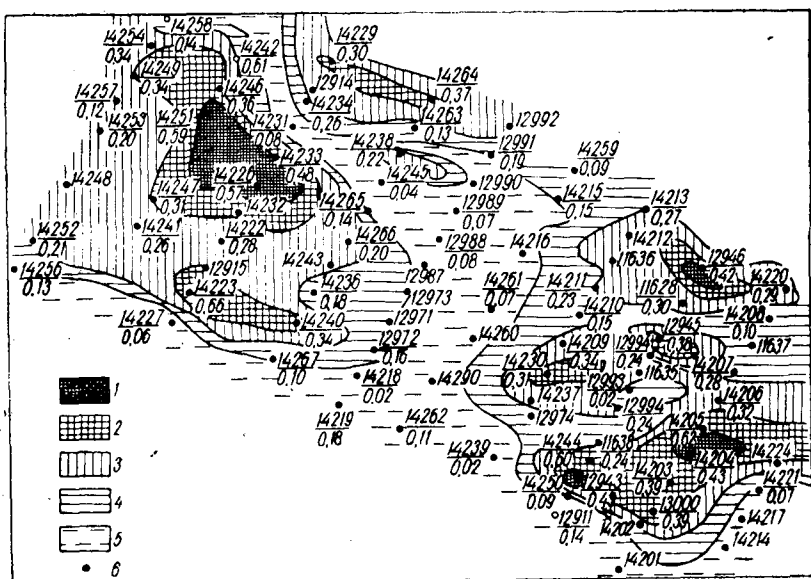


Рис. 10. Распределение флюоритового оруденения в северной части Бахтынского месторождения. Изолинии показывают мощность рудного тела в пересчете на 100% флюорита.

ление проявляется на разрезах по линиям скважин в восточной и западной частях месторождений (рис. 11, 12). Наиболее мощные линзы с высокими концентрациями флюорита располагаются в «ловушках» под кровлей сланцев. Вероятно, концентрация флюорита в зависимости от форм поверхности различных литологических толщ на месторождении связана с динамикой движения гидротермальных растворов и отложения минерала в пределах благоприятных участков, представленных литологическими и тектоническими «ловушками» (Е. П. Гурова, 1968).

Месторождения флюорита, подобные Бахтынскому, со сходными чертами геологии, текстур и структур руд, весьма редки, и наиболее близким аналогом рассматриваемого месторождения являются месторождения полиметаллов и флюорита в Шведской Лапландии.

В восточной части краевой зоны Каледонид в Швеции расположен ряд флюоритовых и свинцово-цинковых месторождений. Геолого-тектоническая обстановка в пределах этого региона близка к обстановке в Подольской тектонической зоне. Здесь на пенепленизированной поверхности кристаллических пород докембрия залегает толща песчаников, перекрытая нижнекембрийскими сланцами. Тектоническое строение района усложнено се-

рией нарушений типа надвигов. Оруденение приурочено к докембрийской толще песчаников. Оно представлено полиметаллами и находящимися в парагенезисе с ними флюоритом, баритом, кальцитом и серицитом (Е. Грип, 1964). Минералы рассеяны в песчаниках, а также образуют пойкилобласти округлой формы до 1 см в диаметре. В наиболее богатых участках соседние пойкилобласти сливаются, образуя почти сплошную массу. Флюорит, кальцит и барит образуют еще более крупные пойкилобласти, достигающие в диаметре до 10 см и более. В слабо оруденелых песчаниках флюорит и рудные минералы замещают цемент пород; при более интенсивном процессе происходит замещение кластических зерен микроклина, реже кварца.

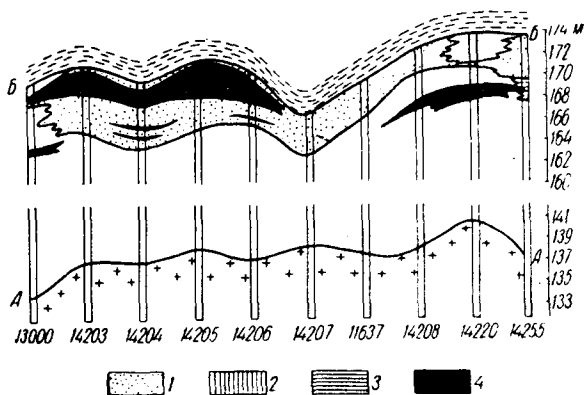


Рис. 11. Разрез по линии скважин 13000 — 14255 через рудное тело флюорита северной части Бахтынского месторождения.

Рудная минерализация на месторождениях Шведской Лапландии наблюдается в верхних горизонтах толщи песчаников

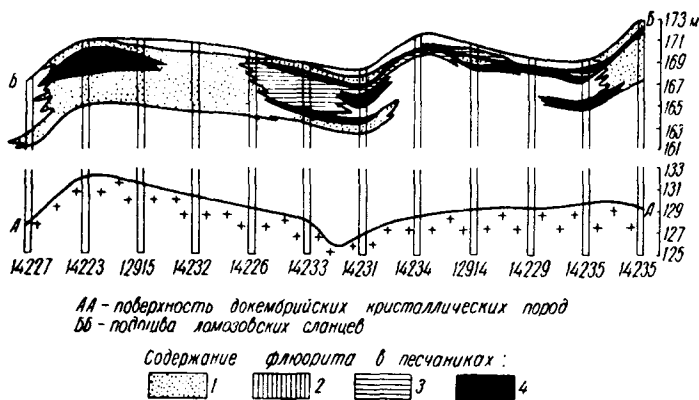


Рис. 12. Разрез по линии скважин 14227—14235 через рудное тело флюорита северной части Бахтынского месторождения.

Рудная минерализация на месторождениях Шведской Лапландии наблюдается в верхних горизонтах толщи песчаников

непосредственно под кровлей сланцевой толщи, причем оруденение не переходит в толщу сланцев. Подобная близость геологического строения месторождений Шведской Лапландии с Бахтынским, одинаковый тип минерализации и другие черты сходства свидетельствуют о близости их генезиса.

Минералы Бахтынского месторождения по генетическому признаку естественно разделяются на две группы: первичные минералы песчаников, слагающие их кластические зерна, и минералы, сформированные в процессе рудообразования и замещившие цемент исходных пород. Последние представлены флюоритом, диккитом, кальцитом и сульфидами — пиритом, сфалеритом и галенитом.

Флюорит — главный полезный компонент руд Бахтынского месторождения. Его содержание в оруденелых песчаниках колеблется от нескольких процентов до 40 и даже 50%. Преобладающей формой развития флюорита в пределах Бахтынского месторождения и всей Подольской тектонической зоны является образование им цемента песчаников. В то же время флюоритовый цемент является довольно редким явлением. Впервые песчаники с флюоритовым цементом описаны из валунов в ледниковых отложениях Прибалтики, в связи с чем условия образования этих пород не были установлены (Mügge, 1908). Подробное описание песчаников с флюоритовым цементом сделано П. Квенселом для месторождения Киркбергет в Шведской Лапландии. Здесь флюорит полностью или частично выполняет цемент песчаников. Он слагает крупные овоидные кристаллы, наполненные кластическими зернами, причем для флюорита характерна зональная фиолетовая окраска с более интенсивной окраской внешних зон (Quensel, 1961).

На Украине песчаники с флюоритовым цементом описаны Б. С. Пановым в зоне сочленения Донбасса и Приазовья. Здесь в скважине на глубине 280 м в толще девонских пород встречен прослой полимиктовых песчаников с флюоритовым цементом. Флюорит замещает глинисто-серицитовый цемент песчаников и корродирует кластические зерна полевых шпатов и кварца. Оруденелые песчаники залегают на поверхности кристаллических пород фундамента и перекрыты пачкой глинистых сланцев, игравших, вероятно, роль экрана (Б. С. Панов, 1963).

В пределах Бахтынского месторождения флюорит образует кристаллы сложного строения размером от нескольких до 15—16 мм. При этом флюорит слагает цемент пород, а кластические зерна песчаников находятся в нем в виде включений. Такие кристаллы флюорита можно отнести к пойкилитовым образованиям в понимании Д. П. Григорьева (1965). Макроскопически наблюдается весьма характерная пятнистая текстура флюорити-

зированных пород, обусловленная концентрической зональностью распределения окраски во флюоритовых кристаллах. Наиболее распространен следующий тип зональности: внутренняя часть пойкилитовых кристаллов представлена округлой или овальной зоной бесцветного флюорита, причем диаметр зоны составляет обычно 5—7 мм. За ней следует кольцевая зона наиболее интенсивно окрашенного фиолетового флюорита шириной 2—4 мм, причем средние части окрашены наиболее интенсивно. Внешняя зона представлена бесцветным или бледно-зеленоватым флюоритом. Нередко внешняя бесцветная зона отсутствует, и соседние зоны отдельных пойкилитов смыкаются.

Микроскопическое исследование пойкилитов флюорита показывает, что они представляют собой зонально окрашенные кубические кристаллы. Фиолетовая окраска распределяется тончайшими слоями или зонами вдоль граней куба. Каждое овоидное выделение сложено одним кристаллом сложного строения, внутри которого наблюдаются мелкие различно ориентированные блоки. Блочное строение слабо заметно вдоль граней, но отчетливо проявляется на ребрах кристаллов. На ребрах окрашивание флюорита начинается ближе к центру кристаллов, чем окрашивание граней, и заканчивается раньше, чем окрашивание средних частей граней. В результате этого явления общая форма окрашенного участка приобретает вид кольца, а весь пойкилитовый кристалл имеет форму овоида (А. А. Вальтер, Е. П. Гурова, 1966).

Таблица 15

Характеристика	$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$	StO	$\chi, 10^{-6}$ ед. CGSE	Показатель преломле- ния	Микро- твердость кг/мм <sup>2</sup>
Валовая проба флюорита	0,030	0,030	—0,30	—	
Бесцветный флюорит	0,030	0,030	—0,37	1,4335	171
Фиолетовый флюорит	0,038	0,028	—0,17	1,4335	159
Бледно-зеленый флюорит	0,060	0,030	—0,17	1,4336	не опр.

Химические анализы выполнены В. И. Клименчуком и Г. А. Кальян.

Были изучены состав и некоторые свойства различно окрашенных разностей флюорита Бахтынского месторождения. Разделение флюорита по цветам было произведено под бинокулярной лупой с выделением фиолетового, бледно-зеленого и бесцветного флюорита. Именно эти три разновидности отвечают трем главным зонам овоидов. В табл. 15 приведены данные по содержанию редких земель, стронция в разноокрашенных разностях флюорита, а также величина их магнитной восприимчивости, показатель преломления и микротвердость.



В связи с тем, что охарактеризованные в таблице разности флюорита соответствуют различным зонам пойкилитовых кристаллов, можно сделать вывод о том, что содержание редких земель повышается от центральных частей пойкилитовых образований к их периферии и достигает максимума в их внешних зонах. Увеличение содержания суммы редких земель вызывает повышение магнитной восприимчивости минерала, а также некоторое повышение показателя преломления.

В пределах Подольской тектонической зоны известны единичные находки флюорита в виде маломощных прожилков в осадочных породах вольтинской и валдайской серий рифея, а в районе Бахтынского месторождения флюорит обнаружен в трещинах кристаллических пород фундамента. Фиолетовый флюорит выполняет тонкие трещины мощностью до 2—3 мм, образуя плотные мелкозернистые массы. Иногда в осевой части прожилков наблюдаются несовершенные кубические кристаллы или их агрегаты. Кроме того, зеленый флюорит установлен в составе кальцитового прожилка, в котором он образует тесные сращения с кальцитом.

**Диккит** является характерным минералом новообразований во флюоритизированных песчаниках. Интенсивная диккитизация пород служит индикатором флюоритового оруденения на Бахтынском месторождении (А. А. Вальтер, Е. П. Гурова, 1968).

Диккит распространен непосредственно в зонах флюоритизации, выше их вплоть до подошвы сланцев лозовских слоев и особенно ниже прослоев и линз флюоритизированных песчаников на общей мощности 5—10 м. Содержание диккита во флюоритизированных песчаниках составляет 2—3%, увеличиваясь до 4—8% в подрудных слоях песчаников. Детальное изучение этого минерала выполнено в связи с тем, что точное установление его принадлежности к диккиту может служить еще одним доказательством гидротермального происхождения Бахтынского месторождения, поскольку диккит, по данным Н. И. Наковника (1963) и Б. Стрингхэма (Stringham, 1952) или его хорошо раскристаллизованная разновидность, по данным Н. В. Логвиненко и В. А. Франк-Каменецкого (1962), является типичным низкотемпературным минералом гидротермального генезиса.

Диккит образует снежно-белые скопления, обладающие в массе шелковистым блеском. В шлифах и иммерсионных препаратах при осторожном их приготовлении наблюдаются характерные кристаллы со спайностью, перпендикулярной удлинению. Эти кристаллы и агрегаты легко распадаются на отдельные шестиугольные базальные пластинки. Подобные пластинки гексагонального габитуса обнаруживаются и при электронно-микроскопическом изучении минерала. Размеры кристаллов диккита:

длина — 10—60  $\mu$ , поперечник таблитчатых кристаллов 10—50  $\mu$  при среднем отношении длины к ширине 6 : 5. Среднее расстояние между трещинами спайности составляет около 2  $\mu$ .

Оптическая ориентировка диккита: ось Ng минерала располагается в плоскости (001) нормально грани, т. е. Ng || b. Угол Nr : | (001) колеблется в пределах 5—15°, наиболее часто — 5—7°. Угол Nm : (001) составляет 18—22°. Небольшие колебания углов погасания связаны со слабым искривлением кристаллов, а также ошибками измерения. Угол оптических осей диккита составляет 56°.

Показатели преломления диккита для монохроматического света с  $\lambda = 589$  нм равны  $N_{\sigma} = 1,5695$ ,  $N_m = 1,5653$ ,  $N_p = 1,5627$ , двупреломление 0,0068 (точность определения  $\pm 0,0003$  —  $\pm 0,0005$ ). Показатели преломления для монохроматического света с  $\lambda = 551$  нм равны:  $N_g = 1,568$ ,  $N_m = 1,564$ ,  $N_p = 1,561$ , двупреломление 0,007. Для монохроматического света с  $\lambda = 486$  нм получены следующие значения:  $N_g = 1,571$ ,  $N_m = 1,567$ ,  $N_p = 1,565$ , двупреломление 0,006 (А. А. Вальтер, Е. П. Гурова, 1968). Полученные значения показателей преломления вкладываются в пределы, приводимые для диккита Р. Е. Гримом (1959), но несколько выше значений, приводимых Н. В. Логвиненко и В. А. Франк-Каменецким (1962).

Дифференциальная термическая кривая минерала, снятая А. В. Ереминой, имеет характерный для диккита эндотермический эффект при 665°С и экзотермический эффект при 950°С. Установлено (П. И. Лебедев, 1953; Р. Е. Грим, 1959, и др.), что природа первого эффекта связана с дегидратацией и разрушением кристаллической решетки, второго — с образованием новых кристаллических фаз. Потеря веса при прокаливании 13,4%.

Межплоскостные расстояния диккита (А. А. Вальтер, Е. П. Гурова, 1968) в сравнении с данными других авторов по этому минералу (Г. А. Ковалев, 1947; Н. В. Логвиненко, В. А. Франк-

Таблица 16

Maneckí, 1964		Farmer a. Russel, 1964		Диккит Бахтынского месторождения	
Волновое число, $с.м^{-1}$	Интенсивность поглощения	Волновое число, $с.м^{-1}$	Интенсивность поглощения	Волновое число, $с.м^{-1}$	Интенсивность поглощения
3702	0,83	3704	0,85	3715	0,84
3645	0,97	3654	0,94	3667	0,97
3618	1,0	3622	1,0	3640	1,0

Примечание. Интенсивность поглощения при 3750  $с.м^{-1}$  принята за 0 и максимальное поглощение в данной области за 1.

Каменецкий, 1962) не оставляет сомнения в принадлежности исследуемого минерала к диккиту. Исходя из известных параметров элементарной ячейки диккита (Б. Б. Звягин, 1964), были проиндцированы наиболее интенсивные линии на дебаграмме исследуемого минерала и по ним вычислены значения:

$$\begin{aligned}c \cdot \sin \beta &= 14,28 \text{ \AA} \text{ по } (004), \\ \sigma &= 8,97 \text{ \AA} \text{ по } (060), \\ a \cdot \sin \beta &= 5,04 \text{ \AA} \text{ по } (200),\end{aligned}$$

которые близко соответствуют параметрам диккитовой фазы алушита (Н. В. Логвиненко, В. А. Франк-Каменецкий, 1962).

Для получения дополнительных данных и уточнения диагностики минерала был получен инфракрасный спектр поглощения диккита из ольчедаевских песчаников. Инфракрасный спектр записан А. И. Болдыревым на двухлучевом спектрофотометре UR = 10  $\omega$ , кроме того, для сопоставления были записаны спектры поглощения каолинита и галлуазита. В спектре всех этих трех исследованных минералов в области 3600—3750  $\text{cm}^{-1}$  где наблюдается поглощение за счет O—H-связей (В. Стубичан, Р. Рой, 1964) в соотношении максимумов поглощения видны характерные различия, имеющие диагностическое значение (Lyop, Tuddenham, 1960). Положение полос поглощения и соотношение их интенсивностей у исследуемого диккита отвечает данным для неориентированных образцов диккита и существенно отличается от данных для каолинита и накрита (Newnham, 1961; Maneckı, 1964). Соотношение максимумов для ориентированных образцов существенно изменяется.

Небольшой сдвиг максимумов поглощения может быть объяснен индивидуальными особенностями настройки приборов (табл. 16).

По данным П. Е. Ньюхема (Newnham, 1961) максимум поглощения при 3700  $\text{cm}^{-1}$  возникает за счет колебаний O—H-связей внутри гидроксильных групп, а два более длинноволновых максимума — за счет колебания (O—H)—O-связей, осуществляющих сцепление двух каолинитовых слоев в диккитовом пакете. Таким образом, по данным оптического, рентгенометрического, термического изучения и данным инфракрасной спектроскопии исследованный минерал однозначно определен как диккит.

Совместно находящиеся диккит и каолинит без ссылок на метод определения упоминались в могилевских песчаниках в связи с эпигенетическими изменениями этих пород (А. В. Копелиович, 1964).

Изучение состава измененных песчаников волынской и валдайской серий в пределах Подольской тектонической зоны по-

казывает, что интенсивное развитие каолиноподобного минерала, всегда оказывающегося диккитом, приурочено к флюоритизированным песчаникам. Более того, установление этой закономерности позволяет использовать ее как критерий при поисках флюоритовых руд в районе и позволило установить новое флюоритовое проявление в районе с. Жеребиловки по интенсивному развитию диккита в песчаниках.

**Кальцит** в цементе песчаников Бахтынского месторождения образует крупные пойкилитовые кристаллы, достигающие 5—7 см в диаметре. Содержание кальцита во флюоритизированных песчаниках составляет в среднем 3%, увеличиваясь в надрудных и подрудных слоях до 5—10%, и в некоторых образцах до 20%. По масштабам развития кальцит распространен шире других минеральных новообразований.

Для флюорита и кальцита в цементе песчаников характерен резкий контакт по плоскости спайности: плоскость (111) флюорита контактирует с плоскостью (1011) кальцита. По данным экспериментальных работ (Ames, 1961; Glover a. Sippel, 1962), такая взаимная ориентировка кристаллов этих минералов возникает при замещении кальцита флюоритом, поскольку при этом положение ионов кальция в структуре остается почти неизменным, а замещение происходит за счет встречной диффузии анионов.

В шлифах флюоритизированных песчаников наблюдаются прямые признаки замещения кальцита флюоритом. Тонкие прожилки кальцита в трещинах кластических зерен минералов оказываются почти полностью замещенными флюоритом.

Показатели преломления кальцита:  $N_0 = 1,6585 \pm 0,0003$ ,  $N_e = 1,487$ , двупреломление 0,181. Эти показатели преломления кальцита позволяют относить его к чистому  $\text{CaCO}_3$  (В. С. Трегер, 1958). Необходимо отметить, что для эпигенетических образований Приднестровья характерен кальцит с содержанием до 17% молекулярных родохрозита (А. В. Копелиович, 1962).

Кальцит из цемента песчаников Бахтынского месторождения обладает слабыми термолюминесцентными свойствами. Наиболее интенсивный максимум на кривой термолюминесценции наблюдается при температуре 270° С. Кроме того, наблюдаются более слабые максимумы при температурах 294 и 428° С. Близкое положение пиков термолюминесценции установлено для кальцита Петрово-Гнутовской жилы в Приазовье.

К минеральным новообразованиям в цементе песчаников относятся сульфиды, представленные пиритом, сфалеритом, галенитом и халькопиритом.

**Пирит** постоянно наблюдается в зоне контакта ольчедаевских песчаников с ломозовскими сланцами. В цементе песчаников для него характерны пойкилитовые кристаллы, аналогичные

пойкилитам флюорита. В нижних частях разреза ломозовских сланцев пирит образует кубические кристаллы размером 1,5—2 мм. Пирит часто наблюдается в сростках со сфалеритом, халькопиритом и галенитом, при этом он часто образует сростки и включения в этих минералах. Довольно широко распространены крупные стяжения пирита размером до 5 см со своеобразной структурой, возникшей при замещении этим минералом цемента песчаников. По периферии этих стяжений наблюдается зона бурых гидроокислов, имеющая аналогичную структуру.

**Сфалерит** развит в цементе ольчедаевских песчаников в виде спорадической вкрапленности и цемента, выполняющего промежутки между кластическими зёрнами пород. Мощность минерализованных зон редко достигает 20 см. Цвет сфалерита темно-коричневый. Эффекты анизотропии отсутствуют. Характерны внутренние рефлексы желтовато-оранжевого цвета. Показатели преломления сфалерита (замеры выполнены А. А. Вальтером в твердых сплавах) составляют:  $N = 2,40—2,38$  для сфалерита из цемента песчаников и  $2,38—2,36$  для сфалерита из фосфоритовых конкреций.

Содержание железа в сфалерите составляет 1,61% или 2,9% молекулярных FeS. Содержание марганца составляет 0,24%. Сфалерит из фосфоритовых конкреций Подольи содержит в своем составе только 0,15% железа и следы марганца.

**Галенит** и **халькопирит** находятся в тесной ассоциации со сфалеритом. Они обнаружены только в полированных шлифах. Оба эти минерала в виде тончайших прожилков секут скопления сфалерита.

Наиболее ранним процессом изменения пород Бахтынского месторождения было образование регенерационных кайм на поверхности кластических зерен кварца. Это явление предшествовало флюоритизации песчаников и имеет широкое распространение в исследуемом районе (А. В. Копелиович, 1962).

Гидрослюда гидромусковитового типа наблюдается в цементе диккитизированных песчаников в виде единичных чешуек диаметром до нескольких десятых долей миллиметра. Иногда гидромусковит слагает цемент песчаников, подстилающих флюоритизированные и диккитизированные породы. Образование гидромусковита предшествовало образованию диккита, и редкие чешуйки гидромусковита в диккитизированных песчаниках являются реликтовыми образованиями.

Образование диккита и кальцита непосредственно предшествовало кристаллизации флюорита на месторождении. Выше при описании кальцита были приведены данные о его более ранней кристаллизации и замещении флюоритом. Диккит и флюорит также пространственно тесно связаны. В зонах интенсивной флюоритизации и в промежутках между выделениями флюорита

диккит наблюдается повсеместно, а в пределах флюоритовых овоидов диккит замещает кластические зерна полевых шпатов. То, что диккитизация непосредственно предшествовала флюоритизации пород, устанавливается по сохранившимся в участках с диккитовым цементом регенерационным каемкам вокруг кластических зерен кварца, которые на участках с флюоритовым цементом лишены их или имеют разъеденные зазубренные очертания.

Наиболее поздний процесс в пределах Бахтынского месторождения — кристаллизация сульфидов, самыми поздними из которых являются галенит и халькопирит. Установленные взаимоотношения между минералами позволяют установить такую последовательность минералообразования на Бахтынском месторождении: гидромусковит — кальцит — диккит — флюорит — пирит — сфалерит — халькопирит — галенит.

Близкая последовательность образования минералов установлена на полиметаллических и флюоритовых месторождениях Шведской Лапландии. Здесь порядок кристаллизации минералов следующий: барит — флюорит — кальцит — пирит — сфалерит — галенит (Е. Грип, 1964). За исключением кальцита, выделявшегося здесь позднее флюорита, минералы на этих месторождениях выделялись в таком же порядке, как и на Бахтынском месторождении.

Вопрос о происхождении флюорита в пределах Подольской тектонической зоны до последнего времени оставался нерешенным. Для выяснения температурных условий образования минерала на Бахтынском месторождении были проведены детальные микротермометрические исследования газовой-жидких включений.

Во флюорите Бахтынского месторождения обнаружены первичные и вторичные газовой-жидкие включения. Кристаллизация флюорита в цементе пород в стесненных условиях привела к образованию мелких включений, размер которых колеблется обычно от  $0,005 \times 0,005$  мм до  $0,01 \times 0,01$  мм. Первичные включения во флюорите имеют форму куба или параллелограмма. В процессе роста кристаллов иногда образуются первичные включения, изогнутые в виде буквы Г, приуроченные к ребрам кристаллов. Часто первичные включения ориентированы параллельно окрашенным зонам роста флюорита. Гомогенизация первичных включений происходит в жидкую фазу и сопровождается медленным уменьшением объема газового пузырька, что служит указанием на малую плотность раствора (В. А. Калужный, 1960).

Образование флюорита на Бахтынском месторождении происходило на небольшой глубине, не превышающей первые сотни метров, что подтверждается мощностью залегающих выше осадочных пород и всей историей развития региона. В связи с этим

при проведении микротермометрических исследований не принималась поправка на давление, и температуры гомогенизации газовой-жидких включений приняты как минимальные температуры минералообразования. Гомогенизация первичных включений во флюорите происходит в широком интервале температур от 230 до 135° С, при этом спад температур составлял 95° С (Е. П. Гурова, А. А. Вальтер, 1968). Основная масса флюорита образовывалась в течение главной фазы рудообразования, охватывающей температурный интервал от 200 до 145° С, с двумя максимумами при температурах 200—190 и 175—145° С.

Близкие температуры гомогенизации установлены для первичных газовой-жидких включений во флюорите из прожилков в фундаменте Бахтынского месторождения. Все эти включения гомогенизируются в жидкую фазу в интервале от 242 до 138° С, причем большая часть включений гомогенизируется при температурах 242—192° и 158—138° С. Таким образом, кристаллизация фиолетового флюорита в прожилках среди кристаллических пород происходила при несколько более высоких температурах, чем образование в цементе песчаников.

Более низкотемпературным является зеленый флюорит из флюорит-кальцитовых прожилков в породах фундамента. Первичные газовой-жидкие включения, газовая фаза в которых занимает около 10% их объема, гомогенизируются в жидкость при температурах 120—110° С. В кальците из тех же прожилков также содержатся первичные газовой-жидкие включения, гомогенизирующиеся в жидкость при температурах 115—110° С.

Во флюоритах Жеребиловского проявления также установлены первичные и вторичные газовой-жидкие включения. Первичные включения гомогенизируются при температурах от 195 до 140° С. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что образование флюорита в пределах Подольской тектонической зоны происходило из гидротермальных растворов при температурах от 230 до 135° С. Аналогичные или близкие температуры образования флюорита характерны для многих месторождений Советского Союза. Для хорошо изученных месторождений Забайкалья наиболее характерны следующие температуры: Солонечное месторождение — 240—150° С, Калангуй — 225—40° С, Усугли — 250—70° С (В. Ф. Лесняк, А. А. Локерман, 1965).

Вторичные включения во флюорите из проявлений Подольской тектонической зоны образовались при залечивании трещин в кристаллах. Для них характерна неправильная, часто остроугольная форма и ориентировка вдоль зон, пересекающих зональность флюорита. Газовый пузырек составляет менее 10%

объема включений. Вторичные включения гомогенизируются при температурах 138—100° С.

С данными термометрических исследований, свидетельствующих о гидротермальном генезисе Бахтынского месторождения и проявлений Подольской тектонической зоны, согласуются условия залегания руд, а также особенности их вещественного состава. Как указано выше, основная часть флюоритового оруденения приурочена к пористым песчаникам ольчедаевских слоев, залегающих на породах кристаллического фундамента и перекрытых толщей ломозовских сланцев, являющихся экраном для гидротермальных растворов. В вышележащих песчаниках ямпольских слоев флюорит встречается значительно реже, и его скопления приурочены к зонам повышенной трещиноватости в толщах нижележащих сланцев.

Флюоритовое оруденение сопровождается развитием ореолов кальцитизированных и диккитизированных пород. Как отмечают многие авторы (Н. И. Наковник, 1963; В. И. Смирнов, 1965), подобное изменение вмещающих пород характерно для месторождений телетермального характера.

Бахтынское месторождение и проявления флюорита Подольской тектонической зоны характеризуются определенной минералогической ассоциацией. Они могут быть отнесены к флюорит-барит-сульфидной формации по классификации Г. Г. Грушкина (1964). Характерной чертой месторождений этой формации является их приуроченность к краевым участкам тектонических структур типа платформ или щитов, а также связь с глубинными разломами. Месторождения флюорит-барит-сульфидной формации образуются значительно позднее других месторождений данной металлогенической эпохи.

Приведенные выше данные по минералогии, локализации оруденения, микротермометрические исследования газовой-жидких включений, а также некоторые другие данные позволяют установить происхождение Бахтынского месторождения и других проявлений Подольской тектонической зоны из гидротермальных растворов в результате замещения флюоритом цемента песчаников верхнего рифея.

### **Покрово-Киреевское месторождение и проявления флюорита зоны сочленения Приазовья с Донбассом**

Покрово-Киреевское месторождение — единственное промышленное месторождение флюорита в Европейской части СССР. Месторождение открыто в 1958 году геологами Приазовской экспедиции треста «Артемгеология» А. И. Зарицким, А. Я. Древиным и И. М. Романовским. Месторождение в настоящее



время детально охарактеризовано в работах А. Я. Древина и А. И. Зарицкого (1960), А. И. Зарицкого и А. М. Стрёмовского (1965), И. Д. Царовского, А. И. Зарицкого и А. М. Стрёмовского (1965), А. И. Зарицкого (1965, 1968 и др.), К. И. Якубовича (1963, 1964,а, 1964,б), Б. С. Панова (1964, 1965) и многих других. В связи с этим в настоящей работе характеристика Покрово-Киреевского месторождения и проявлений из зоны сочленения Приазовья с Донбассом в значительной мере приводится по литературным данным.

Покрово-Киреевское месторождение флюорита расположено на пересечении двух крупных тектонических зон: зоны сочленения Приазовского выступа Украинского кристаллического щита с Донбассом, имеющей субширотное простирание, и Грузско-Еланчикской меридиональной зоны разломов. В геолого-тектоническом строении района месторождения принимают участие породы трех структурных ярусов: докембрийские метаморфические и магматические образования (гнейсы, мигматиты, граниты), палеозойские осадочные и вулканогенные породы и сопровождающие их гипабиссальные магматические образования, а также мезо-кайнозойские осадочные отложения. Наиболее древними являются кристаллические породы докембрия Приазовской части щита, представленные биотитовыми, биотито-плагиоклазовыми, биотито-гранатовыми и графитовыми гнейсами, которые в виде ксенолитов залегают среди докембрийских гранитов. Среди последних наиболее широким развитием пользуются анатолийские и анатолийские граниты нижнепротерозойского возраста.

Палеозойские осадочные и вулканогенные породы распространены только в пределах опущенных тектонических блоков, в то время как на приподнятых блоках непосредственно под мезо-кайнозойскими отложениями залегают докембрийские кристаллические породы. Девон представлен отложениями франского яруса («белый девон») и фаменского яруса («бурый девон»). Выше по разрезу залегают карбонатные породы турнейского и визейского ярусов нижнего карбона.

Палеозойский магматизм представлен двумя разновозрастными комплексами: раннегерцинским щелочно-ультраосновным — щелочно-базальтоидным и поздне-герцинским андезит-трахиандезитовым.

К первому комплексу относятся породы от оливинитов и пироксенитов до малиньитов и нефелиновых сиенитов, слагающих главным образом жильные и штокообразные тела. Абсолютный возраст пород колеблется от 390—380 млн. лет до 326 млн. лет (А. И. Зарицкий, 1968). В пределах Покрово-Киреевского месторождения расположен Покрово-Киреевский массив малиньитов.

Форма массива сложная и сочетает в себе различные формы от вертикальных и крутопадающих форм для подводящих каналов до межформационной залежи для большей части массива (Н. П. Семененко, И. Д. Царовский, 1959, и др.).

Ко второму магматическому комплексу относятся преимущественно дайкообразные тела плагиопорфиритов и андезитов-трахиандезитов (А. И. Зарицкий, 1968). По этим данным, плагиопорфириты являются более ранними по отношению к флюоритовому оруденению, а андезиты и трахиандезиты — позднейшими. Абсолютный возраст пород комплекса охватывает довольно широкий интервал от 290 до 165 млн. лет (А. И. Зарицкий, 1968 и др.). Для флюоритового оруденения абсолютный возраст составляет около 250 млн. лет (Б. В. Зацеха, 1969).

Большую роль в строении Покрово-Киреевского месторождения и локализации в нем оруденения играет блоковая тектоника. Месторождение приурочено к опущенному тектоническому блоку палеозойских пород, которые по нарушениям граничат с докембрийскими толщами. Флюоритовое оруденение локализовано главным образом в толще тонкозернистых известняков нижнего карбона и частично распространяется на ниже лежащие дробленные породы девона. По данным А. И. Зарицкого (1968), рудные тела на месторождении приурочены к со складчатым надвигам субмеридионального простирания, которые возникли в результате подвижки блоков в зоне глубинного разлома.

Флюоритовое оруденение в пределах месторождения сосредоточено в трех рудных залежах: Центральной, Северной и Южной. Глубина залегания Центрального рудного тела составляет 80—120 м, подошвы его — 150—180 м. Рудное тело представлено пластовой залежью сложной формы с падением на запад под углом 25—30°. По простиранию рудное тело вытянуто на 250 м, мощность его составляет 40 м. Другие рудные залежи имеют близкие элементы залегания и форму, однако для них характерна меньшая мощность: для Северной она равна 25 м, для Южной — 1 м. Главные рудные залежи расположены в толще известняков турнейского яруса и дайкообразных телах кератофигов.

Второй тип флюоритовой минерализации представлен гидротермальными прожилковыми и прожилково-вкрапленными рудами среди силикатных пород и частично известняков. Этот тип оруденения приурочен к приподнятой северо-западной части тектонического блока, вмещающего оруденение. Мощность отдельных прожилков флюорита в этом типе оруденелых пород составляет от первых миллиметров до 50 мм. Простирание прожилков северо-восточное — 20°, падение к северо-западу под крутыми углами.

Двум типам флюоритовой минерализации на Покрово-Киревском месторождении соответствуют различные типы руд флюорита. К первому типу относятся массивные карбонатно-флюоритовые руды, сформированные при метасоматическом замещении известняков. Руды состоят из флюорита и кальцита, к которым в подчиненном количестве присоединяются доломит, кварц и полевые шпаты. Ко второму типу относятся карбонатно-полевошпатово-флюоритовые руды, возникшие в результате интенсивной флюоритизации изверженных пород. Они отличаются от руд первого типа более широким распространением полевых шпатов и кварца (Б. В. Зацixa, 1969 и др.). Второстепенными минералами в обоих типах флюоритовых руд являются сидерит, барит, целестин и сульфиды, представленные пиритом, галени-том и сфалеритом. Интересной особенностью минералогии месторождения является значительное развитие в рудах органического вещества (К. И. Якубович, 1964). В местах выхода на до-мезозойскую поверхность рудные залежи были частично разрушены и размывы, в результате чего возникли рыхлые отложения, обогащенные флюоритом. При высоком содержании в песках флюорита они могут рассматриваться в качестве источника флюоритового сырья.

Содержание флюорита в рудах составляет в среднем 45—50%, достигая в некоторых случаях 90—95%. Флюорит образует мелко- или тонкозернистые массы, состоящие из кристаллов или зерен неправильной формы. Отмечается широкое развитие кристаллов флюорита октаэдрической формы (А. Я. Древин, А. И. Зарицкий, 1960). Размер зерен и кристаллов флюорита в пределах руд составляет в среднем около 0,1 мм. Более крупные кристаллы и зерна наблюдаются в составе мономинеральных флюоритовых прожилков, где их размер достигает нередко 5—7 мм. В прожилках и флюоритовых рудах постоянно наблюдается тесная ассоциация флюорита с кальцитом. С одной стороны флюорит замещает кальцит, образованный за счет перекристаллизации известняков, с другой — постоянно отмечается пересечение агрегатов и скоплений флюорита кальцитовыми прожилками. В составе флюоритовых прожилков и жил среди известняков и эффузивных пород кальцитовые кристаллы часто бывают приурочены к их осевым частям, а также слагают периферические зоны в зальбандах прожилков. В брекчированных эффузивах флюорит образует сложную ветвящуюся сеть прожилков непостоянной мощности, цементирующих беспорядочно ориентированные обломки пород. Более ранний флюорит в прожилках, жилах и скоплениях представлен темно-фиолетовой разностью; для флюорита поздних генераций характерна более светлая окраска от фиолетовой и светло-фиолетовой до светло-зеле-

ной. Светло-зеленый и голубовато-зеленый флюорит наблюдался в составе прожилков среди эффузивных пород девона.

Под микроскопом флюорит имеет фиолетовую окраску различной интенсивности или лишен окраски. Фиолетовая окраска минерала распределяется неравномерно благодаря чередованию окрашенных и бесцветных зон и полос. В пределах брекчированных пород флюорит образует кокардовые структуры благодаря нарастанию на поверхности обломков концентрически расположенных зон или слоев с различной интенсивностью фиолетовой окраски. Количество зон на поверхности обломков и на стенках трещин различное, наиболее часто насчитывается 6—10 зон или слоев. Характер чередования полос или зон различный; на поверхности пород происходит обычно нарастание бесцветной зоны, реже непосредственно на поверхности вмещающих пород располагаются зоны окрашенного флюорита. Мощности окрашенных зон составляет 0,1—0,2 мм, между ними располагаются бесцветные зоны мощностью 0,5—0,6 мм, что намного превышает толщину зон флюорита Бахтынского месторождения или флюорита из проявлений Каменноугольного и Екатеринбургского гранитных массивов. В пределах маломощных прожилков среди известняков или эффузивных пород, полностью выполненных флюоритом, наблюдается смыкание окрашенных зон, нарастающих на противоположные стенки трещин, в осевой части прожилка, в результате чего происходит образование интенсивно окрашенной зоны, которая в виде осевой линии тянется вдоль прожилка.

Для окрашенных зональных кристаллов флюорита Покрово-Киреевского месторождения устанавливается в большинстве случаев кубическая форма кристаллов при несколько более редком развитии кристаллов октаэдрического габитуса. Особенностью окраски кубических кристаллов флюорита является приуроченность более интенсивной окраски к средним частям граней куба, в то время как ребра и прилегающие к ним участки кристаллов окрашены менее интенсивно или вообще лишены окраски.

Довольно распространенным типом зональности флюорита Покрово-Киреевского месторождения является зональность, связанная с ритмичным выпадением твердых микровключений вдоль зон роста минерала. Представлены микровключения кальцитом, реже сульфидами и углистым веществом.

Покрово-Киреевское месторождение образовано при средне-низкотемпературном многостадийном гидротермально-метасоматическом процессе. Исследование температурных условий формирования месторождения проводилось К. И. Якубовичем (1963, 1964), Б. В. Зацхой и А. Я. Зарицким (1966 и др.) и некоторыми другими исследователями. По данным изучения температур

гомогенизации газовой-жидких включений, выполненных этими исследователями, температура кристаллизации темно-фиолетового флюорита на месторождении составляет от 340—280 до 260—240° С. Кристаллизация более позднего светло-фиолетового флюорита охватывает температурный интервал от 190 до 120° С. Интенсивное окварцевание, карбонатизация и сульфидизация на месторождении происходят при температурах 220—190° С. Основная масса руд на Покрово-Киреевском месторождении образовалась при температурах 190—180° С (А. И. Зарицкий и др.; Б. В. Зациха, 1969). Наиболее поздним и низкотемпературным минералом является молочно-белый кальцит, для которого температура минералообразования оценивается ниже 100° С. Близкие температуры минералообразования установлены и для других проявлений флюорита в зоне сочленения Приазовья с Донбассом. Первичные газовой-жидкие включения во флюорите из измененных гранитов зоны сочленения имеют температуры гомогенизации от 170 до 150° С. Температуры от 175 до 170° С установлены для флюорита в карбонатных породах зоны сочленения (Б. В. Зациха, 1969).

До настоящего времени вопрос о генетической связи Покрово-Киреевского месторождения с магматизмом окончательно не решен. По представлениям К. И. Якубовича (1964), Покрово-Киреевское флюоритовое месторождение генетически связано с массивом щелочных пород. Этот вывод сделан на основе геохимических данных по составу редких земель во флюорите из этого месторождения. Преобладание в составе флюорита редких земель цериевой группы может служить доказательством связи минерала со щелочными породами.

Более сложный характер связи Покрово-Киреевского месторождения с магматизмом предполагается А. И. Зарицким. Учитывая высокие содержания фтора в магматических породах девонского интрузивного комплекса, особенно в их поздних дифференциатах, этот исследователь считает их источником фтора для образования Покрово-Киреевского месторождения, формирование которого происходило в результате выщелачивания фтора из девонских интрузивных образований под действием гидротерм, связанных с позднегерцинским магматизмом с дальнейшим перетолжением фтора в составе флюорита в карбонатных породах нижнего карбона (А. И. Зарицкий, 1969). Доказательством накопления основной массы фтора в районе Покрово-Киреевского месторождения в докарбонное время являются значительно большие масштабы девонского магматизма по сравнению с верхнегерцинским, а также некоторые другие.

Помимо Покрово-Киреевского месторождения, в зоне сочленения кристаллических пород Приазовской части Украинского кристаллического щита с Донбассом установлены многочислен-

ные проявления флюорита, которые локализованы в гранитах и их измененных разностях докембрийского возраста, средне- и верхнепалеозойских осадочных и вулканогенных породах, наиболее часто — в карбонатных породах нижнекарбонového возраста.

Рудопроявления флюорита в составе кристаллических пород установлены в скважинах в районе с. Николаевки. Флюорит здесь входит в состав гранитов и метаморфических пород типа скарнов, состоящих из кварца, граната, везувиана и флюорита (А. И. Лыков, Е. Я. Марченко, 1961).

В окрестностях г. Стылы флюорит встречен в гранитах и пегматитах докембрийского возраста. Флюорит в тесных сростаниях с кварцем образует в кристаллических породах маломощные прожилки и зоны. В составе прожилков, кроме кварца и флюорита, установлены в подчиненном количестве сфен и апатит (Б. С. Панов, 1965).

Своеобразное проявление описано Б. С. Пановым (1963, 1965) в песчаниках «белого» девона. Флюоритовая минерализация встречается в скважине на глубине 280 м, где она приурочена к нижней части пласта аркозовых песчаников. Мощность прослоя пород с флюоритом составляет 40 см. Флюорит в породе располагается между кластическими зёрнами и выполняет роль цемента песчаников. Наиболее часто флюорит в составе цемента ассоциирует с кальцитом, несколько реже с кварцем. Содержание  $\text{CaF}_2$  составляет 15,5%. Таким образом, флюоритовая минерализация в пределах этого проявления напоминает по характеру минерализацию флюорита в пределах Бахтынского месторождения и некоторых других проявлений Подольской тектонической зоны, а также флюоритовое оруденение в краевой зоне Каледонид в Шведской Лапландии (Quensel, 1961). Вероятно, условия кристаллизации флюорита в цементе песчаников «белого» девона в зоне сочленения Приазовья с Донбассом были близкими к условиям образования флюоритового оруденения в Подольской тектонической зоне.

Большое количество проявлений флюорита в нижнекарбонových известняках наблюдается в районе сел Ново-Троицкого, Комсомольска, Докучаевска и некоторых других. Флюорит в известняках образует рассеянную вкрапленность, тонкие прожилки, примазки и гнезда. В некоторых разностях пород содержание флюорита достигает 5—6%. Прожилки флюорита приурочены к системе крутопадающих трещин отдельности, падающих к юго-западу под углами 80—90°. Трещины в известняках, имеющие другие направления, обычно не содержат прожилков и примазок флюорита (Б. С. Панов, 1965).

В последнее время в пределах западного продолжения Волновахской зоны разломов установлено новое проявление флюо-

рита, отличающееся по составу и характеру минерализации от наиболее распространенных проявлений зоны сочленения Приазовья с Донбассом. Проявление встречено на глубине 1300 м в осадочных породах карбона. Флюорит совместно с кварцем образует мелкозернистую жильную породу, слагающую зону мощностью до 40 см (М. Л. Левенштейн и др., 1969). Непосредственно в зоне и в толще подстилающих пород наблюдается развитие сульфидов. По данным микротермометрических исследований, выполненных Б. В. Зацхой, температура образования данного проявления составляет 130—115° С. Выявление этого проявления расширяет перспективы поисков флюоритового оруденения в западной части зоны сочленения Приазовья с Донбассом.

## ЧАСТЬ II

### ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФЛЮОРИТА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И РУДОПРОЯВЛЕНИЙ УКРАИНЫ

#### *Глава 5*

##### МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ И ОСОБЕННОСТИ ЗОНАЛЬНОСТИ ФЛЮОРИТА УКРАИНЫ

Флюорит кристаллизуется в гексооктаэдрическом классе кубической сингонии. Главные формы: (100), (110), (111), (210), (310), (211), (311), (421). Наибольшим распространением пользуются формы (100) и (111). По данным В. А. Корнетовой (Минералы, 1963), кристаллы природного флюорита чаще всего имеют кубический габитус, реже наблюдаются октаэдрические кристаллы, иногда у них развиты грани ромбического додекаэдра. Флюорит обладает совершенной спайностью по октаэдру; иттрофлюорит имеет несовершенную спайность по октаэдру.

По представлениям А. Е. Ферсмана (1940) ведущую роль при кристаллизации флюорита в виде кубических или октаэдрических кристаллов играет температура, причем октаэдрические кристаллы флюорита образуются при относительно более высоких температурах. Понижение температур минералообразования приводит по этим данным к образованию кубических кристаллов флюорита. Эти представления подтверждаются при изучении флюорита из некоторых месторождений Западного Забай-



калья. По данным Р. З. Архипчука и А. А. Локермана (1966), на изученных ими месторождениях этого района четко устанавливается переход от кристаллов октаэдрического габитуса, характерных для более ранних и более высокотемпературных стадий минералообразования, к кубическим кристаллам, свойственным более поздним и низкотемпературным генерациям. Подобная смена октаэдрических кристаллов кубическими характерна для многих месторождений (Минералы, 1963, и др.). Четкие температурные границы смены кристаллических форм флюорита для разных месторождений не были установлены.

Экспериментальное изучение морфологии кристаллов флюорита произведено при его выращивании в различных условиях А. Э. Гликиным и Т. Г. Петровым (1966). При кристаллизации флюорита в системе  $\text{CaF}_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  увеличение степени пересыщения раствора вызывает последовательную смену форм кристаллов от октаэдра к кубоктаэдру и кубу. Октаэдрическая форма кристаллов флюорита является преобладающей при росте его в системе  $\text{CaF}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{FeCO}_3$  вне зависимости от степени пересыщения раствора. На основании полученных данных эти исследователи пришли к выводу об отсутствии единой линии развития кристаллических форм флюорита от температурных условий и степени пересыщения растворов.

Значительным распространением пользуется точка зрения о зависимости морфологии кристаллов флюорита от кислотности-щелочности минералообразующей среды. По этим представлениям кристаллизация флюорита в кислой среде приводит к образованию октаэдрических кристаллов, для щелочной среды характерно образование кристаллов кубической формы, и нейтральная среда способствует кристаллизации минерала в виде ромбододекаэдрических кристаллов (Г. Бакли, 1954; И. И. Шафрановский, 1960).

Для флюорита из проявлений Украинского кристаллического щита установлено развитие как кубических, так и октаэдрических кристаллов, причем кубическая форма кристаллов значительно преобладает. Кроме того, для многих проявлений характерны зернистые массы и скопления флюорита без отчетливо выраженных кристаллических форм.

Кубическая форма кристаллов наблюдалась во флюоритах Бахтынского месторождения, флюоритах из массивов платформенных гранитов Восточного Приазовья, поздних генераций флюорита из проявлений Суцано-Пержанской зоны, пегматитов Коростеньского плутона и некоторых других. Наиболее интересным является строение кубических кристаллов флюорита из Бахтынского месторождения и некоторых рудопроявлений Подольской тектонической зоны.

Флюорит на Бахтынском месторождении слагает цемент оруденелых песчаников. Отдельные выделения флюорита в песчаниках имеют размер от 3—5 до 16 мм. Кластические зерна песчаника сохраняются во флюорите в виде включений, т. е. кристаллические образования флюорита следует относить к пойкилитовому типу в понимании Д. П. Григорьева (1965). Для флюоритизированных песчаников характерна пятнистая текстура пород, обусловленная концентрическим распределением окраски флюоритовых кристаллов. Наиболее распространенным в пределах месторождения является следующий тип зональности выделений флюорита: внутренняя бесцветная зона сферической или овальной формы имеет диаметр от 3 до 7 мм; она окружена кольцевой зоной фиолетового флюорита толщиной 3—4 мм, для которой наблюдается повышение интенсивности фиолетовой окраски от внутренних частей к краевым. Внешняя зона флюорита лишена окраски или сложена бледно-зеленым флюоритом. При слабом развитии внешней зоны соседние фиолетовые кольца флюорита смыкаются, образуя овоидную пятнистую текстуру пород (А. А. Вальтер, Е. П. Гурова, 1966). Распределение окраски в пределах фиолетовых кольцевых зон имеет сложное зональное строение, при котором окраска распределяется в виде тончайших слоев по граням куба. Каждое овоидное выделение флюорита сложено обычно одним кристаллом, имеющим блоковое строение. Блоковое строение кристаллов почти незаметно вдоль их граней, но отчетливо проявляется в приреберных участках. Вблизи от ребер окрашивание флюорита

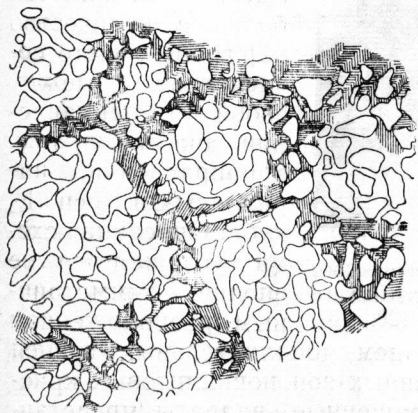


Рис. 13. Зональное строение флюоритового цемента в песчаниках Бахтынского месторождения. Схематическая зарисовка, увел. 12.

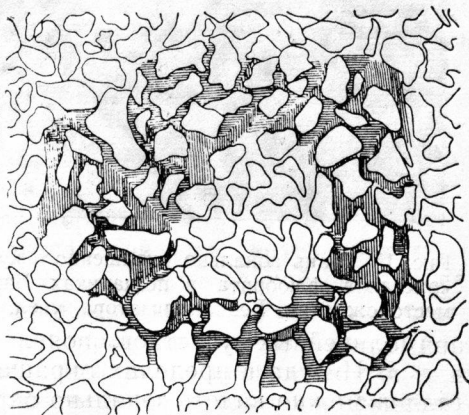


Рис. 14. Зонально окрашенный пойкилитовый кристалл флюорита в цементе песчаников. Схематическая зарисовка, увел. 24.

начинается ближе к центральным частям овоидов и прекращается раньше, чем в пределах центральных частей граней. В результате общая форма окрашенных зон пойкилитовых кристаллов приобретает вид кольца (рис. 13). Микроскопическое изучение окрашенных частей зональных пойкилитовых кристаллов флюорита из цемента песчаников показывает, что окраска в них распределена неравномерно в виде тонких фиолетовых зон вдоль граней куба. Две системы окрашенных зон, параллельных разным граням куба, образуют в кристаллах угол  $90^\circ$ . Угол между трещинами спайности флюорита и окрашенными зонами составляет  $54^\circ$ , что соответствует теоретической величине угла между плоскостями (111) и (100) кубических кристаллов. В пределах каждого окрашенного кольца флюорита наблюдаются грани не одного куба, а многих более мелких кубов, обладающих приблизительно одинаковой ориентировкой (рис. 14). Размер этих кубов второго порядка составляет по ребру от 0,1 до 0,3 мм, реже до 0,6 мм.

В расположении окрашенных граней наблюдается закономерность, выраженная в том, что на противоположных сторонах колец, соответствующих граням куба, видны более протяженные зоны (проекции граней) длиной 2—3 мм (рис. 15). Зоны сочленения этих прямолинейных участков

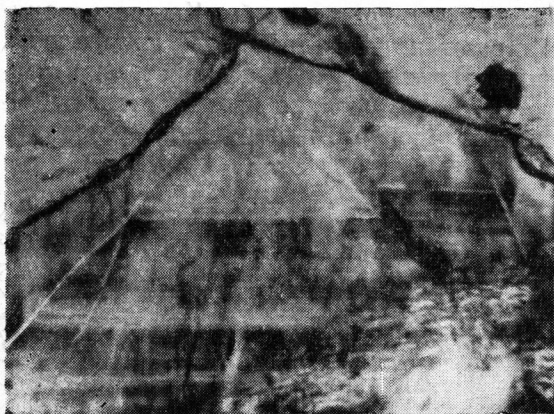


Рис. 15. Грань зонально окрашенного кубического кристалла флюорита в песчаниках Бахтынского месторождения. Без анализатора, увел. 120.

вблизи от ребер кубических кристаллов имеют более сложное строение. Здесь появляется большое количество пар граней, часто сочлененных между собой в направлении диагонали, т. е. в направлении, параллельном оси  $L_3$  куба. Описанная схема усложняется не вполне симметричным расположением прямолинейных участков, появлением дополнительных граней и т. д. Иногда в пределах окрашенных зон пойкилитовых кристаллов можно видеть зонально окрашенные квадраты, представляющие собой проекции полных кубов второго порядка, которые располагаются в угловых частях между относительно удлиненными гранями куба и реже прирастают к гранным участкам окрашенного кольца.

Все наблюдаемые в пределах окрашенной зоны грани находятся в параллельном или перпендикулярном друг к другу направлении при отклонении от него до 3—5°. Максимальная величина отклонения для отдельных мелких кубов в пределах одного пойкилитового кристалла может достигать 8°.

Зональная окраска флюорита проявляется в чередовании окрашенных и бесцветных зон или слоев, представляющих собой зоны роста (рис. 15). Толщина окрашенных зон обычно менее толщины разделяющих их бесцветных зон или участков. Средняя толщина фиолетовых окрашенных зон составляет около 1  $\mu$ , толщина бесцветных зон между ними составляет обычно около 2—3  $\mu$ . Иногда видны более мощные окрашенные зоны, имеющие сложное строение и еще более мелкую зональность, причем детали их строения полностью не улавливаются даже при максимальных увеличениях микроскопа.

Фиолетовый флюорит из цемента песчаников Бахтынского месторождения после пребывания на свету в течение нескольких дней частично обесцвечивается и приобретает розоватый или лиловый оттенок. Более длительное пребывание минерала на свету к дальнейшему обесцвечиванию или потере окраски не приводит. Под воздействием рентгеновских лучей (излучение 35 *kv*, 12 *mA*) частично обесцвеченный под действием солнечного света флюорит приобретает голубую незональную окраску с равномерным окрашиванием первоначально бесцветного и фиолетового флюорита. Эта окраска нестойкая и при комнатной температуре в течение 30 *мин* исчезает. Бесцветная центральная часть зональных пойкилитов под воздействием рентгеновского облучения также приобретает голубую окраску с зональным строением, имеющим тот же характер, как и зональность окрашенных частей пойкилитов (А. А. Вальтер, Е. П. Гурова, 1966).

Некоторые особенности роста кристаллов флюорита можно наблюдать у точки проекции ребер, т. е. в пределах так называемой диагональной зоны. По мере роста кристалла характер диагональной зоны и ее ориентировка меняются. Окраска растущего кристалла появляется по мере удаления от центральных частей овоидов в пределах диагональной зоны, интенсивность ее постепенно увеличивается, затем вдоль диагональной зоны появляется бесцветный клин, расширяющийся от центра. Эта общая закономерность нарушается многократными сужениями и расширениями диагональной зоны. Расширение неокрашенной зоны сопровождается увеличением интенсивности окраски прилегающих частей граней, сужение — уменьшением интенсивности окраски прилегающих зон (рис. 16). При одинаковой скорости роста прилегающих к диагональной зоне граней углы в проекции на (100) кристалла между диагональной зоной и прилегаю-

щими гранями составляют  $45^\circ$ . В реальных условиях роста этот угол не всегда остается постоянным, и по его величине можно судить об относительной скорости роста соседних граней. Если растущая грань приблизительно параллельна поверхности крупного кластического зерна из цемента песчаников, в которых происходит кристаллизация флюорита на Бахтынском месторожде-



Рис. 16. Строение обесцвеченной диагональной зоны во флюорите из цемента песчаников Бахтынского месторождения. Без анализатора, увел. 120.

нии, то на расстоянии  $50-300 \mu$  от этого зерна скорость роста данной грани падает по отношению к скорости роста свободно растущей грани от 1 до  $0,8-0,6$ . Затем происходит «прилипание» диагональной зоны к поверхности кластического зерна. Вторая грань при этом продолжает расти, если для нее в цементе песчаника остается свободное пространство. При выходе растущего

кристалла в свободное межзерновое пространство «прилипающая» грань снова появляется. Относительная скорость ее роста сначала менее 1, но по мере удаления от затормозившего ее развитие зерна скорость роста увеличивается и достигает 1 (скорость роста обеих граней, прилегающих к диагональной зоне, одинаковая) (А. А. Вальтер, Е. П. Гурова, 1966).

Изучение термолюминесценции зонально окрашенного флюорита в цементе песчаников из Бахтынского месторождения производилось в микротермокамере при нагревании полированных пластинок толщиной около  $0,5 \text{ мм}$ . Для этой цели были подобраны пластинки, содержащие полные срезы пойкилитовых кристаллов с четко выраженной зональной окраской и ориентировкой окрашенных зон под прямым углом к поверхности срезов. При нагревании подобных пластинок отчетливо проявляется зональное строение флюорита. Свечение отмечается только для окрашенных кольцевых зон флюорита, в то время как бесцветные участки пойкилитов не светятся. Окрашенные кольцевые зоны обладают довольно яркой термолюминесценцией в интервале температур от  $210-220^\circ \text{С}$  до  $420-450^\circ \text{С}$ . Наиболее яркое свечение установлено в температурном интервале от  $250$  до  $370^\circ \text{С}$ .

Свечение флюорита в пределах кольцевой зоны происходит также неравномерно. Наблюдения за термолюминесценцией зональных участков при больших увеличениях микроскопа позволили установить, что бесцветные диагональные зоны или бесцветные зоны, расположенные между интенсивно окрашенными фиолетовыми зонами, обладают более интенсивным термовысвечиванием. Их свечение охватывает интервал температур от 250 до 350—370° С, после чего интенсивность термолюминесценции значительно понижается. Окрашенные зоны начинают светиться с температуры 350—370° С и их свечение продолжается до температуры 420° С, у некоторых образцов — 450° С. Изучение спектров термолюминесценции флюорита позволило установить связь различных максимумов термолюминесценции с составом и концентрацией входящих в состав флюорита редких земель.

Кубическая форма кристаллов флюорита характерна для его проявлений в пределах Каменномогильского и Екатериновского гранитных массивов в Приазовье. Хорошо ограненные кубические кристаллы флюорита наблюдаются в пегматитовых жилах и прожилках, грейзенизированных породах, прожилках в гранитах. Наиболее широкое развитие флюоритовой минерализации наблюдается в южной части Каменномогильского массива в составе кварцево-слюдистых грейзенов, брекчированных гранитов и некоторых других разновидностей пород. Кроме зернистых масс без кристаллических форм, здесь часто наблюдаются отдельные кристаллы флюорита или друзы кубических кристаллов. Они приурочены к пустотам в грейзенах или открытым полостям и трещинам в гранитах. Форма кристаллов отвечает правильному кубу, другие формы полностью отсутствуют. На поверхности более крупных кристаллов видно их блоковое строение: на поверхности каждой грани наблюдаются многочисленные выступы и углубления прямоугольной формы, представляющие собой кристаллы второго порядка, из которых сложены более крупные образования. Все кристаллы второго порядка ориентированы субпараллельно, отклонение от параллельного положения для отдельных кристаллов может достигать 3—4°, а максимальное установленное отклонение составляет 6°. Для некоторых кубических кристаллов из пегматитов Каменномогильского массива устанавливается сложное строение, проявляющееся в последовательной смене кристаллических форм от куба, слагающего центральные зоны кристаллов, через кубо-октаэдр (средние зоны) к кубу (Б. В. Зацеха, 1968). По этим данным чередование кристаллических форм связано с изменением кислотности-щелочности среды минералообразования и изменением температуры кристаллизации флюорита. Более высокое значение рН раство-

ров в составе газово-жидких включений характерно для зон, отвечающих форме куба.

Наиболее совершенные кубические кристаллы флюорита приурочены к прожилкам и трещинам отдельности гранитов. Более ранней генерацией флюорита являются его мелкозернистые или микрозернистые темно-фиолетового цвета агрегаты, покрывающие стенки трещин и поверхности обломков пород в брекчиях. Более поздними являются друзы и корки светло-фиолетового флюорита, развивающегося на поверхности мелкозернистых агрегатов. Размеры отдельных кристаллов этой разновидности минерала колеблются от 0,5—1 до 2—3, изредка 4—5 мм. Флюорит в пределах этих прожилков и трещин представлен исключительно кубическими кристаллами. Для более крупных кристаллов характерна правильная огранка, особенно тех частей кристаллов, которые обращены в сторону осевой части трещин. Кристаллы имеют ровные грани, прямые ребра и острые вершины, их форма не усложнена появлением дополнительных граней, кроме (100). Поверхность граней матовая в связи с процессами природного травления их более поздними гидротермальными растворами. В отраженном свете при больших увеличениях микроскопа видны характерные фигуры травления в виде четырехгранных пирамид с заостренными или плоскими вершинами.

Более сложные формы строения кристаллов наблюдаются у флюорита из прожилков в гранитах Екатериновского гранитного массива. Поверхности граней куба покрыты концентрическими ступенчатыми выступами. Ребра и вершины этих кристаллов сглажены, что придает кристаллам округлые очертания. Для этой разновидности кристаллов флюорита характерны тесные сростания с кристаллами кварца, ориентированными под различными углами к стенкам трещин во вмещающих породах.

Микроскопическое изучение флюорита из зон дробления в гранитах Каменноугольского массива показывает сложное строение его кристаллов. Кристаллы флюорита имеют зональную окраску, несколько напоминающую зональность флюорита из песчаников Бахтынского месторождения. Фиолетовая окраска зональных кристаллов представлена сложной системой чередующихся бесцветных и окрашенных зон, ориентированных параллельно граням куба. Наиболее интенсивно окрашены диагональные зоны, которые отчетливо прослеживаются от центра кристаллов до их краевых частей. В пределах каждого зонального кристалла окрашенными являются все плоскости, соединяющие центр кристалла со всеми его ребрами, в связи с чем отчетливо проявляется секториальный рост минерала. Все эти плоскости в пределах кубических кристаллов имеют треугольную форму. Каждые четыре подобных плоскости, имеющие общую вершину



в центре кристалла и соединяющие ее с четырьмя ребрами одной из граней куба, образуют четырехгранную пирамиду с интенсивно окрашенной поверхностью. Наиболее интенсивная окраска приурочена к ребрам пирамид, совпадающим с осью кубического кристалла (рис. 17). В пределах окрашенных плоскостей и ребер окраска имеет тонкое зональное строение. Отдельные «элементарные» зонки окрашенного флюорита ориентированы параллельно граням куба, в результате чего угол между каждой зоной и гранями пирамиды составляет  $45^\circ$ . Подобная сложная картина зональности фиолетового флюорита

проявляется почти во всех кубических кристаллах из прожилков в гранитах Каменноугольского и Екатеринбургского гранитных массивов. По мере удаления от ребер интенсивность окраски зонков понижается. Толщина окрашенных зон составляет  $0,3-0,8 \mu$ , толщина бесцветных зон между ними колеблется от  $0,8$  до  $2,0 \mu$ . В отличие от зональности кубических кристаллов флюорита из песчаников Бахтынского месторождения, для которых характерно появление бесцветной диагональной зоны, во флюорите из прожилков в гранитах Каменноугольского массива диагональная зона окрашена наиболее интенсивно. Часто ее форма отклоняется от прямолинейной, что связано с изменением скорости роста прилегающих к зоне граней.

Весьма характерно искажение формы кубических кристаллов в связи с направленным ростом от стенок трещин по направлению к их осевым частям. При этом центры кубических кристаллов располагаются непосредственно на поверхности вмещающих пород или вблизи от нее. При таком положении центров кристаллов происходит их одностороннее развитие, влекущее за собой искажение кристаллических форм. В то же время каждый растущий кристалл испытывает тормозящее влияние от соседних



Рис. 17. Зональное окрашивание кубических кристаллов флюорита из гранитов Каменноугольского массива. Наиболее интенсивная окраска приурочена к осям  $L_3$  кубического кристалла. Без анализатора, увел. 320.



кристаллов, в результате чего создаются наиболее благоприятные условия роста для граней, ориентированных в сторону открытой части трещин. В пределах подобных кристаллов величина угла между противоположными гранями пирамиды в проекции на (100) может понижаться от  $90^\circ$  у неискаженных кристаллов до  $60^\circ$  у кристаллов с односторонним развитием.

Довольно часто зональность кристаллов флюорита из прожилков в платформенных гранитах Приазовья подчеркивается полупрозрачными твердыми микровключениями, которые располагаются параллельно зонам роста флюорита и часто тяготеют к диагональным зонам.

Близкие по строению друзы и корки кубических кристаллов флюорита наблюдаются в некоторых разновидностях гранитов Коростеньского плутона и метасоматических породах Сущано-Пержанской тектонической зоны в северо-западной части Украинского щита. В пределах Коростеньского плутона широкое развитие кубических кристаллов флюорита установлено в лезниковских гранитах, наиболее хорошо обнажающихся в Лезниковском карьере. Флюоритовая минерализация здесь приурочена к системам круто падающих трещин отдельности гранитов. Иногда корки фиолетового флюорита покрывают все поверхности отдельных блоков гранитов, в этом случае флюоритовая минерализация приурочена к двум или более системам трещин отдельности. Мощностъ подобных налетов — корок и прожилков колеблется от 0,5 до 3 мм. Цвет флюорита — от светло- до темно-фиолетового. Для прожилков характерна такая же зональность, как и в прожилках Каменномогильского массива: стенки трещин покрыты тонкозернистыми или микрозернистыми массами флюорита, зернистость которого увеличивается по направлению к осевой части прожилков. В центральных частях подобных зоннок и прожилков видны хорошо образованные кубические кристаллы флюорита, размер которых не превышает 0,5—0,7 мм. Эти кристаллы окрашены в фиолетовый цвет менее интенсивно, чем флюорит из краевых частей прожилков.

Хорошо образованные кубические кристаллы флюорита наблюдаются в камерных пегматитах Коростеньского плутона. Флюорит развивается в мелких пустотах на поверхности кристаллов полевых шпатов и кварца. Размер отдельных кристаллов флюорита достигает 5—10 мм. Кристаллы имеют форму правильных кубов с ровными поверхностями граней и прямолинейными ребрами. На поверхности граней изредка наблюдаются концентрически расположенные ступенчатые выросты. Кроме того, поверхность кристаллов покрыта мелкими фигурами и ямками травления в виде пирамид с прямоугольным или квадратным основанием. Цвет флюорита темно-фиолетовый, часто более

интенсивная окраска приурочена к внешним зонам кристаллов и их ребрам.

В пределах Сушано-Пержанской тектонической зоны флюорит образует главным образом мелкозернистые агрегаты и скопления, состоящие из зерен неправильной формы. Это обстоятельство связано с условиями кристаллизации флюорита в стесненном пространстве, часто при метасоматическом замещении более ранних минералов. Кристаллы флюорита наблюдаются довольно редко в пределах мелких пустот или на стенках трещин отдельности пород.

Хорошо образованные кубические кристаллы флюорита пользуются широким развитием в пустотах выщелачивания красных сиенитоподобных метасоматических пород существенно микроклинового состава. Размер пустот выщелачивания составляет от 1—2 до 6—10 мм. Поверхность пустот покрыта кристаллами светло-фиолетового флюорита кубической формы. Размеры отдельных кристаллов колеблются от 0,1 до 1,0 мм. Кристаллы имеют простую форму с развитием только граней куба. Довольно характерно ступенчатое строение граней, связанное с блоковым строением кристаллов.

При микроскопическом изучении пластинок и шлифов описываемые кристаллы обнаруживают зональное строение. Одной из особенностей этого флюорита является большое количество в нем газово-жидких и твердых микровключений, которые затрудняют изучение его зональности. Центральные части кристаллов обычно бесцветны. Наиболее интенсивная окраска приурочена к средним зонам флюорита; внешние части кристаллов также преимущественно бесцветные. Фиолетовая окраска внутри кристаллов располагается не в виде тонких линейных зон, а имеет пятнистый характер и часто тяготеет к твердым микровключениям. Общее расположение окрашенных зон и пятен приурочено к зонам роста минерала и имеет концентрическое строение. В пределах внутренних и средних зон кристаллов флюорита, кроме граней (100), наблюдается подчиненное развитие граней (110). По удалении от центра грани (110) исчезают, и в строении внешних частей кристаллов флюорита принимает участие только грань (100). Иногда в пределах средних зон кристаллов зональная окраска наблюдается в виде тонких зон толщиной от 0,002 до 0,02 мм. Зоны также окрашены неравномерно в виде пятен и точек. Наиболее тонкие и четко выраженные зоны располагаются во внешних зонах кристаллов на расстоянии 0,01—0,04 мм от их поверхности. Толщина подобных зон составляет 0,002—0,005 мм. В краевых частях некоторых кристаллов наблюдается увеличение интенсивности окраски диагональной зоны.

В пределах Покрово-Киреевского месторождения флюорит слагает плотные массы фиолетового цвета. Хорошо ограненные кристаллы кубической или октаэдрической формы встречаются довольно редко. Форма кристаллов устанавливается при микроскопическом изучении флюорита. Более четко зональность минерала проявляется в пределах его маломощных прожилков среди карбонатных или эффузивных пород. По строению зональных кристаллов устанавливается их принадлежность к кубической или октаэдрической форме (рис. 18).

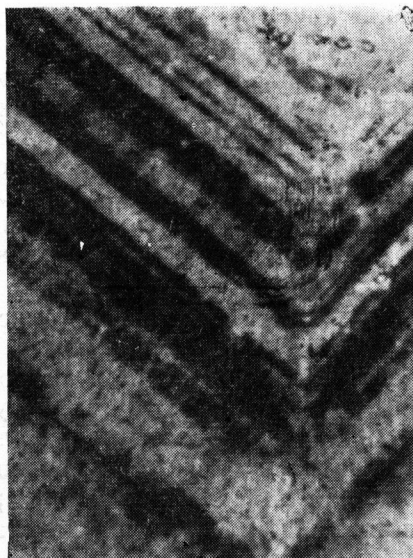


Рис. 18. Зональное окрашивание кубического кристалла флюорита Покрово-Киреевского месторождения. Видна слабо обесцвеченная диагональная зона. Без анализатора, увел. 320.

четкие. Несколько реже наблюдается неравномерное распределение окраски в кристаллах в виде пятен. Угол между трещинами спайности и зонами составляет  $54^\circ$ . Диагональные зоны кубических кристаллов окрашены более интенсивно, чем окружающие участки флюорита.

Второй тип зональности флюорита Покрово-Киреевского месторождения связан с механическими примесями в его кристаллах. Твердые микровключения расположены в виде локальных зон. Обычно твердые микровключения представлены кальцитом, сульфидами и некоторыми другими минералами.

Кубические кристаллы флюорита имеют следующий характер зональности. Внутренняя зона представлена бесцветным прозрачным флюоритом; ее окружает зона темно-фиолетового флюорита с расположением окрашенных зон по (100). По направлению к периферии кристаллов наблюдается чередование окрашенных и бесцветных зон, причем толщина бесцветных зон в 2—3 раза превышает толщину фиолетовых. Для последних характерно неоднородное строение, выражающееся в развитии зональности более низкого порядка. Толщина отдельных окрашенных зон второго порядка составляет обычно 0,5—1,5  $\mu$ , бесцветных зон — 1,5—3,0  $\mu$ . Границы окрашенных и бесцветных зон

В многочисленных проявлениях в зоне сочленения Приазовья с Донбассом флюорит образует зернистые массы, реже встречаются кубические, октаэдрические и ромбододекаэдрические кристаллы. Наиболее широким распространением пользуются кубические кристаллы. Б. С. Пановым (1965) описаны двойники кубических кристаллов из этого района.

Октаэдрические кристаллы флюорита пользуются значительно меньшим распространением в пределах флюоритовых проявлений Украинского кристаллического щита. Наиболее хорошо образованные октаэдрические кристаллы флюорита развиты в пределах проявления в южной части Южно-Кальчикского сиенитового массива в Приазовье; кроме того, они установлены на Покрово-Киреевском месторождении, совместно с кубически-

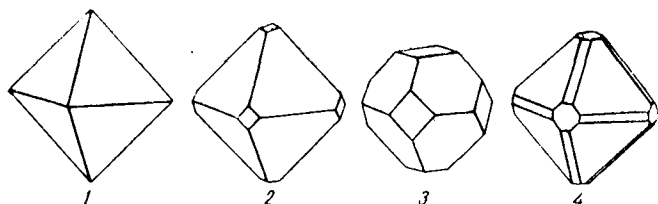


Рис. 19. Октаэдрические кристаллы Серединовского проявления. Схематическая зарисовка, увел. 72:

1 — октаэдрический кристалл флюорита; 2—3 — куб-октаэдрические кристаллы флюорита с развитием граней (111) и (100); 4 — куб-октаэдрический кристалл флюорита, форма которого усложнена появлением грани (110).

ми кристаллами наблюдаются в камерных пегматитах Коростеньского плутона, изредка — в пегматитах Каменноугольного массива и некоторых других проявлениях.

Октаэдрические кристаллы фиолетового флюорита пользуются широким распространением в метасоматических породах Южно-Кальчикского массива в районе с. Серединовки. Они находятся в тесных сростаниях с метасоматическим кварцем среди аляскитоподобных пород и часто образуют включения в кварце. В полированных пластинках кварца толщиной 0,1—0,33 мм в прозрачном кварце видны многочисленные беспорядочно ориентированные октаэдрические кристаллы флюорита. Размер подобных кристаллов составляет от 0,05 до 0,2 мм. Кроме граней октаэдра (111) в части кристаллов получают слабое развитие грани куба (100), которые притупляют вершины октаэдрических кристаллов. Дальнейшее усложнение проявляется в появлении грани (110), сглаживающей ребра октаэдрических кристаллов (рис. 19). Правильная октаэдрическая форма больше всего характерна для раннего и наиболее высокотемпературного флюорита из рассматриваемого проявления. В то же время октаэдри-

ческая форма кристаллов устанавливается и для более поздней зеленой разновидности флюорита, для которого более характерны зернистые массы без кристаллических форм.

## Глава 6

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ ФЛЮОРИТА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ПРОЯВЛЕНИЙ УКРАИНСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ШИТА

Теоретический состав флюорита соответствует содержанию 51,33% кальция и 48,67% фтора. Подавляющее большинство природных флюоритов отличается значительной чистотой с содержанием  $\text{CaF}_2$  более 99% (Минералы, 1963; У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман, 1966).

Структура флюорита расшифрована рентгеновским методом в 1914 г. В. Л. Брэггом (Х. Штунц, 1962). В структуре флюорита ионы кальция занимают центры кубов, вершины которых заняты ионами фтора, причем каждый ион кальция окружен восьмью ионами фтора, тогда как каждый ион фтора координируется с четырьмя ионами кальция, расположенными в вершинах тетраэдра. Параметр элементарной ячейки чистого флюорита равен 5,46 Å; ее величина несколько увеличивается при изоморфном замещении ионов кальция ионами редких земель и стронция.

Во флюорите возможно изоморфное замещение ионов кальция, ионный радиус которого равен 0,99 Å, ионами стронция (ионный радиус 1,27 Å) и двухвалентными редкими землями, также имеющими близкий ионный радиус. Кроме того, возможно замещение ионов кальция трехвалентными редкоземельными ионами, причем в этом случае избыточный положительный заряд компенсируется дополнительными ионами фтора или путем замещения ионов  $\text{F}^-$  ионами  $\text{O}^{2-}$ . Примеси стронция и редких земель фиксируются в большинстве образцов природных флюоритов.

Многие особенности поведения редкоземельных элементов или лантанидов вытекают из их положения в периодической системе и определяются конфигурацией их внешних электронных оболочек. К группе лантанидов относятся четырнадцать следующих за лантаном элементов, у которых к электронной конфигурации лантана последовательно добавляется четырнадцать 4f-электронов. В связи с близостью строения внешних электронных оболочек, рассматриваемая группа имеет близкие химические свойства.

В табл. 17 по данным Ф. Коттона и Дж. Уилкинсона приведены величины ионных радиусов лантанидов в трехвалентном сос-

тояний, а также конфигурации внешних электронных оболочек их атомов и ионов.

В природных соединениях лантаниды обычно также встречаются совместно. Весьма близкими по химическим свойствам к редкоземельным элементам являются лантан и иттрий, причем последний располагается в периодической таблице непосредственно над лантаном. В связи с близостью химических свойств эти два элемента обычно включаются в группу лантанидов или редких земель.

Наиболее устойчивым состоянием всех лантанидов является ион  $TR^{3+}$ . Иттрий и лантан образуют только трехвалентные ионы, поскольку удаление трех внешних электронов приводит их к образованию наиболее устойчивой электронной конфигурации инертных газов (криптона для иттрия и ксенона для лантана). В связи с тем, что полностью или наполовину заполненная  $4f$ -оболочка является наиболее устойчивой электронной конфигурацией для рассматриваемых элементов, лютеций и гадолиний также образуют только ион  $TR^{3+}$  (Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, 1969). Для всех остальных редкоземельных элементов установлено их существование в виде иона  $TR^{2+}$ .

Например, в составе кристаллов флюорита все лантаниды, за исключением перечисленных выше, могут быть переведены из трехвалентного состояния в двухвалентное под действием жесткого излучения (Feofilov, 1964). Наиболее устойчивыми в состоянии  $TR^{2+}$  являются ионы европия и иттербия, поскольку они при этом приобретают электронную конфигурацию соответственно  $4f^7$  и  $4f^{14}$ , а также ионы самария и некоторые другие (Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, 1969).

Из более редких изоморфных примесей в составе флюоритов установлены уран в виде иона  $U^{6+}$  (Assadi, 1962; Н. Н. Василькова, 1965; Э. Н. Баранов, 1966).

Таблица 17

Элемент	Атомный номер	Электронная конфигурация		Радиус иона $M^{3+}$ , Å
		атома	иона $M^{3+}$	
La	57	$5d6s^2$	[Xe]	1,061
Ce	58	$4f^26s^2$	4f	1,034
Pr	59	$4f^36s^2$	4f <sup>2</sup>	1,013
Nd	60	$4f^46s^2$	4f <sup>3</sup>	0,995
Pm	61	$4f^56s^2$	4f <sup>4</sup>	0,979
Sm	62	$4f^66s^2$	4f <sup>5</sup>	0,964
Eu	63	$4f^76s^2$	4f <sup>6</sup>	0,950
Gd	64	$4f^75d6s^2$	4f <sup>7</sup>	0,938
Tb	65	$4f^96s^2$	4f <sup>8</sup>	0,923
Dy	66	$4f^{10}6s^2$	4f <sup>9</sup>	0,908
Ho	67	$4f^{11}6s^2$	4f <sup>10</sup>	0,894
Er	68	$4f^{12}6s^2$	4f <sup>11</sup>	0,881
Tm	69	$4f^{13}6s^2$	4f <sup>12</sup>	0,869
Yb	70	$4f^{14}6s^2$	4f <sup>13</sup>	0,858
Lu	71	$4f^{14}5d6s^2$	4f <sup>14</sup>	0,848
Y	39	$4d^15s^2$	[Kr]	0,920

Данные для лантанидов приведены по Ф. Коттону и Дж. Уилкинсону (1969), ионный радиус иттрия — по Л. Аренсу.

Значительным распространением в составе природных флюоритов пользуются внеструктурные примеси, которые могут быть локализованы на дислокациях и дефектах решетке флюорита. Н. Н. Василькова (1965) к внеструктурным примесям флюорита относит кремнезем, алюминий, магний, железо, титан и др. Вероятно, многие из перечисленных элементов связаны с механическими микроскопическими примесями в образцах природных флюоритов.

В табл. 18 приведен химический состав флюоритов из различных месторождений и рудопроявлений Украины. Содержание кальция в проанализированных флюоритах приближается к теоретическому, составляя в большинстве образцов от 50,90 до 51,20%. Низкое содержание кальция в редкоземельном флюорите (47,05%) связано с изоморфным замещением его редкими землями в количестве 5,83%. Более низкие содержания кальция в некоторых флюоритах, составляющие 49,93—50,60%, связаны с механическими примесями в исследуемом материале кварца и некоторых других минералов (количество кремнекислоты в этих флюоритах достигает в отдельных случаях 1,50%).

Содержание фтора во флюоритах Украины также близко к теоретическому (48,67%) и колеблется от 47,53 до 48,80%. В редкоземельном флюорите из пегматитов Украины установлено содержание фтора в количестве 44,00%. Столь низкое содержание фтора свидетельствует о замещении части ионов  $F^-$  ионами  $O^{2-}$ , которое происходило для компенсации избыточного положительного заряда, возникающего при гетеровалентном изоморфном замещении кальция ионами трехвалентных редких земель. Эти данные подтверждают представления Н. В. Белова (1950) о роли кислорода в компенсации заряда редкоземельных ионов во флюорите.

Одной из наиболее распространенных примесей в составе флюорита являются редкие земли и иттрий, которые определяют многие типоморфные особенности этого минерала, в том числе его окраску, люминесцентные и термолюминесцентные свойства, магнитную восприимчивость и некоторые другие. Как указывалось выше, вхождение редкоземельных ионов в состав флюорита возможно как в форме двухвалентных ионов (изовалентный изоморфизм), так и в форме трехвалентных ионов (гетеровалентный изоморфизм).

Примесь редких земель встречается практически во всех флюоритах, однако состав редких земель и их содержание в природных образцах изменяется в широких пределах, определяясь условиями их образования и геохимическими особенностями магматических комплексов, с которыми связаны исследуемые разности флюоритов. Наиболее высокие содержания суммы редких

## Химический состав флюоритов Украинского кристаллического щита

Компо- ненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO <sub>2</sub>	0,15	0,26	1,56	0,06	0,41	0,55	1,02	0,60	0,20	0,42	0,10	0,93	0,26	0,20	3,02	4,22	0,30
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	—	—	—	0,20	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Следы	—	—	—	Следы	—	0,62	Следы	—	—	—	1,10	—	0,07	0,37	1,04	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,05	0,09	0,10	0,03	0,05	0,32	0,04	0,06	0,04	0,11	0,48	0,08	0,05	0,58	0,39	1,43
FeO	—	He определ.	—	—	—	—	He опр.	—	—	—	—	—	—	—	He определялись	—	—
MnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Следы	—
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,44 He опр.
CaO	51,00	50,65	49,95	50,97	50,60	50,52	50,50	50,93	50,90	51,10	51,00	49,03*	50,32	51,02	50,20	48,7	47,05
S O	0,085	0,072	0,110	0,066	0,01	0,117	He опр.	0,028	0,034	He опр.	0,17	0,19	0,02	0,016	He определ.	—	0,015
Nf <sub>2</sub> O	0,05	0,02	0,05	0,09	0,05	0,03	—	0,02	0,05	0,02	0,01	He опр.	0,09	0,03	—»—	—	0,24
KaO	0,02	0,03	0,02	0,07	0,02	0,03	—	0,04	0,02	0,03	0,03	He опр.	0,04	0,05	—»—	—	0,04
P <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	He опр.	—	—	—	—	0,16	—	—	—»—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—»—	—	—	—	—	0,32	—	—	—»—	—	—
H <sub>2</sub> O—	—	—	—	—	—	—	—»—	—	—	—	—	—	—	—	—»—	—	0,10
H <sub>2</sub> O+	0,41	0,42	0,39	0,35	0,39	0,39	—»—	0,19	0,49	0,45	0,49	1,00	0,28	—	—»—	—	0,50
F	48,54	48,12	47,53	48,48	48,24	48,24	48,80	48,43	48,41	48,65	48,52	45,76	48,52	48,40	46,90	44,90**	44,00
Сумма	100,36	99,99	99,70	100,19	99,84	99,68	101,26	100,25	100,13	100,38	100,42	99,45	99,94	100,01	101,07	99,45	100,56

Проявления Петрово-Гнутовской зоны: 1 — фиолетовый флюорит, Петрово-Гнутово; 2 — светло-фиолетовый флюорит, Петрово-Гнутово; 3 — фиолетовый флюорит проявления «Дружба»; 4 — фиолетовый флюорит Павлопольского проявления; 5 — фиолетовый флюорит первой генерации проявления М. Сторожевой; 6 — фиолетовый флюорит Октябрьского щелочного массива; 7 — флюорит в мармуритах б. Мазуровой (Октябрьский массив); Суцано-Пержанская зона: 8 — фиолетовый флюорит из метасоматической породы; 9 — фиолетовый флюорит из прожилков в грейзенизированной породе; проявления гранитных массивов: 10 — флюорит из гидротермальных прожилков в гранитах Екатеринбургского массива; 11 — фиолетовый флюорит из грейзенов Каменноогильского массива; 12 — флюорит из Каменноогильского массива по данным Н. А. Елисеева (Н. А. Елисеев, Кушев, Виноградов, 1965); проявления Подольской зоны: 13 — флюорит в цементе песчаников; 14 — фиолетовый флюорит из прожилков в фундаменте; 15 — флюорит в известняках с. Раздольного зоны сочленения Приазовья с Донбассом по данным Б. С. Панова (1965); 16 — флюорит в аркозовых песчаниках по р. Волновахе по данным Б. С. Панова (1965); 17 — красный иттрофлюорит из гранитоидов Коростеньского плутона, сумма редких земель в анализе составляет 6,90%. Анализы № 1 — 14 произведены в химлаборатории ИМР, аналитик С. И. Пурусова. \* — пересчитано, в оригинале приводится CaF<sub>2</sub>, \*\* — по данным Б. С. Панова (1965).



земель, превышающие 5%, установлены в составе акцессорных иттрофлюорита и церфлюорита, отличающихся по преобладанию редких земель иттриевой или цериевой группы. Обе эти разновидности в природе встречаются весьма редко (Дж. Дана и др., 1953; Минералы, 1963, и др.). Так, в пределах Советского Союза до последнего времени иттрофлюорит с суммой редких земель 14% был детально охарактеризован только из одного месторождения в Средней Азии (В. Н. Зуев, А. В. Костерин, 1969). Наиболее высокое содержание суммы редких земель иттрия, составляющее 19,03%, установлено в иттрофлюорите из Хундхольмена в Норвегии (Минералы, 1963).

Состав редких земель во флюоритах зависит от их связи с магматическими комплексами различного состава, геохимических особенностей последних, температурных условий кристаллизации и некоторых других факторов. В табл. 19 по данным К. Турекиана и К. Ведеполя (Turekian, Wedepohl, 1961) приведены средние содержания церия и иттрия в различных типах магматических пород.

Таблица 19

Элемент	Ультра-основные	Основные	Кислые		Сиениты
			Богатые Са	Бедные Са	
Y	0,000 п	0,0021	0,0035	0,0040	0,0020
Ce	0,000 п	0,0048	0,0081	0,0092	0,0161

Согласно этим данным, наиболее высокие кларки иттрия наблюдаются в породах кислого состава, а наиболее низкие характерны для пород ультраосновного состава. Наиболее высокие кларки церия и редких земель цериевой группы установлены в щелочных и щелочноземельных породах, и наиболее низкие, так же как и для иттрия, — в ультраосновных породах.

Содержание суммы редкоземельных элементов и иттрия в составе флюоритов Украинского кристаллического щита изменяется в довольно широких пределах. Наиболее высокое содержание суммы редких земель, составляющее 5,83% (или 6,90%  $TR_2O_3$ ), установлено в составе редкоземельного флюорита из пегматитов северо-западной части Украинского кристаллического щита.

Наиболее высокие содержания редких земель в собственно флюоритах характерны для рудопроявлений, связанных с сиенитовым комплексом Приазовья, в том числе с проявлениями Петрово-Гнутвской зоны и Серединовки. Флюориты из Петрово-Гнутвской группы проявлений содержат в своем составе от

0,10 до 0,52% суммы редких земель. Наиболее низкие содержания редких земель, составляющие от 0,10 до 0,15%, установлены в фиолетовом флюорите из прожилков рудопроявления «Дружба». Для флюорита из Петрово-Гнutowской жилы содержание редких земель колеблется от 0,13—0,15 до 0,46—0,52% (табл. 20).

Таблица 20

Содержание суммы редкоземельных элементов во флюорите из проявлений Украинского кристаллического щита

Проявления		Краткая характеристика флюорита	$\Sigma TR_2O_3$	Источник
Сиенитовый комплекс Приазовья	Петрово-Гнutowские проявления	Петрово-Гнutowская зона, зеленый флюорит из метасоматической зонки	0,13	Наши данные
		Фиолетовый флюорит из прожилков, проявление «Дружба»	0,15	» »
		Фиолетовый флюорит из Петрово-Гнutowской жилы	0,46	Е. Я. Марченко и др., 1966
		То же	0,52	О. В. Козлова, 1957
	Серединское проявление	Светло-зеленый флюорит из поздних прожилков	0,21	Е. Я. Марченко и др., 1966
		Фиолетовый флюорит из апоалясцитового метасоматита по сиениту	0,20	» »
		Фиолетовый флюорит из рудной зоны	0,55	» »
		Темно-фиолетовый флюорит	0,68	» »
	Октябрьский щелочной массив	Лиловый флюорит из нефелинового пегматита	0,02	Г. К. Еременко, 1965
		Фиолетовый флюорит из нефелинового пегматита	0,09	» »
Светло-фиолетовый в ошелоченных гранитах		0,11	С. А. Кашин и др., 1960	
Светло-зеленый флюорит из пустот в анальцимовом пегматите		0,15	» »	

Проявления	Краткая характеристика флюорита	$\Sigma TR_2O_3$	Источник	
Зона сочленения Приазовья с Донбассом	Фиолетовый флюорит из прожилков в известняках	0,07	Е. Я. Марченко и др., 1966	
	Темно-фиолетовый флюорит из рудного тела (Покрово-Киреево)	0,10	» »	
	Фиолетовый флюорит из флюоритовой руды	0,015	К. И. Якубович, 1965	
	То же	0,033	» »	
	» »	0,52	» »	
	Фиолетовый флюорит из нефелиновых сиенитов	0,39	» »	
	Фиолетовый флюорит из пегматитов малиньитов	0,58	» »	
	Фиолетовый флюорит из Ново-Троицкого проявления	0,28	Е. Я. Марченко и др., 1966	
Платформенные граниты Приазовья	Каменноуголь-ский гранитный массив	Фиолетовый флюорит из гидротермального прожилка	0,17	Наши данные
		Фиолетовый из прожилков	0,08	Е. Я. Марченко и др., 1966
	Екатериновский массив	Темно-фиолетовый флюорит из пегматита	0,31	» »
		Ярко-зеленый флюорит из гидротермального прожилка	0,04	Н. Ф. Константинов, 1967
		Фиолетовый флюорит из прожилка	0,16	К. И. Якубович, 1965
		Ярко-зеленый флюорит из прожилка	0,19	» »
		Зеленый флюорит из прожилка	0,12	К. И. Якубович, 1965
Подольская тектоническая зона	Светло-фиолетовый флюорит из цемента песчаников	0,025	Наши данные	
	Бесцветный флюорит	0,030	» »	
	Фиолетовый флюорит	0,038	» »	
	Бледно-зеленый флюорит	0,060	» »	
Коростеньский плутон	Красный церфлюорит из пегматонидных прожилков в гранитах	6,90	Наши данные	

Высокие содержания редких земель установлены во флюоритах из проявления Могилы Сторожевой, где сумма редких земель достигает в отдельных образцах 0,68%. Столь высокие содержания суммы редких земель характерно для более раннего фиолетового флюорита данного проявления, в то время как более поздние и более низкотемпературные флюориты содержат около 0,20% редких земель. Наиболее высокие содержания редких земель во флюоритах из рудопроявлений, генетически связанных с сиенитовым комплексом Восточного Приазовья, объясняются, во-первых, наиболее высокими кларками редких земель, особенно цериевой группы, в данном типе пород, и, во-вторых, тем, что в парагенезисе с флюоритом в описываемых проявлениях кристаллизуются редкоземельные минералы, в том числе паризит (Ю. Ю. Юрк, 1940; В. И. Кузьменко, 1947), что связано с высокой концентрацией ионов редких земель в гидротермальных растворах при образовании этих проявлений.

Во флюоритах из Октябрьского щелочного массива сумма редких земель составляет от 0,02 до 0,25%. Наиболее низкие содержания редких земель по данным Г. К. Еременко установлены в фиолетовом и лиловом флюорите из нефелиновых пегматитов, где их содержание составляет 0,02—0,09%. Более высокое содержание суммы редких земель характерно для темно-фиолетового флюорита из прожилков, секущих породы основного состава (табл. 20).

В различных типах флюорита из проявлений, связанных с гранитами Каменноугольского и Екатериновского массивов, устанавливается довольно постоянное содержание суммы редких земель, которое колеблется от 0,08 до 0,31% и в большинстве проанализированных флюоритов составляет около 0,15%. Наиболее высокое содержание суммы редких земель — 0,31% (по данным Е. Я. Марченко) характерно для темно-фиолетового флюорита из пегматитов Каменноугольского массива.

Весьма близкие содержания редких земель наблюдаются во флюоритах из проявлений Суцано-Пержанской тектонической зоны и пегматитов Коростеньского плутона. Флюорит из грейзена и метасоматических пород Суцано-Пержанской зоны содержит соответственно 0,19 и 0,17% суммы редких земель.

Флюориты Покрово-Киреевского месторождения и некоторых проявлений из зоны сочленения Приазовья с Донбассом отличаются довольно высокими содержаниями редкоземельных элементов при значительном колебании их содержания в различных образцах. Наиболее высокие содержания, составляющие 0,39—0,58% суммы редких земель, характерны для флюоритов, образующих минерализацию в породах Покрово-Киреевского щелочного массива, а также во флюоритовых рудах месторождения. Низкие содержания редких земель, не превышающие 0,08%, ус-

тановлены в фиолетовом флюорите из маломощных прожилков в известняках.

Флюориты Бахтынского месторождения и некоторых других проявлений Подольской тектонической зоны, имеющие наиболее низкотемпературный генезис по сравнению с флюоритами других месторождений Украины, характеризуются и наиболее низким содержанием редких земель. В бесцветном и светло-фиолетовом флюорите, слагающем центральные части зональных пойкилобластов флюорита Бахтынского месторождения, сумма редких земель составляет 0,025—0,030%. В фиолетовом флюорите из наиболее интенсивно окрашенных частей пойкилобластов содержание суммы редких земель повышается до 0,038%. В составе бледно-зеленого флюорита, слагающего внешние зоны выделений флюорита в песчаниках, содержание редких земель составляет 0,060%.

Состав редких земель во флюоритах зависит от их генезиса и генетической связи с магматическими комплексами различного состава. Наиболее существенные различия в соотношении редких земель цериевой и иттриевой групп наблюдается для флюоритов, связанных с кислыми и щелочными породами. Редкоземельные элементы цериевой группы, представленные лантаном, церием, празеодимом, неодимом, самарием, европием и гадолинием, имеют более высокую основность, чем редкоземельные элементы иттриевой группы, которые представлены тербием, диспрозием, гольмием, тулием, эрбием, иттербием и лютецием. В связи с этим элементы цериевой группы имеют тенденцию к накоплению в составе щелочных пород, в то время как иттрий и редкие земли иттриевой группы накапливаются преимущественно в составе гранитоидов (К. И. Якубович, 1965; В. И. Семенов, 1963, и др.). Состав редких земель в магматических породах определяет состав редких земель в минералах из различных типов эндогенных проявлений связанных с ними.

Для состава лантанидов из флюоритов, генетически связанных с гранитоидными комплексами Украинского кристаллического щита, характерно высокое содержание иттрия и редких земель иттриевой группы и значительное преобладание их по составу над содержанием редких земель цериевой группы. В табл. 21 приведены составы редких земель во флюоритах из пегматитов и гидротермальных проявлений Каменноугольского и Екатерининского гранитных массивов Восточного Приазовья, а также во флюорите из измененных гранитов Суццано-Пержанской зоны. Содержание иттрия в большей части изученных флюоритов составляет более половины от всей суммы редких земель и повышается в отдельных образцах до 71,0—76,1%.

Состав редких земель во флюоритах из гранитоидов Украинского кристаллического щита

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣTR
1	1,5	3,7	1,2	3,6	4,9	—	5,0	1,1	6,3	1,3	3,6	1,0	4,0	1,3	61,5	0,14
2	1,0	3,5	—	2,7	1,7	—	2,8	0,7	3,6	1,2	3,0	—	2,6	1,1	76,1	0,08
3	3,4	11,9	1,1	8,6	4,2	5,3*	—	0,7	2,9	1,5	4,2	1,0	3,7	0,1	51,4	0,06
4	2,6	5,0	—	2,6	3,5	—	1,6	—	1,7	—	3,8	4,0	4,2	—	71,0	0,04
5	23,85	19,08	—	9,52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	47,55	0,15
6	30,70	19,00	—	19,00	9,2	—	10,78	—	—	—	—	—	—	—	11,32**	0,10
7	5,75	31,25	28,75	34,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05
8	1,6	4,4	0,7	1,4	0,6	0,2	7,3	—	—	1,1	1,9	6,5	1,6	—	72,7	0,12
9	1,8	5,3	0,6	4,9	3,4	5,8*	—	1,0	5,0	1,5	5,3	1,3	6,1	0,1	57,9	0,08
10	10,9	1,7	5,85	2,75	5,0	—	10,8	—	—	—	—	—	—	—	62,00**	0,18
11	—	34,75	—	30,35	17,45	—	17,45	—	—	—	—	—	—	—	—	0,10
12	6,14	6,12	—	6,12	2,04	—	2,04	—	—	6,14	—	—	—	—	71,4**	0,17
13	12,72	33,38	3,71	12,23	2,72	—	2,72	—	4,08	0,95	5,27	3,74	2,11	0,44	16,93	5,82

1 — зеленый флюорит из пегматитов Каменногильского массива (О. А. Красильщикова, В. П. Куц, 1969); 2 — фиолетовый флюорит из пегматитов того же массива (О. А. Красильщикова, В. П. Куц, 1969); 3 — бледно-фиолетовый флюорит из пегматитов, там же (О. А. Красильщикова, В. П. Куц, 1969); 4 — фиолетовый флюорит Каменногильского массива (К. И. Якубович, 1965); 5 — темно-фиолетовый флюорит из прожилков в гранитах Каменногильского массива; 6 — фиолетовый флюорит из пегматитов во вмещающих породах Каменногильского массива; 7 — фиолетовый флюорит из грейзенов того же массива; 8 — флюорит из гранитов Екатерининского массива (К. И. Якубович, 1965); 9 — флюорит из пегматитов Екатерининского массива (О. А. Красильщикова, В. П. Куц, 1969); 10 — темно-фиолетовый флюорит из прожилков в гранитах Екатерининского массива; 11 — темно-фиолетовый флюорит из брекчированных гранитов того же массива; 12 — фиолетовый флюорит из грейзенов Суцано-Пержанской зоны; 13 — редкоземельный флюорит из пегматитов Коростеньского плутона. Анализы выполнены в химической лаборатории ВСЕГЕИ, аналитик К. А. Бакланова; анализ 13 выполнен спектральным методом в спектральной лаборатории ИМГРЭ АН СССР.

\* — сумма европия и гадолиния; \*\* — сумма иттрия и диспрозия.

Наблюдаются довольно высокие содержания некоторых лантанидов иттриевой группы: диспрозия до 5—6,3% и иттербия до 4—4,2%. Содержание церия в большей части флюоритов не превышает 10%. Более высокие содержания церия отмечаются во флюорите из гидротермальных жил и прожилков в гранитах. В этих же образцах установлено и высокое содержание лантана, достигающее 23,85%. Значительно отличается состав редких земель во флюорите из пегматитовой жилы из экзоконтактовой зоны Каменноугольского массива. Содержание иттрия и диспрозия в нем составляет только 11,32% при высоком содержании лантана (30,70%) и цериевых редких земель (церия и неодима — по 19,0%, самария — 9,2%). Возможно, что в этом случае сказывается состав вмещающих пород, представленных гнейсами и кристаллическими сланцами. Кроме этого флюорита, преобладание редких земель цериевой группы установлено в составе редкоземельного флюорита из пегматитов Коростеньского плутона. Отношение суммы редких земель цериевой группы к редким землям иттриевой группы в нем составляет 2:1; аналогичное соотношение состава редкоземельных элементов наблюдается в церфлюорите из Фалуна в Швеции (Дж. Дана и др., 1953; Минералы, 1963). Содержание лантана в редкоземельном флюорите Украины составляет 12,72% от суммы редких земель, церия — 32,38%, неодима — 12,23, иттрия — 16,93%.

Состав редких земель из флюоритов, связанных с массивами щелочных и щелочноземельных пород, отличается высоким содержанием церия и редких земель цериевой группы. В табл. 22 приведен состав редкоземельных элементов из флюорита Октябрьского щелочного массива, флюорита из проявлений, связанных с сиенитовым комплексом Приазовья, а также флюорита из Покрово-Киреевского щелочного массива и Покрово-Киреевского флюоритового месторождения. Преобладание редких земель цериевой группы наиболее отчетливо выражено в темно-фиолетовом флюорите из прожилков в породах основного состава в северной части Октябрьского щелочного массива. Церий в этом флюорите составляет 22,50% от суммы редких земель, неодим — 22,0%, самарий — 18,00, лантан — 17,50%. Иттрий в сумме с диспрозием составляет 10,0% от всей суммы редких земель. Отношение суммы редких земель цериевой группы к сумме редких земель иттриевой группы для описываемого флюорита составляет 9,0. Близкое отношение цериевых земель к иттриевым наблюдается во флюоритах из южной части Кальмиусского сиенитового массива. Во флюорите из Петрово-Гнутовской жилы установлен неодимовый максимум при высоком содержании лантана и празеодима. В фиолетовом флюорите из проявления «Дружба» лантан составляет 25,75%, неодим

Таблица 22

Состав редких земель во флюоритах из щелочных и щелочноземельных пород Украинского кристаллического щита

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣTR
1	16,0	9,60	15,4	25,0	9,60	—	9,8	—	—	—	—	—	—	—	14,4**	0,15—
2	25,75	9,27	—	18,58	15,45	—	18,59	—	—	—	—	—	—	—	12,36**	0,10
3	25,0	50,0	—	25,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,10
4	6,7	23,7	2,8	14,7	3,6	3,8*	—	0,3	3,4	1,7	2,7	0,1	2,6	0,1	33,8	0,61
5	17,5	22,5	5,0	22,0	18,0	—	5,0	—	—	—	—	—	—	—	10,00**	0,25
6	9,1	29,7	1,2	15,7	1,6	2,9*	—	0,3	1,6	0,4	0,8	0,1	0,5	0,1	36,0	0,13
7	12,0	29,1	2,4	8,6	10,6	0,7	3,9	—	0,6	0,1	6,3	5,3	1,3	—	19,1	—
8	11,8	41,3	5,0	11,8	3,2	0,3	2,1	—	0,9	—	1,2	1,9	0,5	—	20,0	0,033
9	12,7	30,0	1,3	13,3	7,3	0,5	2,4	—	1,3	—	1,8	1,8	0,6	—	27,0	0,015

1 — фиолетовый флюорит Петрово-Гнуповского проявления; 2 — темно-фиолетовый флюорит проявления «Дружба»; 3 — зеленый флюорит рудопоявления Могилы Сторожевой; 4 — бледно-фиолетовый флюорит из аляскитов, с. Серединовка (О. А. Красильщикова, В. П. Куц, 1969); 5 — темно-фиолетовый флюорит Октябрьского массива; 6 — розово-фиолетовый флюорит из пегматоидного марнуполита Октябрьского массива (О. А. Красильщикова, В. П. Куц, 1969); 7—9 — флюориты Покрово-Киреевского месторождения (К. И. Якубович, 1965). Анализы редких земель в образцах выполнены в химической лаборатории ВСЕГЕИ, аналитик К. А. Бакланова;

\* — сумма европия и гадолия; \*\* — сумма иттрия и диспрозия.



и гадолиний — по 18,58, самарий — 15,45 и церий — 9,27%. Менее отчетливо преобладание цериевой группы редких земель над иттриевыми проявляется во флюоритах Южно-Кальчикского сиенитового массива в Приазовье. Отношение суммы редких земель цериевой группы к редким землям иттриевой группы в фиолетовом флюорите проявления составляет 2:1, в более позднем зеленом флюорите иттрий и редкие земли иттриевой группы химическим анализом не установлены. Для обоих образцов флюорита характерен цериевый максимум при высоком содержании неодима и лантана (табл. 22).

Высокое содержание церия и редких земель цериевой группы присуще флюоритам из нефелиновых сиенитов и малиньитов Покрово-Киреевского массива щелочных пород. Содержание церия достигает в этих флюоритах 40,0—43,2%, лантана — 22,7—33,1 и неодима — 16,6—19,1%. Содержание иттрия в этих флюоритах составляет 3,4—5,2% от суммы редких земель (К. И. Якубович, 1965). Близкий характер распределения состава редких земель установлен для флюорита из различных типов руд Покрово-Киреевского месторождения, хотя для них преобладание редких земель цериевой группы выражено менее резко. Содержание церия в них понижается до 29,1% в некоторых образцах; кроме того, во флюоритах Покрово-Киреевского месторождения установлено высокое содержание празеодима, достигающее 10,3%. Иттрий во флюоритах из руд месторождения содержится в количестве 13,9—20,0% от суммы редких земель (Н. Ф. Константинов, К. И. Якубович, 1965). Близкий состав редких земель и преобладание цериевых редких земель над иттриевыми позволяют К. И. Якубовичу сделать вывод о генетическом родстве флюоритовых руд Покрово-Киреевского месторождения с Покрово-Киреевским массивом щелочных пород.

Состав редких земель флюорита Бахтынского месторождения характеризуется преобладанием цериевой группы редких земель над иттриевыми с величиной отношения суммы цериевых земель к сумме иттриевых земель, равной 2,8:1. В составе светло-фиолетового флюорита из этого месторождения церий составляет 26,10%, неодим — 15,93, лантан — 14,2, самарий и гадолиний соответственно 8,82 и 8,85% от суммы редких земель. Подобное распределение редких земель в составе флюорита из Подольской тектонической зоны приближается к их распределению во флюоритах, связанных со щелочными и щелочноземельными породами.

Стронций — одна из наиболее распространенных примесей во флюорите. Возможность вхождения его в состав кристаллической решетки флюорита определяется близостью ионных

радиусов кальция и стронция, а также одинаковой электроотрицательностью, что определяет их сходное поведение в процессе минералообразования. По данным В. В. Щербины и К. И. Якубовича (1963), стронций содержится в 70—90% изученных ими образцов флюорита из месторождений и проявлений различных генетических типов. По полученным нами данным, стронций в различных количествах содержится в 99% проанализированных образцов флюорита из различных месторождений и проявлений Украинского кристаллического щита и зон его сочленения с более молодыми складчатыми структурами.

Наиболее высокие содержания стронция в образцах природного флюорита составляют 3,0% в темно-фиолетовом флюорите с Кольского полуострова (В. В. Щербина, К. И. Якубович, 1963) и в темно-фиолетовом флюорите из Южной Африки — 1,34% (Steyn, 1954). Подобно тому, как состав редких земель во флюорите может служить критерием его генетической связи с магматическими комплексами кислого или щелочного состава, содержание стронция в минерале может быть использовано также для выяснения вопросов генезиса флюорита.

По данным А. П. Виноградова (1962) и К. Турекиана (Turkian, Wedepohl, 1961) наиболее высокие кларковые содержания стронция установлены в породах щелочного состава, более низкие содержания стронция наблюдаются в породах кислого и среднего состава (0,028—0,080%), и самые низкие содержания характерны для пород основного и ультраосновного состава. Согласно представлениям В. В. Буркова (1962), по содержанию стронция магматические породы могут быть расположены в следующий ряд: щелочные — средние — основные — кислые — ультраосновные. В связи с более высоким содержанием стронция в породах щелочного состава флюориты, генетически связанные с ними, оказываются обогащенными стронцием по сравнению с флюоритами, связанными с гранитоидами, а также флюоритами неустановленного генезиса.

Наиболее высокие содержания стронция во флюоритах установлены для Покрово-Киреевского месторождения, где среднее содержание стронция составляет 0,103—0,116%\*. Более низкие содержания стронция характерны для фиолетового флюорита из прожилков в известняках (0,045—0,047%). Максимальные содержания стронция установлены во флюорите из рудных залежей, где концентрация его повышается до 0,142—0,166% (табл. 23). Близкие содержания стронция во флюоритах из прожилков в известняках и эффузивах свидетельству-

---

\* Определение содержания стронция во флюоритах произведено Г. А. Кальян в Институте минеральных ресурсов методом пламенной фотометрии.

Содержание стронция во флюоритах Покрово-Киреевского месторождения и Октябрьского щелочного массива

Краткая характеристика флюорита	Sr, вес. %
Темно-фиолетовый флюорит из кальцитового прожилка в известняке	0,041
Темно-фиолетовый флюорит из прожилка в известняке	0,047
Фиолетовый флюорит из известняка	0,047
То же	0,063
Фиолетовый флюорит из кальцит-флюоритового прожилка	0,106
Фиолетовый флюорит из измененного известняка	0,108
Фиолетовый флюорит из прожилка в эффузиве	0,110
Темно-фиолетовый флюорит из милонитизированного известняка	0,110
Фиолетовый флюорит из брекчированного флюоритизированного известняка	0,112
Фиолетовый флюорит из руды	0,115
Фиолетовый флюорит из известняка с углистым веществом	0,118
То же	0,118
Флюорит из прожилка в эффузивной породе	0,120
То же	0,122
Флюорит из известняка с примазками углистого вещества	0,139
Фиолетовый флюорит из прожилков	0,157
Флюорит из массивной руды	0,166
<b>Флюориты Октябрьского щелочного массива</b>	
Бледно-розовый флюорит из гнезд в альбитите	0,053
Темно-фиолетовый флюорит из балки Потапова	0,059
Светло-фиолетовый флюорит из ошелоченных гранитов экзоконтакта щелочного массива	0,093
Светло-зеленый флюорит из пустот в анализимовом пегматите	0,099

ют о том, что состав вмещающих пород не оказывает большого влияния на состав флюорита и содержание в нем стронция.

Близкие содержания стронция наблюдаются во флюоритах из Октябрьского щелочного массива. Более низкие содержания стронция установлены во флюоритах из проявлений, связанных с сиенитовым комплексом Приазовья. Весьма низкие содержания, составляющие 0,006—0,008%, получены для двух образцов флюорита из рудопроявления в пределах эндоконтактовой части Южно-Кальчикского массива. Для флюоритов из проявлений Петрово-Гнутовской группы содержания стронция приближаются к его содержаниям во флюорите Октябрьского щелочного массива (табл. 24).

Таблица 24

Содержание стронция во флюоритах из проявлений, связанных с сиенитовым комплексом Приазовья

краткая характеристика флюорита	Sr, вес. %
Бледно-зеленый флюорит из Южно-Кальчикского массива	0,006
Фиолетовый флюорит из того же проявления	0,008
Светло-фиолетовый флюорит Петрово-Гнутовской зоны	0,045
Фиолетовый флюорит Павлопольского проявления	0,056
Флюорит из карбонатного прожилка Петрово-Гнутовской жилы	0,061
Зеленый флюорит из проявлений «Дружба»	0,066
Темно-фиолетовый флюорит из того же проявления	0,093

Дальнейшее понижение содержания стронция установлено во флюоритах из проявлений гранитоидных массивов Приазовья и Волыни. Наиболее часто содержание в этой группе флюоритов составляет от 0,015 до 0,041%. В составе темно-фиолетового флюорита из камерных пегматитов Коростеньского плутона стронций не установлен. Настоящий образец является единственным из проанализированных образцов флюоритов Украины, в составе которого пламенно-фотометрическим методом стронций не зафиксирован. В двух других образцах флюорита из пегматитов Коростеньского плутона содержание стронция составляет 0,013—0,025%. Более высокое содержание (0,048%) характерно для фиолетового флюорита из Лезниковских гранитов Коростеньского плутона. Для флюоритов из Екатеринбургского и Каменномогильского массивов в Приазовье наблюдается значительное колебание содержания стронция от 0,008—0,12% в фиолетовом флюорите из гидротермальных про-

Содержание стронция во флюоритах, связанных с гранитоидными породами Украинского кристаллического щита

Краткая характеристика флюорита	Sr, вес. %
<b>Флюориты Коростеньского плутона</b>	
Темно-фиолетовый флюорит из камерных пегматитов	Не обн.
Светло-фиолетовый флюорит того же проявления	0,025
Фиолетовый флюорит из пегматита, с. Пенязевичи	0,013
Фиолетовый флюорит из Лезниковских гранитов	0,048
<b>Флюориты из платформенных гранитов Приазовья</b>	
Фиолетовый флюорит из прожилков в гранитах Екатериновского массива	0,008
Флюорит из пегматитового прожилка того же массива	0,012
Светло-фиолетовый флюорит из грейзена Каменногильского массива	0,012
Зональный фиолетовый флюорит из пегматитового прожилка Каменногильского массива	0,021
То же	0,035
Светло-фиолетовый флюорит из альбитита, там же	0,041
Фиолетовый из альбитизированных пород, там же	0,044

жилков до 0,041—0,044% в фиолетовом флюорите из альбитизированных пород Каменногильского массива (табл. 25).

В связи с широким диапазоном условий образования флюорита в пределах Суцано-Пержанской тектонической зоны среди пород различного состава и генезиса, наблюдаются значительные колебания содержания в нем стронция. В различных

Таблица 2.6

Содержание стронция во флюоритах из проявлений Суцано-Пержанской тектонической зоны

Краткая характеристика флюорита	Sr, вес. %
Фиолетовый флюорит из грейзенизированных пород	0,012
То же	0,012
То же	0,029
Темно-фиолетовый флюорит из грейзена	0,019
Фиолетовый флюорит из измененного сиенита	0,028
Фиолетовый флюорит из милонита	0,015
Фиолетовый флюорит из грейзенизированного гранита	0,021
Фиолетовый флюорит из грейзена	0,023
<b>Флюорит из грейзенизированного сиенита</b>	<b>0,055</b>
Флюорит из метасоматической породы	0,058
Темно-фиолетовый флюорит из грейзена	0,080

типах грейзенизированных пород содержания стронция во флюорите составляют от 0,012 до 0,055, и в редких случаях — до 0,080%. В измененных гранитах, сиенитах и метасоматических породах сиенитового состава флюорит содержит от 0,028 до 0,058% стронция (табл. 26).

Таким образом, по содержанию стронция флюориты Суцано-Пержанской тектонической зоны приближаются к флюоритам из гранитоидных пород различных частей Украинского кристаллического щита.

Т а б л и ц а 27

**Содержание стронция во флюоритах Подольской тектонической зоны**

Краткая характеристика флюорита	Sr, вес. %
Светло-фиолетовый флюорит из цемента песчаников Жеребиловского проявления	0,007
Светло-фиолетовый флюорит из цемента песчаников Бахтынского месторождения	0,008
То же	0,010
» »	0,014
Темно-фиолетовый флюорит из цемента песчаников Бахтынского месторождения	0,018
То же	0,019
» »	0,024
Фиолетовый флюорит из прожилков в фундаменте Бахтынского месторождения	0,014
Фиолетовый флюорит из цемента песчаников, Сказинское проявление	0,017
Светло-зеленый флюорит из прожилков в песчаниках, Воеводчинское проявление	0,019
То же	0,014

Наиболее низкие концентрации стронция характерны для флюорита Бахтынского месторождения и некоторых других флюоритовых проявлений Подольской тектонической зоны (табл. 27). Содержание стронция в них колеблется в пределах 0,007—0,024%. Наиболее низкие концентрации стронция установлены в светло-фиолетовых разностях минерала из цемента песчаников Бахтынского месторождения. Более высокое содержание стронция обнаружено во флюоритах из прожилков в кристаллических породах фундамента в районе Бахтынского месторождения, фиолетовом, темно-фиолетовом и зеленом

флюорите из цемента песчаников, а также флюорите Воеводчинского проявления.

Содержание стронция в природном флюорите не оказывает влияния на окраску минерала. В пределах различных проявлений флюориты с разными содержаниями стронция имеют часто одинаковую окраску. Эти данные подтверждены при изучении спектров поглощения природных синтетических флюоритов, активированных стронцием. В видимой части спектров поглощения синтетических флюоритов, активированных стронцием, полосы поглощения отсутствуют (К. Пшибрам, 1959; Newnhouse et al., 1967).

По представлениям В. В. Щербины и К. И. Якубовича (1963), повышение температуры кристаллизации флюорита должно способствовать вхождению в состав его кристаллической решетки примесей, в том числе стронция. Определение температур образования флюоритов из различных месторождений и проявлений Украинского кристаллического щита и сопоставление их с данными по содержанию стронция в минерале из этих месторождений показывает, что четкая связь между температурой образования флюорита и содержанием в нем стронция отсутствует. Среднее содержание стронция во флюоритах Покрово-Киреевского месторождения составляет 0,110% (среднее по 22 пробам), а температурный интервал образования минерала — от 340 до 260° С. Среднее содержание стронция во флюоритах Суцано-Пержанской зоны, кристаллизация которых происходила в более высокотемпературном интервале (380—300° С), составляет 0,032%. Среднее содержание стронция во флюоритах из гранитоидов Приазовья составляет 0,021% и во флюоритах из проявлений сиенитовых массивов — 0,068%, хотя температурные условия образования минерала в пределах тех и других проявлений близки к температурным условиям кристаллизации флюорита на Покрово-Киреевском месторождении.

Таким образом, решающим фактором в содержании стронция во флюоритах является генетическая или парагенетическая связь с магматическими породами кислого или щелочного состава, и содержание стронция во флюорите может быть использовано в качестве критерия для установления связи этого минерала с магматическими комплексами.

Одной из постоянных примесей в составе флюорита является уран. До последнего времени литературные данные по содержанию урана во флюоритах были весьма ограниченными в связи с трудностями определения его при низких содержаниях, обычно составляющих от  $n \cdot 10^{-3}$  до  $n \cdot 10^{-2}$  %. В течение последних лет появились работы, посвященные изучению содержания урана в природных флюоритах (Н. Н. Василькова, 1965, Э. Н. Баранов, 1966; Assadi, 1966), а также выяснению

формы его вхождения в кристаллическую решетку флюорита (П. П. Феофилов, 1957; Recher, 1961; Н. Н. Василькова, 1965). Кроме того, накоплен большой материал по изучению синтетических флюоритов, активированных ураном. По данным П. П. Феофилова (1957), уран в состав флюорита наиболее легко входит в виде иона  $U^{6+}$ . При этом зарядовая компенсация происходит замещением четырех ионов фтора из восьми четырьмя ионами кислорода. Предполагается также возможность вхождения в состав флюорита ионов  $U^{4+}$  и  $U^{3+}$  (Recker, 1961; Schimitz, Rüssel, 1964; Н. Н. Василькова, 1965). По данным К. Рекера (1961), примесь урана в составе флюорита в количестве 0,5—5,0% вызывает появление темно-фиолетовой или черной окраски минерала. Спектры шестивалентного урана во флюорите изучены П. П. Феофиловым (1957), позднее Д. В. Нихоласом (1967).

Содержание урана в природных флюоритах колеблется от  $n \cdot 10^{-6}$  до  $n \cdot 10^{-4}$  % (Schimitz, Rüssel, 1946; Э. Н. Баранов, 1966). По этим данным, наиболее высокое содержание урана установлено во флюорите из Вельзендорфа, где оно составляет 0,09%. Наиболее часто встречаются содержания урана во флюорите от  $n \cdot 10^{-5}$  до  $n \cdot 10^{-3}$  % (К. Пшибрам, 1959; Э. Н. Баранов, 1966).

Содержания урана во флюоритах из проявлений и месторождений Украинского кристаллического щита, определенные с помощью изучения их радиоактивности, колеблются от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $5 - 6 \cdot 10^{-4}$  % (табл. 28). Минимальное содержание урана установлено в темно-фиолетовом флюорите из Каменноугольного массива, где оно составляет  $1 \cdot 10^{-5}$ %. В большей части проанализированных флюоритов содержание урана составляет от  $7 \cdot 10^{-5}$  до  $1 - 2 \cdot 10^{-4}$ %. К этой группе относятся флюориты из платформенных гранитоидов Приазовья и Волыни, флюориты из зоны сочленения Приазовья с Донбассом, Бахтынского месторождения, флюориты Октябрьского щелочного массива и большая часть флюоритов из проявлений, связанных с сиенитовыми массивами Приазовья. Несколько более высокие содержания урана установлены во флюорите Суццано-Пержанской зоны и флюорите из проявлений Южно-Кальчикского сиенитового массива, где они составляют  $3 - 6 \cdot 10^{-4}$ %. Полученные данные не позволяют установить какой-либо закономерности между содержанием урана во флюоритах и генетическим типом его проявлений.

Высокое содержание урана в синтетических и природных флюоритах вызывает появление фиолетовой, красной и темно-фиолетовой окраски минерала. При низком содержании урана в проанализированных образцах связи между интенсивностью фиолетовой окраски и содержанием урана не наблюдается.



## Содержание урана во флюоритах Украинского кристаллического щита

Месторождение, рудопроявление	Цвет минерала	Содержание, %
Покрово-Киреево	Фиолетовый	$8 \cdot 10^{-5}$
Покрово-Киреево	» »	$8 \cdot 10^{-5}$
Дружба, Южно-Кальмиусский сиенитовый массив	Темно-фиолетовый	$8 \cdot 10^{-5}$
Каменноугольский гранитный массив	Фиолетовый	$8 \cdot 10^{-5}$
То же	Светло-фиолетовый	$8 \cdot 10^{-5}$
Коростеньский плутон, Лезники	Светло-фиолетовый	$8 \cdot 10^{-5}$
Павлополь, Кальмиусский сиенитовый массив	Зеленый	$7 \cdot 10^{-5}$
Петрово-Гнутово, Кальмиусский сиенитовый массив	Светло-фиолетовый	$7 \cdot 10^{-5}$
Пегматиты Коростеньского плутона	Светло-фиолетовый	$7 \cdot 10^{-5}$
<b>Солонечное, Забайкалье</b>	Густо-темно-фиолетовый	$7 \cdot 10^{-5}$
Каменноугольский гранитный массив	Темно-фиолетовый	$1 \cdot 10^{-5}$
Дружба, Кальмиусский сиенитовый массив	Фиолетовый	$6 \cdot 10^{-4}$
Кременевское, Кальмиусский сиенитовый массив	Фиолетовый	$5 \cdot 10^{-4}$
Суцано-Пержанская зона	» »	$3 \cdot 10^{-4}$
То же	» »	$3 \cdot 10^{-4}$
Екатериновский гранитный массив	» »	$2 \cdot 10^{-4}$
Могилы Сторожевая, Южно-Кальчикский сиенитовый массив	Зеленый	$2 \cdot 10^{-4}$
Коростеньский плутон, Пенязевичи	Светло-фиолетовый	$1 \cdot 10^{-4}$
Октябрьский щелочный массив	Темно-фиолетовый	$1 \cdot 10^{-4}$
Бахтыньское месторождение	Фиолетовый	$1 \cdot 10^{-4}$

Так, максимальное содержание урана — 0,022% установлено в почти бесцветном прозрачном флюорите из пегматитов. На отсутствие прямой связи между окраской флюоритов и содержанием в них урана указывает также Н. Н. Василькова (1965).

При изучении спектров термолюминесценции флюоритов Украинского кристаллического щита в главе 7 приведены данные по спектрам шестивалентного урана, которые наблюдались в температурном интервале от 300 до 450° С. Спектр шестивалентного урана зафиксирован в образцах флюорита с несколько повышенными содержаниями урана — от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  % (флюориты Подольской тектонической зоны, Октябрьского массива, Южно-Кальчикского массива). Спектр шестивалентного урана в исследуемых образцах аналогичен спектру шестивалентного урана в синтетических флюоритах, изученных П. П. Феофиловым (1957), однако имеет несколько более простое строение.

По данным химического и спектрального анализов в составе флюоритов Украинского кристаллического щита устанавливаются примеси кремния, алюминия, магния, железа, марганца, титана, ванадия, бария, меди, свинца, кобальта, никеля и реже некоторых других элементов. Наличие таких элементов-примесей, как барий и свинец, может быть объяснено вхождением их ионов в кристаллическую решетку флюорита в связи с близостью их ионных радиусов к ионным радиусам кальция. По данным В. В. Щербины и К. И. Якубовича (1963) при вхождении в кристаллическую решетку флюорита трехвалентных ионов железа и некоторых других, компенсация их положительных зарядов может осуществляться за счет одновременного вхождения во флюорит ионов одновалентных металлов.

Постоянное вхождение в состав флюорита примесей, положение которых в кристаллической решетке не может быть объяснено с точки зрения существующих представлений об изоморфизме, Н. Н. Василькова (1965) связывает с внеструктурными примесями. Подобные примеси могут концентрироваться в дефектах кристаллической решетки минерала.

Количество внеструктурных примесей во флюоритах зависит от генетического типа их месторождений, степени зернистости образцов и некоторых других особенностей. Способность флюорита захватывать внеструктурные примеси во многом определяется скоростью его кристаллизации, а также температурными условиями роста минерала.

Присутствие в составе флюорита кремния (кремнекислоты), алюминия, щелочей и железа частично может быть объяснено механическими примесями кварца, полевых шпатов и некоторых других минералов, от которых не удается полностью избавиться при выделении мелко- или микрозернистых разновидностей флюорита.

Содержание кремнекислоты в большинстве проанализированных флюоритов из месторождений и рудопоявлений Украины колеблется от 0,10 до 0,40%. Примесь кремнезема не установлена во флюорите из камерных пегматитов Коростеньского плутона и одном образце флюорита из цемента песчаников Бахтынского месторождения. Примесь алюминия не установлена в большей части проанализированных флюоритов, в части образцов содержатся только его следы. Содержание окисного железа свидетельствует о механической примеси посторонних минералов.

Присутствие в составе флюорита воды и щелочей связано с газово-жидкими включениями. По данным изучения состава водных экстракций из флюоритов, содержание в них щелочей может достигать 0,005% и выше (Г. Г. Грушкин, 1953, 1958). Наличие газово-жидких включений с твердой фазой в виде кристалликов галита и некоторых других минералов свидетельствует о высокой концентрации солей в жидкости включений, при этом содержание щелочей может намного превышать приведенную выше цифру. Определение содержания воды в составе газово-жидких включений во флюорите произведено Г. Г. Грушкиным (1953, 1958) для некоторых месторождений в Средней Азии. При этом было допущено, что вся потеря веса при прокаливании связана с испарением жидкой фазы включений. По этим данным, содержание растворов во флюорите из месторождения Аурахмат в Средней Азии составляет от 0,04 до 0,12%. Более высокие зна-

Таблица 29

Анализы водных вытяжек из включений во флюоритах, мг на 100 г навески

Краткая характеристика	K <sup>1+</sup>	Na <sup>1+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
1. Флюорит слабо окрашенный из пегматитов	0,04	1,6	0,24	3,3	Не опред.	Не опред.
2. Темно-фиолетовый флюорит из пегматитов	0,2	1,6	Не опред.	3,1	Не опред.	Не опред.
3. Темно-фиолетовый из кварцевых жил с флюоритом	0,028	0,043	Не опред.	0,009	—	—
4. Фиолетовый из кварцевых жил с флюоритом	0,0004	0,148	0,033	0,019	—	—
5. Зеленоватый из кварцевых жил с флюоритом	0,0001	0,022	—	0,024	—	—

1, 2 — флюорит из пегматитов Центрального Казахстана (Захарченко, Средней Азии (Грушкин, Прихидько, 1952).

чения получены Д. Амесом (Ames, 1958) для флюорита из Нью-Мехико — от 0,17 до 0,19%.

Высокое содержание жидкости во включениях флюоритов, вероятно, связано со свободными условиями роста минерала в пределах открытых пустот и трещин. В табл. 29 по литературным данным приведен состав водных вытяжек из флюоритов различного генезиса. По этим данным более высокие концентрации щелочных металлов, хлора и фтора характерны для вытяжек из флюоритов высокотемпературного генезиса (флюорит из пегматитов) по сравнению с более низкотемпературными флюоритами гидротермального генезиса.

Определение содержания бериллия показало его присутствие в большей части проанализированных образцов. Из девятнадцати проанализированных химическим методом флюоритов бериллий не установлен в составе трех образцов — фиолетовом флюорите Павлопольского проявления в Кальмиусском сиенитовом массиве, флюорите из Мало-Терсянского массива и в одном образце флюорита из Сущано-Пержанской зоны. Содержание бериллия в большей части проанализированных флюоритов колеблется от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  %. Несколько более высокие содержания бериллия установлены в составе флюоритов из метасоматических пород краевой части Украинского кристаллического щита и некоторых флюоритов из зоны сочленения Приазовского выступа с Донбассом, где они составляют от  $3,3 \cdot 10^{-4}$  до  $8,5 \cdot 10^{-4}$  %.

Al <sup>3+</sup>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cl <sup>1-</sup>	F <sup>1-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>1-</sup>	Σ катионов, мг/экв	Σ анионов, мг/экв
Не опред.	Не опред.	0,3	4,3	2,6	0,3	Не опред.	0,258	0,262
Не опред.	Не опред.	Не опред.	4,2	2,7	Не опред.	Не опред.	0,230	0,260
—	—	—	0,071	0,011	—	—	0,081	0,081
—	—	—	0,190	0,011	—	0,012	0,21	0,21
—	—	—	0,008	0,005	—	0,036	0,049	0,049

Венедиктов, Соколова, 1958); 3—5 — флюорит месторождения Аурахмат в

По данным полуколичественного спектрального анализа, содержание многих элементов-примесей в составе флюорита неодинаково для различных его проявлений. Флюориты Покрово-Киреевского месторождения характеризуются содержанием бария в количестве 0,01—0,1%, титана — 0,001—0,1%, меди и ванадия — 0,001—0,005%.

Для флюоритов Суцано-Пержанской зоны характерно присутствие во флюоритах титана в количестве от 0,005 до 0,01%, свинца в количестве от следов до 0,001%, в части образцов зафиксированы следы меди, кобальта и ванадия.

Флюориты из проявлений южной части Кальмиусского массива содержат свинец, медь и титан в количестве от следов до 0,01%. Кроме того, в этих флюоритах установлены следы никеля и кобальта.

Во флюоритах Бахтынского месторождения и Подольской тектонической зоны элементы-примеси представлены титаном, ванадием, медью, свинцом и никелем. Примесь свинца, меди и никеля характерна для флюоритов из всех проявлений Подольской тектонической зоны. Необходимо отметить, что в пределах Бахтынского месторождения и некоторых других проявлений этого района в парагенезисе с флюоритом находятся минералы меди и свинца.

Таким образом, изучение состава флюоритов, в особенности содержания в них таких важнейших примесей, как редкие земли и стронций, позволяет выявить многие вопросы генезиса минерала, связи его рудопроявлений с магматическими комплексами и многие другие.

## Глава 7

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФЛЮОРИТОВ УКРАИНЫ

В течение последнего десятилетия широкое развитие получили работы, посвященные изучению фотолюминесценции, термолюминесценции, электронного парамагнитного резонанса и некоторых других физических свойств синтетических флюоритов, активированных редкоземельными элементами. Большой интерес к всестороннему изучению флюорита вызван использованием его в электронике, оптической промышленности и т. д. Широкое использование флюорита в технике стало возможным благодаря разработке методов выращивания синтетических флюоритов, активированных различными редкоземельными элементами. Получение монокристаллов флюорита, активированного различными лантанидами, дало возможность на этом минерале детально ис-

следовать их спектры люминесценции, поглощения, концентрационную зависимость интенсивности люминесценции и поглощения и некоторые другие свойства.

Изучение спектров люминесценции природных флюоритов до последнего времени не давало надежных результатов в связи с тем, что спектры индивидуальных редких земель были изучены недостаточно и отсутствовали надежные эталонные спектры для сопоставления с ними данных по природным образцам флюорита. Изучение спектров природных образцов представляет большие трудности, поскольку в их составе совместно присутствуют многие лантаниды, часть из которых находится как в двухвалентном, так и в трехвалентном состоянии.

Сложность спектров лантанидов определяется специфически особенностями строения их внешних электронных оболочек. Лантаниды образуют следующую за лантаном группу из четырнадцати элементов, весьма близких по своим химическим свойствам. В основе электронной конфигурации лантана лежит устойчивая электронная конфигурация инертного газа ксенона, за которой расположены три электрона  $5d6s^2$ . В связи с этим единственным устойчивым состоянием иона лантана является трехвалентное состояние, при котором потеря трех внешних электронов приводит его электронную конфигурацию к конфигурациям ксенона ( $5s^2 5p^6$ ). Появление дополнительных электронов у лантанидов приводит не к достройке  $d$ -оболочки, а к возникновению новой  $4f$ -оболочки, что является энергетически более выгодным. Электронная конфигурация атома церия, следующего в периодической системе непосредственно за лантаном, представлена ксеноновой оболочкой, за которой следуют  $4f^2 6s^2$ , благодаря чему церий может образовывать ион  $Ce^{+4}$ . Образование электронных конфигураций следующих редкоземельных элементов происходит путем последовательного заполнения  $4f$ -оболочки. Электронная конфигурация предпоследнего элемента из группы лантанидов — иттербия — имеет вид  $(Xe) 4f^{14} 6s^2$  и последнего лантанида — лютеция — соответственно  $(Xe) 4f^{14} 5d 6s^2$ . Наиболее устойчивыми для лантанидов являются полностью или наполовину заполненная  $4f$ -оболочка. В результате более устойчивыми двухвалентными ионами являются ионы европия и иттербия, поскольку потеря двух электронов  $6s$  приводит их к электронному состоянию, при котором в  $4f$ -оболочке содержится соответственно 7 и 14 электронов. Для следующих за европием и иттербием гадолиния и лютеция устойчивым является трехвалентное состояние их ионов, при котором оболочка  $4f$  у них также содержит соответственно 7 и 14 электронов (Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, 1969).

В спектрах фотолюминесценции природных и синтетических флюоритов большие различия устанавливаются для ионов лантанидов в двух- и трехвалентном состоянии.

При замещении ионов кальция в структуре флюорита ионами трехвалентных редких земель (гетеровалентный изоморфизм), последние имеют избыточный положительный заряд, компенсация которого происходит различными способами. Различные виды компенсации заряда зависят от многих причин, и в первую очередь от восстановительных или окислительных условий образования флюорита, концентрации в его составе редкоземельных ионов.

Кристаллизация флюорита в восстановительных условиях, при выращивании минерала без доступа кислорода, в случае низкой концентрации в его составе активатора, компенсация избыточного положительного заряда может осуществляться вхождением в его кристаллическую решетку дополнительных ионов фтора, располагающихся на расстоянии более одной элементарной ячейки от соответствующих ионов лантанидов. При подобной нелокальной компенсации заряда возникают центры с кубической симметрией (Feofilov, 1964; Merz, Persham, 1967).

При низкой концентрации активатора во флюоритах, кристаллизовавшихся также в восстановительных условиях, часто осуществляется локальная компенсация избыточного заряда вхождением дополнительных ионов фтора в состав октаэдрических пустот в ближайшем окружении редкоземельных ионов. При этом возникают центры с тетрагональной симметрией. Подобные центры установлены в составе синтетических флюоритов при изучении спектров их фотолюминесценции, спектров поглощения, парамагнитного резонанса и т. д. (Feofilov, 1964; П.П. Феофилов, 1965 и др.). Вероятно, в образцах природных флюоритов подобная компенсация избыточного положительного заряда пользуется широким распространением. При высокой концентрации трехвалентных редкоземельных ионов в кристаллах флюорита, кристаллизовавшегося в восстановительных условиях, в его составе химическими методами устанавливается присутствие фтора в количестве, достаточном для полной компенсации редкоземельных ионов. По данным Б. В. Александрова и Л. С. Гарашина (1969), кристаллохимическая формула изученного ими синтетического редкоземельного флюорита, активированного церием, следующая:  $\text{Ca}^{2+}_{0,617} \text{Ce}^{3+}_{0,383} \text{F}^{-3}_{2,383}$ , или в общем виде:  $\text{Ca}^{2+}_{1-x} \text{TR}^{3+x} \text{F}^{-2+x}$ . Рентгенографические исследования тонкой структуры подобных кристаллов позволили этим исследователям установить, что вхождение дополнительных ионов фтора в кристаллическую решетку флюорита происходит замещением одного иона фтора в вершине куба двумя ионами, смещенными вдоль объемной диагонали куба в сторону вакантной общей вершины.

При кристаллизации флюорита в восстановительных условиях в присутствии ионов одновалентных щелочных металлов (натрия и других), компенсация положительного заряда трехвалент-

ных ионов лантанидов может осуществляться при одновременном замещении двух соседних ионов кальция редкоземельным ионом и одновалентным ионом щелочного металла в двух соседних элементарных ячейках кристаллической решетки. При этом происходит образование сложных центров с ромбической симметрией (П. П. Феofilов, 1965, и др.). В синтетических флюоритах в качестве соактиватора вместо щелочных металлов может быть использован водород (Peled, Yatsiv, 1967).

Образование флюорита в природных условиях и выращивание синтетических флюоритов с добавками редких земель в атмосферных условиях приводит к вхождению в его состав кислорода, который в этом случае компенсирует избыточный положительный заряд редкоземельных ионов в трехвалентном состоянии. Замещение ионов фтора ионами кислорода в узлах кристаллической решетки приводит к возникновению центров с тригональной симметрией (Feofilov, 1964; Merz, Persham, 1967). Подобный тип зарядовой компенсации характерен для природных флюоритов с высокой концентрацией редких земель (Н. В. Белов, 1950; Е. И. Семенов, 1963). В составе редкоземельного флюорита из пегматитов Украинского кристаллического щита также осуществляется подобное замещение, что фиксируется низким содержанием в минерале фтора.

Вхождение в кристаллическую решетку флюорита ионов двухвалентных лантанидов не требует зарядовой компенсации. Как указывалось выше, наиболее устойчивыми в двухвалентном состоянии являются ионы европия и иттербия. Их примесь фиксируется в составе природных флюоритов по характерным спектрам фотолюминесценции. Несмотря на высокую устойчивость в двухвалентном состоянии остальных редкоземельных ионов, за исключением лютеция, все они могут быть введены в синтетический флюорит в качестве активатора. Введение редкоземельных ионов в состав синтетического флюорита может быть осуществлено при выращивании его в сильно восстановительных условиях. Кроме того, переход редкоземельных ионов из трехвалентного в двухвалентное состояние в составе флюорита может происходить под действием жесткого излучения (рентгеновских, гамма-лучей и т. д.). Подобное восстановление трехвалентных редкоземельных ионов до двухвалентного состояния осуществлено также для всех редкоземельных ионов за исключением лютеция (Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, 1969; McClure, Kiss, 1963). Наблюдаются большие различия между спектрами люминесценции двух- и трехвалентных ионов лантанидов в кристаллах типа флюорита. Спектры двухвалентных редких земель имеют характер широких бесструктурных полос, положение максимума которых может несколько изменяться. Возникновение этих полос связано с электронными переходами из конфигурации  $4f^k$  в

смешанную конфигурацию  $4f^{k-1} 5d$ . Характер спектров люминесценции двухвалентных редкоземельных ионов зависит от относительного положения нижайшего возбужденного уровня  $4f^k$  и смешанной конфигурации  $4f^{k-1} 5d$ . Если нижайший возбужденный терм  $4f^k$  находится выше границы перехода в смешанную конфигурацию  $4f^{k-1} 5d$ , что имеет место для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{2+}$ , то излучательным оказывается нижайшее состояние конфигурации  $4f^{k-1} 5d$ , и люминесценция характеризуется широким спектром (П. П. Феофилов, 1965). В случае, если нижайший возбужденный терм конфигурации  $4f^k$  расположен ниже границы смешанной конфигурации, электронные переходы, вызывающие люминесценцию, происходят в пределах конфигурации  $4f-4f$ . В этом случае спектры люминесценции имеют линейчатый характер и напоминают спектры трехвалентных редкоземельных ионов (Feofilov, 1964; П. П. Феофилов, 1965).

Спектры двухвалентных редкоземельных ионов во флюорите в настоящее время детально изучены (К. Пшибрам, 1959; McClure, Kiss, 1963; П. П. Феофилов, 1965, и др.). В видимой части спектра в интервале от 400 до 700 нм расположены полосы люминесценции двухвалентных европия, самария и иттербия. Полоса двухвалентного европия расположена в фиолетовой части спектра и имеет для синтетических флюоритов максимум при 425 нм. При температуре  $-196^\circ\text{C}$  в спектре появляется тонкая дополнительная линия при 413 нм (П. П. Феофилов, 1956, 1957, и др.). Широкая полоса люминесценции двухвалентного европия вызывает голубое свечение флюоритов в ультрафиолетовом свете. Фотолюминесценция ионов двухвалентного иттербия в кристаллах флюорита проявляется только при температуре жидкого азота и не наблюдается при комнатной температуре. Полоса фотолюминесценции двухвалентного иттербия в синтетическом флюорите имеет максимум при 570 нм. В природных образцах флюорита максимум полосы двухвалентного иттербия не имеет постоянного положения и может изменяться от 523 до 547 нм по Н. Н. Васильковой (1965) до 545—575 нм по О. А. Красильниковой и В. П. Куцу (1969). Более сложный характер спектра установлен для двухвалентного самария в кристаллах флюорита. По данным П. П. Феофилова (1956, 1965), при комнатной температуре люминесценция двухвалентного самария в синтетическом флюорите представлена широкой полосой на границе видимой и ближней инфракрасной частей спектра с максимумом около 740 нм. При охлаждении образцов до температуры  $-160^\circ\text{C}$  в спектре люминесценции появляется отчетливая структура, и отдельные линии имеют максимумы при 690,2, 708,4, 717, 720,2, 724 и 727,8 нм. Спектры люминесценции всех остальных редкоземельных ионов в двухвалентном состоянии расположены за пределами видимой части спектра, в том числе



спектральные линии двухвалентных диспрозия, гольмия, эрбия и тулия расположены в ближней инфракрасной области в интервале от 1000 до 2500 *нм* (П. П. Феофилов, 1965).

Более сложными являются спектры трехвалентных редкоземельных ионов в кристаллах типа флюорита. Все они имеют линейчатый характер и состоят из большого числа линий, которые даже в составе синтетических флюоритов до настоящего времени полностью не интерпретированы. По данным М. А. Ельяшевича (1953) в спектрах отдельных редкоземельных ионов в области от 220 до 8000 *нм* насчитывается от 1200 до 3432 линий. Наибольшее число линий установлено в составе спектров тербия и диспрозия. Наиболее полные данные по спектрам люминесценции и поглощения редкоземельных элементов по состоянию на 1953 г. приведены в работе М. А. Ельяшевича (1953). В течение последних десятилетий продолжают интенсивные исследования спектров редкоземельных ионов в кристаллах типа флюорита. Обобщающие данные по ним приведены в работах П. П. Феофилова (1964, 1965 и др.), М. Вебера и Р. Беирига (Weber, Beirig, 1964) и некоторых других. Кроме того, многочисленные работы посвящены детальному исследованию спектров отдельных редкоземельных ионов (Ю. К. Воронько и др., 1965; Б. П. Захарченя, И. Б. Русанов, 1966; Rabbiner, 1963a, 1963b; Kiss, Staebler, 1965, и др.).

Спектры трехвалентных редких земель полностью определяются переходами внутри электронной конфигурации  $4f$ . Защищенность  $4f$ -оболочки внешними электронными оболочками приводит к тому, что электронные переходы в ее пределах слабо подвержены влиянию окружения. В результате спектры, с одной стороны, имеют линейчатый характер, и с другой — спектры редкоземельных ионов в трехвалентном состоянии весьма близки в составе различных основ, представленных фторидами щелочно-земельных и щелочных металлов, окислами, комплексными соединениями и растворами (К. Пшибрам, 1959; П. П. Феофилов, 1964).

По данным М. А. Ельяшевича (1953), П. П. Феофилова (1964, 1965), спектральные линии лантанидов охватывают широкий интервал спектра от 200—220 *нм* до 7000—8000 *нм*. В кристаллах флюорита установлена люминесценция всех без исключения редкоземельных ионов. Спектры церия и гадолиния состоят из серии линий в ультрафиолетовой области, что связано с особенностями электронных конфигураций их трехвалентных ионов, представленных соответственно для церия  $(Xe)4f$  и для гадолиния  $(Xe)4f^7$  (Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, 1969). В видимой области спектра расположены линии и серии линий празеодима, самария, европия, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия и тулия. Спектральные линии трехвалентных ионов неодима и иттербия

расположены в инфракрасной области, где наблюдается также часть линий самария, эрбия и некоторых других редких земель.

Нами были изучены спектры фотолюминесценции флюоритов из различных месторождений и рудопоявлений Украинского кристаллического щита. Для сопоставления изучались также спектры люминесценции флюоритов из некоторых месторождений Забайкалья и Дальнего Востока.

Спектры люминесценции изученных флюоритов при комнатной температуре в большинстве случаев имеют простой состав и характеризуются голубой люминесценцией, связанной с примесью ионов двухвалентного европия. Голубая люминесценция установлена в 75% всех изученных образцов из месторождений Украины и Забайкалья. По данным А. Ньюхауза и других (Newhous et al., 1967), изучавших спектры фотолюминесценции природных флюоритов из различных флюоритовых месторождений мира, голубая люминесценция двухвалентного европия наблюдается у 80% всех изученных этими исследователями образцов. Широкое распространение голубой люминесценции двухвалентного европия установлено Н. Н. Васильковой (1965) во флюоритах из различных месторождений СССР.

Спектр люминесценции двухвалентного европия в изученных флюоритах представлен широкой полосой, положение максимума которой изменяется в интервале от 427 до 435 нм. Какой-либо закономерности в положении этого максимума не установлено. В широких пределах изменяется интенсивность люминесценции данной полосы. Наиболее высокая интенсивность люминесценции двухвалентного европия установлена во флюоритах из Октябрьского щелочного массива и проявлений в южной части Кальмиусского сиенитового массива, где она составляет от 100 до 440 условных единиц. Более низкая интенсивность люминесценции данной полосы характерна для фиолетовых и темно-фиолетовых флюоритов из рассматриваемых проявлений. Для флюоритов из рудопоявлений, генетически связанных с массивами платформенных гранитоидов Приазовья и северо-западной части Украинского кристаллического щита, интенсивность свечения полосы двухвалентного европия не превышает нескольких условных единиц и слабо отличается от фона. Для многих образцов флюорита люминесценция двухвалентного европия не фиксируется. К подобным флюоритам относится прозрачный флюорит из камерных пегматитов Коростеньского плутона, фиолетовый и светло-фиолетовый флюорит из брекчированного гранита и прожилков в Каменномогильском массиве, некоторые образцы флюорита из проявлений Суцано-Пержанской тектонической зоны.

Низкая интенсивность или полное отсутствие люминесценции во флюоритах из гранитных массивов связана с низкими концентрациями в них европия.

Интенсивность люминесценции двухвалентного европия во флюоритах Подольской тектонической зоны и Бахтынского месторождения, а также флюоритов из зоны сочленения Приазовья с Донбассом составляет для большей части проанализированных образцов от 10 до 100—150 условных единиц.

Полученные данные по спектрам люминесценции двухвалентного европия во флюоритах кристаллического щита подтверждают преимущественное накопление европия (вместе с другими редкими землями цериевой группы) во флюоритах, генетически связанных со щелочными породами, и его низкое содержание во флюоритах, связанных с гранитоидами.

Изучение особенностей люминесценции двухвалентного европия во флюоритах из месторождений Украины и некоторых месторождений Забайкалья свидетельствует о том, что более высокая интенсивность голубой люминесценции наблюдается у зеленых флюоритов, где она составляет от 100 до 500 условных единиц, более низкая интенсивность характерна для бесцветных и светло-фиолетовых флюоритов (от 10 до 100 условных единиц), а в темно-фиолетовых флюоритах она обычно отсутствует. У образцов зеленых флюоритов интенсивность голубой люминесценции возрастает с увеличением интенсивности окраски. Вместе с тем изучение спектров поглощения флюоритов (П. П. Феофилов, 1956; К. Пшибрам, 1959; Newhous et al., 1967, и др.) показывает, что зеленая окраска синтетических и природных образцов связана с примесью двухвалентного самария, имеющего интенсивные полосы поглощения в красной части спектра с максимумом 632 нм и в фиолетовой части спектра с максимумом около 425 нм. Интенсивность зеленой окраски флюоритов зависит от концентрации в нем двухвалентного самария. Таким образом, непосредственной связи между зеленой окраской флюоритов и интенсивностью голубой люминесценции в нем двухвалентного европия нет; в связи с тем, что самарий и европий являются соседними элементами в группе лантанидов, более высокие концентрации во флюоритах самария, которые фиксируются появлением зеленой окраски минерала, обычно свидетельствуют о более высоких содержаниях европия, с чем связано повышение интенсивности голубой люминесценции флюоритов.

Сравнительное изучение флюоритов, не подверженных нагреванию и прокаленных при температурах 500—700 и 1000°С, свидетельствует о том, что прокаливание образцов при температуре 500—600°С вызывает повышение интенсивности голубой люминесценции двухвалентного европия (табл. 30). Прокалива-

ние флюоритов производилось в муфельной печи при температурах 500—600 и 1000° С в течение 10 мин.

Увеличение интенсивности люминесценции при нагревании начинается с температуры 300—400° С и достигает максимума при прокаливании образцов при температурах около 500° С. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Прокаливание флюоритов при температурах 1000° С приводит к полному исчезновению голубой люминесценции двухвалентного европия в результате его полного окисления и перехода в трехвалентное состояние. Подобное изменение спектров природных флюоритов было изучено В. Ф. Барабановым и Г. Н. Гончаровым (1967) и другими исследователями. Для синтетических флюоритов, активированных

Таблица 30

**Изменение интенсивности люминесценции двухвалентного европия во флюоритах при их прокаливании**

Краткая характеристика образца флюорит	Интенсивность люминесценции для максимума 427—4365 нм., усл. ед.		
	Не прокаленные	500—600°С	1000°С
Октябрьский массив, бесцветный из нефелинового пегматита	250	570	—
Покрово-Киреево, бледно-зеленый	280	510	—
Кальмиусский массив, проявление «Дружба», фиолетовый	40	270	—
Т а м ж е, проявление Павлополь	440	650	—
Каменногильский массив, бледно-зеленый из грейзена	90	280	—
Бахтынское месторождение, светло-фиолетовый из песчаника	56	65	—
Коростеньский плутон, фиолетовый из камерных пегматитов	—	55	—
Каменногильский массив, темно-фиолетовый из грейзена	—	28	—
Забайкалье, месторождение Усугли, светло-зеленый	120	208	—
Малый Хинган, зеленый	550	600	—
Забайкалье, месторождение Солонечное, светло-зеленый	45	115	—
Т а м ж е, темно-фиолетовый до черного	5	24	80

двухвалентными редкими землями, процессы окисления детально изучены В. В. Архангельской (В. В. Архангельская и др., 1969, и др.). Переходы двухвалентных редкоземельных ионов в трехвалентное состояние сопровождаются процессом термолюминесценции. Ниже некоторые процессы термолюминесценции флюоритов будут охарактеризованы более подробно.

Желтая люминесценция двухвалентного иттербия во флюоритах проявляется только при температурах жидкого азота. Спектр люминесценции двухвалентного иттербия представлен широкой бесструктурной полосой с максимумом при 570 нм для синтетических флюоритов (П. П. Феофилов, 1964, 1966). Для флюоритов из проявлений Приазовья максимум полосы иттербия расположен в интервале 545—575 нм (О. А. Красильщикова, В. П. Куц, 1969). При содержании во флюоритах одновременно двухвалентных европия и иттербия в зависимости от их концентрации и преобладания одного из этих лантанидов изменяется цвет люминесценции минерала. В связи с близкой интенсивностью люминесценции европия и иттербия при их равной концентрации, голубой цвет люминесценции свидетельствует о значительном преобладании европия, желтый цвет — о преобладании иттербия, и белесое свечение образцов флюорита — о приблизительно равной концентрации их во флюорите (К. Пшибрам, 1959; Н. Н. Василькова, 1965).

Наиболее интенсивно люминесценция двухвалентного иттербия проявляется во флюоритах из гранитных массивов Приазовья и северо-западной части щита. В пределах Каменногильского массива интенсивная желтая люминесценция иттербия наблюдается в темно-фиолетовом флюорите из грейзена, в зеленом и светло-фиолетовом флюорите из пегматитов в экзоконтактовой части массива и некоторых других образцах. В пределах Коростеньского плутона флюорит с желтой люминесценцией иттербия развит в камерных пегматитах, в пегматитах из района Игнатполя и некоторых других. Желтая люминесценция характерна для многих образцов флюорита из проявлений Сущано-Пержанской зоны, в том числе для фиолетовых флюоритов из прожилков в измененных гранитах, для желтого флюорита из гранитов, зеленого флюорита из прожилка в грейзенизированном граните. Среди изученных нами образцов флюорита из месторождений Забайкалья и Дальнего Востока люминесценция двухвалентного иттербия интенсивно проявляется в фиолетовом флюорите Вознесенского месторождения и некоторых образцов бесцветного и белого флюорита из Абагайтуя.

Одновременная люминесценция двухвалентного европия и иттербия (цвет люминесценции белый, желтоватый и голубоватый) отмечается во флюоритах из проявлений, связанных с сиенитовыми массивами Приазовья, а также в некоторых раз-

ностях флюорита Сушано-Пержанской тектонической зоны. Отсутствие люминесценции двухвалентного иттербия установлено в темно-фиолетовом флюорите Октябрьского щелочного массива, части флюоритов из зоны сочленения Приазовья с Донбасом, Покрово-Киреевского массива и некоторых других. Таким образом, полученные данные по люминесценции двухвалентного иттербия во флюоритах подтверждают его более высокие концентрации во флюоритах, генетически связанных с гранитоидами, и наиболее низкие — во флюоритах из щелочных пород, а также проявлений, генетически или парагенетически связанных со щелочными породами.

Прокаливание флюоритов при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  приводит также к усилению интенсивности люминесценции полосы двухвалентного иттербия. Прокаливание при более высоких температурах вызывает понижение интенсивности его люминесценции, и прокаливание при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 10 мин приводит к полному исчезновению желтой люминесценции благодаря окислению двухвалентного иттербия до трехвалентного состояния.

Спектр люминесценции двухвалентного самария в кристаллах флюорита представлен при комнатной температуре широкой полосой на границе видимой и инфракрасной частей спектра с максимумом около  $730\text{ нм}$  (П. П. Феофилов, 1956, 1965). По данным К. Шибрама (1959) в образцах природных флюоритов иногда также отмечается полоса люминесценции двухвалентного самария.

При исследовании спектров люминесценции флюоритов Украины и некоторых образцов флюорита из Забайкалья полоса двухвалентного самария достоверно установлена у редкоземельного флюорита из пегматитов северо-западной части щита. Эта полоса расположена в интервале от  $675$  до  $700\text{ нм}$  с максимумом при  $690\text{ нм}$ . На ее фоне расположена интенсивная линия  $680\text{ нм}$ , которая интерпретирована как линия трехвалентного празеодима. После прокаливания образца редкоземельного флюорита полоса двухвалентного самария полностью исчезает. Кроме того, в спектрах люминесценции двух образцов флюорита из грейзенов Каменномогильского массива установлены слабые полосы с максимумом при  $675\text{ нм}$ , которые предположительно интерпретированы как полосы двухвалентного самария. При прокаливании образцов при температуре  $300^{\circ}\text{C}$  полосы сохраняются без заметного изменения интенсивности. Прокаливание флюоритов при температурах  $700$  и  $1000^{\circ}\text{C}$  вызывает исчезновение красной люминесценции, что связано, вероятно, с процессом окисления двухвалентного самария до трехвалентного состояния.

Спектры трехвалентных редкоземельных элементов имеют линейчатый характер и состоят из большого числа линий. Линейчатые спектры трехвалентных редких земель в спектрах люминесценции природных флюоритов фиксируются значительно реже спектров двухвалентных редких земель в связи со значительно более низкой интенсивностью первых по сравнению со спектрами двухвалентных редких земель. В связи с низкими концентрациями редкоземельных элементов в большинстве природных флюоритов, изучение спектров трехвалентных редких земель в их составе требует применения высокочувствительных фотоматериалов, более мощных источников ультрафиолетового излучения и т. д.

Линейчатые спектры трехвалентных редких земель во флюоритах из месторождений и проявлений Украины установлены только в единичных образцах; наиболее сложным является спектр образца редкоземельного флюорита из пегматитов северо-западной части Украинского кристаллического щита.

Было произведено изучение спектра фотолюминесценции редкоземельного флюорита, а также характера изменения спектра после прокаливания образца при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Спектры сфотографированы на спектрографе ИСП-51 с последующим фотометрированием снимков. В качестве спектра сравнения использован спектр железной дуги.

Спектр фотолюминесценции образца непрокаленного редкоземельного флюорита имеет сложный состав и представлен большим числом линий и широких полос. Их индцирование произведено по сопоставлению с детально изученными в настоящее время спектрами люминесценции активированных редкими землями кристаллофосфоров на флюоритовой основе.

В коротковолновой части спектра наблюдается широкая полоса с максимумом при  $435\text{ нм}$ , интерпретированная как полоса  $\text{Eu}^{2+}$  (переход  ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ). Спектральные линии в области  $460\text{--}680\text{ нм}$  принадлежат трехвалентным редкоземельным ионам, в том числе  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ . Наиболее интенсивные линии и серии линий принадлежат иону  $\text{Dy}^{3+}$  ( $480\text{ нм}$  — переход  ${}^6\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  $576\text{ нм}$  — переход  ${}^6\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ,  $671\text{ нм}$  — переход  ${}^6\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ ) и иону  $\text{Pr}^{3+}$  ( $480\text{ нм}$  — переход  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ,  $540\text{ нм}$  — переход  ${}^3\text{P}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ,  $679\text{ нм}$  — переход  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ).

Более высокая интенсивность люминесценции этих редкоземельных ионов связана с высокой концентрацией их в составе редкоземельного флюорита. Слабые линии  $523$  и  $554\text{ нм}$  принадлежат иону  $\text{Er}^{3+}$  (переходы  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  и  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ),  $465\text{ нм}$  — иону  $\text{Tm}^{3+}$  (переход  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) и т. д. В красной области

спектра наблюдается интенсивная полоса с максимумом 689 нм; приписанная иону  $\text{Sm}^{2+}$ . При температуре жидкого азота наблюдается интенсивная желтая люминесценция иона  $\text{Yb}^+$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ .

Нагревание редкоземельного флюорита сопровождается его термолюминесценцией. На интегральной кривой термолюминесценции в температурном интервале 20—500°С максимумы интенсивности свечения соответствуют температурам 310 и 470°С.

Наиболее существенные изменения в спектре прокаленного при 1000°С редкоземельного флюорита по сравнению со спектром непрокаленного образца выражены в исчезновении полос двухвалентных редкоземельных ионов вследствие окисления последних до трехвалентного состояния. Вместо них в составе спектра появляются линии  $\text{Eu}^{3+}$  (617 нм — переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ , 651 нм — переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  и др.), а также  $\text{Sm}^{3+}$  (561 нм — переход  ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ , 605 нм — переход  ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ). Низкая интенсивность линий  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  связана с низкой концентрацией этих редкоземельных элементов в составе изученного флюорита. Подобное изменение спектра фотолюминесценции при прокаливании, связанное с процессом окисления редких земель до трехвалентного состояния, ранее установлено для флюорита из Забайкалья (В. Ф. Барабанов, Г. Н. Гончаров, 1967).

Небольшие изменения положения некоторых линий трехвалентных редкоземельных ионов в спектре люминесценции прокаленного редкоземельного флюорита связаны, вероятно, с изменениями окружающего кристаллического поля и структуры центров люминесценции, вследствие окисления части редкоземельных ионов. Изменения относительной интенсивности некоторых линий трехвалентных редкоземельных ионов (540 — 546 — 554 нм, 576 — 585 нм и др.) также связаны с полным окислением до трехвалентного состояния частично восстановленных до двухвалентного состояния редкоземельных элементов.

Общая низкая интенсивность фотолюминесценции редкоземельного флюорита и его прокаленной разности связана, вероятно, с процессом концентрационного тушения ионами  $\text{Pr}^{3+}$ , который обладает наиболее сильным эффектом тушения из всех редкоземельных элементов (П. Н. Кудряшов и др., 1968; Л. Д. Ливанова и др., 1969). Содержание празеодима в исследуемом флюорите составляет 0,22%, в то время, как синтетические флюориты, активированные редкими землями, практически теряют люминесцентные свойства при введении в их состав до 1% празеодима (Л. Д. Ливанова и др., 1969).

Отдельные спектральные линии трехвалентных редких земель установлены в бледно-зеленом флюорите из пегматитов Коростеньского плутона, голубовато-зеленом флюорите из грей-



зенов Каменномогильского массива, а также светло-коричневом флюорите из Кличкинского месторождения в Забайкалье. В первых двух образцах спектры люминесценции представлены широкой полосой двухвалентного европия и тонкой линией 478 *нм*, которая интерпретирована как линия трехвалентного диспрозия (М. А. Ельяшевич, 1953; Д. К. Воронько и др., 1965). Прокаливание зеленого флюорита из пегматитов вызывает появление в его спектре ряда дополнительных линий трехвалентных ионов лантанидов: европия — 526, 535, 602, 649 *нм*, тербия — 494 *нм*, диспрозия — 658 *нм*. По данным Ю. К. Воронько и др. (1965), подобная линия характерна для спектра диспрозия во флюорите, выращенном в окислительных условиях в присутствии кислорода, осуществляющего компенсацию положительной валентности трехвалентного редкоземельного иона.

Линии трехвалентных редких земель, наиболее часто европия, фиксируются в некоторых образцах флюорита с интенсивной голубой люминесценцией двухвалентного европия после их прокаливания при температуре 1000° С, хотя в большей части изученных образцов подобные изменения не улавливаются, и прокаливание приводит к исчезновению голубой люминесценции. Это явление связано с тем, что люминесценция двухвалентных редких земель вызывается электронными переходами между оболочками 4f и 5d, для которых сила осцилляторов на три-четыре порядка выше, чем для электронных переходов внутри 4f-оболочки, которые обуславливают люминесценцию трехвалентных редких земель (П. П. Феофилов, 1965, и др.). Линии трехвалентных редких земель в спектрах прокаленных образцов установлены для флюорита из Петрово-Гнутовского и Серединовского проявлений, а также бесцветного флюорита из нефелиновых пород Октябрьского массива. В составе их спектров установлены линии 601—603, 618—620, 650 *нм*, связанные с трехвалентным европием. Кроме того, в красной части их спектров зафиксированы линии 665—667 и 685 *нм*, приписанные соответственно диспрозию и тулию. Появление линий трехвалентных редких земель в результате прокаливания образцов установлено в зеленом флюорите из месторождения Усугли в Забайкалье и ярко-зеленом флюорите с Малого Хингана. В первом из перечисленных образцов наблюдается линия 478 *нм*, принадлежащая трехвалентному диспрозию, и 649 *нм*, относящаяся к европию.

Термолюминесцентные свойства флюорита связаны с входением в его состав редкоземельных элементов и процессами их окисления — восстановления. Примеси редкоземельных ионов определяют не только интенсивность термолюминесценции, но и положение максимумов термовысвечивания на интегральных

кривых термолюминесценции. Были изучены свойства термолюминесценции (ТЛ) флюоритов из различных месторождений и рудопроявлений Украины, а также термолюминесцентные свойства некоторых образцов флюорита из месторождений Забайкалья и Дальнего Востока.

На основании изучения спектров люминесценции и термолюминесценции синтетических флюоритов, выращенных в различных условиях и активированных редкоземельными элементами, в настоящее время разработана теория ТЛ кристаллов щелочноземельных галогенидов, которая может быть полностью использована при изучении термолюминесценции природных образцов.

Процессы ТЛ во флюоритах связаны в основном с окислением в его составе двухвалентных редких земель до трехвалентного состояния. При выращивании флюоритов с добавками редких земель в окислительных или слабо восстановительных условиях редкие земли входят в состав минерала в трехвалентном состоянии в связи с тем, что последнее является для них наиболее устойчивым. При этом в кристаллах флюорита возникают центры с различной симметрией в зависимости от способа компенсации избыточного положительного заряда, возникающего при замещении двухвалентного иона кальция трехвалентными ионами редких земель. Под действием жесткого излучения наблюдается восстановление части редкоземельных ионов до двухвалентного состояния. Для синтетических флюоритов, активированных европием, иттербием и самарием, этот процесс сопровождается окрашиванием минерала в связи с тем, что ионы этих редких земель имеют характерные полосы поглощения в видимой части спектра. Наиболее легко процесс восстановления до двухвалентного состояния происходит для кубических центров редкоземельных ионов с нелокальной компенсацией положительного заряда в виде дополнительных ионов фтора, удаленных на расстояние более одной элементарной ячейки от редкоземельных ионов. При процессе восстановления происходит передача электрона от междоузельного иона фтора к редкоземельному иону. Образующийся при этом атом фтора неустойчив и с другим атомом фтора образует молекулярный комплекс  $F_2$  как стабильную дыру (Kiss, Staebler, 1965). Каждый восстановленный до двухвалентного состояния редкоземельный ион является неустойчивым и под воздействием тепловой энергии может окисляться до первоначального состояния. Термическая энергия освобождает дыры (молекулярные комплексы фтора), которые при достижении двухвалентных редкоземельных ионов захватывают у последних по одному электрону, что приводит к распаду молекулярных комплексов фтора с образованием одного иона фтора в

качестве междоузельного зарядового компенсатора и одного атома фтора, который в дальнейшем способен к захвату электронов у остающихся двухвалентных редкоземельных ионов. С этим процессом связана более длительная люминесценция, причем число фотонов, испускаемых в течение «быстрого» процесса, того же порядка, что и при «медленном» процессе рекомбинации электронов (Kiss, Staebler, 1965). Окисленные до трехвалентного состояния редкоземельные ионы находятся в возбужденном состоянии, что сопровождается их излучением, которое соответствует люминесценции трехвалентных редкоземельных ионов (Merz, Persham, 1967; В. А. Архангельская, П. П. Феофилов, 1966, и др.). Как указывалось выше, процессы окисления и восстановления редкоземельных ионов в кристаллах флюорита наиболее легко происходят в кубических редкоземельных центрах с нелокальной компенсацией положительного заряда. Наблюдаемые спектры термолюминесценции трехвалентных редкоземельных ионов при термолюминесценции обычно соответствуют спектрам люминесценции кубических центров, хотя при различных концентрациях активатора во флюорите одновременно возникают центры с тетрагональной, тригональной и другими видами симметрии, и процесс окисления редкоземельных ионов до трехвалентного состояния сопровождается их люминесценцией, что затрудняет изучение спектров термолюминесценции синтетических флюоритов. Изучение спектров термолюминесценции синтетических флюоритов произведено для различных активаторов, в том числе для диспрозия, тербия, тулия, празеодима и многих других (Kiss, Staebler, 1965; В. А. Архангельская, П. П. Феофилов, 1966; Görlich et al., 1967, и др.).

Были изучены особенности термолюминесценции флюоритов из различных проявлений Украинского кристаллического щита: для сопоставления изучалась термолюминесценция некоторых образцов флюорита из месторождений Забайкалья.

Нагревание образцов проводилось со скоростью 10 град/мин в температурном интервале от 20° С до 500° С. Применение малой скорости нагрева позволяет получить дифференцированный характер кривых термолюминесценции (Ч. Б. Лушик, 1955), что особенно важно при изучении природных образцов со сложным характером термовысвечивания. Интенсивность свечения фиксировалась с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-29. Для получения стабильных результатов для всех изученных флюоритов применялась одинаковая навеска (150 мг) и одинаковая крупность зерна (0,1—0,25 мм).

Кривые термолюминесценции различных образцов флюорита отличаются интенсивностью свечения, количеством и положением максимумов термовысвечивания. Вместе с тем устанавли-

вается большое сходство интегральных кривых термолюминесценции флюоритов из одного месторождения или группы проявлений. Некоторые особенности термолюминесценции носят общий характер и проявлены во флюоритах различных генетических типов.

Наиболее высокую интенсивность термолюминесценции, составляющую 5000—5500 условных единиц, имеют флюориты, связанные с протерозойским сиенитовым комплексом Восточного Приазовья. Наиболее часто пики на кривых термолюминесценции этих флюоритов наблюдаются при температурах 215, 265, 290, 308—315 и 450° С. Максимальная интенсивность характерна для пиков 308—315° С (рис. 20).

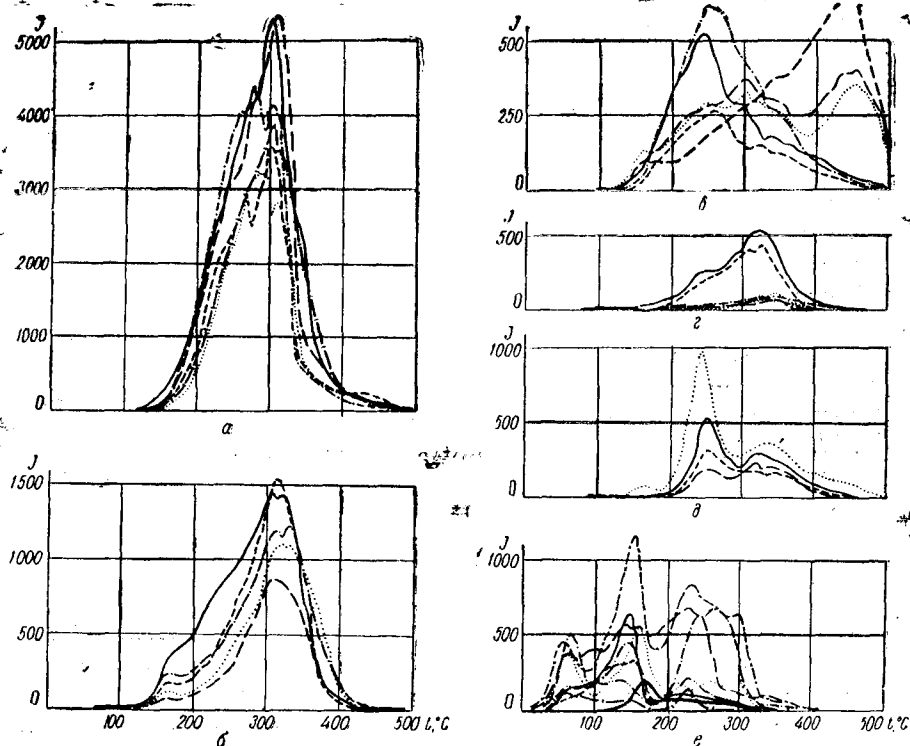


Рис. 20. Типы кривых термолюминесценции флюоритов из месторождений и проявлений Украинского кристаллического щита: а — флюориты из проявлений, связанных с сиенитовыми массивами Восточного Приазовья; б — флюориты Суцано-Пержанской зоны; в — флюориты из проявлений Каменноугольного и Екатериновского гранитных массивов; г — флюориты Покрово-Киреевского месторождения и проявлений зоны сочленения Приазовья с Донбасом; д — флюориты из проявлений Подольской тектонической зоны; е — флюориты из проявлений Украины, подверженные рентгеновскому облучению.

Флюориты, связанные с гранитоидами Коростеньского плутона, имеют интенсивность термолюминесценции от 1000 до 3500 условных единиц. Большие колебания интенсивности термолюминесценции и формы ее интегральных кривых связаны с различными условиями образования флюорита в пределах этого плутона. Максимумы термовысвечивания установлены при температурах около 235, 255 и 308—310° С.

Флюориты из гидротермально-метасоматических образований Сушано-Пержанской зоны имеют интенсивность термолюминесценции от 1200 до 1500 условных единиц, хотя некоторые образцы отличаются более низкой интенсивностью термолюминесценции. Для этой группы флюоритов характерны максимумы термовысвечивания при температурах 175, 290, 315, 325° С. Наиболее высокая интенсивность отмечается для пиков при температурах 315—325° С, которые обуславливают форму кривых термолюминесценции флюоритов этой группы (рис. 20).

Для флюоритов Каменномогильского и Екатериновского гранитных массивов на Приазовье выделяются два типа кривых термолюминесценции. Первый тип характеризует термолюминесцентные свойства темно-фиолетовых зональных флюоритов из зон дробления в гранитах и прожилков. Эти флюориты имеют интенсивность термолюминесценции более 1000 условных единиц и пики при температурах 170—175, 305—310, 425 и 445° С. Наиболее высокую интенсивность имеет пик при температурах около 445° С. Изучение термолюминесценции этих образцов в термокамере под микроскопом свидетельствует о том, что различно окрашенные зоны флюорита имеют различные максимумы термолюминесценции. Наиболее интенсивное свечение бесцветных или слабо окрашенных зон происходит в температурном интервале от 300 до 350° С (максимум на кривых термолюминесценции, соответствующий 305—310° С). Для интенсивно окрашенных зон наиболее сильное свечение происходит при более высоких температурах — от 440 до 470° С (максимум на кривых термолюминесценции при 445° С). Изучение спектров термолюминесценции зональных флюоритов из рассматриваемых проявлений свидетельствует об изменении состава спектров для двух главных максимумов (рис. 23).

Флюорит из проявлений Подольской тектонической зоны и Бахтынского месторождения имеет низкую интенсивность термолюминесценции, которая составляет 400—500 условных единиц. Максимумы высвечивания отвечают температурам 165—175, 245, 290—295 и 325° С. Наибольшую интенсивность термолюминесценции имеет пик при температуре около 245° С. Более высокая интенсивность термолюминесценции установлена для фиолетового флюорита из прожилков в фундаменте Бахтынского

месторождения. Для флюоритов Бахтынского месторождения, имеющего ярко выраженное зональное строение, также установлена различная температура термолюминесценции окрашенных и бесцветных зон минерала. Главный максимум на кривых термолюминесценции при температуре около  $245^{\circ}\text{C}$  связан с термовысвечиванием бесцветных зон окрашенных участков флюорита. Флюоритовые зоны этих участков люминесцируют при более высокой температуре, начиная от  $300\text{—}350^{\circ}\text{C}$ .

Флюориты из зоны сочленения Приазовья с Донбассом имеют интенсивность термолюминесценции, не превышающую 100—150 условных единиц. Для флюоритов этой группы характерны пики при температурах  $245\text{—}250$ ,  $308\text{—}325$  и  $340^{\circ}\text{C}$ .

Для флюорита из Октябрьского щелочного массива, а также некоторых проявлений Забайкалья (Солонечное, Усугли и некоторые другие) характерно близкое положение пиков на интегральных кривых термолюминесценции. Интенсивность их термовысвечивания достигает 2000—5000 условных единиц. Главными пиками являются максимумы при температурах  $165\text{—}175$ ,  $290\text{—}295$ ,  $308\text{—}325$ ,  $340$ ,  $445\text{—}450^{\circ}\text{C}$ . Для некоторых разновидностей флюорита из месторождений Забайкалья интенсивность термолюминесценции не превышает 30—100 условных единиц. К подобным флюоритам относятся коричневый и светло-коричневый флюорит Калангуйского месторождения и флюорит Тетюхинского полиметаллического месторождения (Ю. Ю. Юрк и др., 1969).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что термолюминесцентные свойства изученных образцов флюорита изменяются в широких пределах. Различная интенсивность термолюминесценции связана с разными концентрациями редких земель во флюоритах и условиями их образования. Так, наиболее высокая интенсивность термолюминесценции наблюдается для флюоритов, связанных с сиенитовым комплексом Приазовья, в составе которых установлены и наиболее высокие содержания редких земель.

По данным Н. Н. Васильковой (1965), изучавшей термолюминесцентные свойства флюоритов из различных месторождений Советского Союза, наиболее часто пики термолюминесценции отвечают температурам  $200\text{—}208$ ,  $240\text{—}245$ ,  $280\text{—}291$ ,  $310\text{—}315^{\circ}\text{C}$ . Близкие значения максимумов термолюминесценции установлены для флюоритов из некоторых месторождений США (Blanchard, 1966).

Для использования кривых термолюминесценции в качестве типоморфного признака природных флюоритов нами была предпринята попытка установления связи максимумов термолюминесценции с определенными центрами высвечивания. Большие

возможности при этом могут быть получены в результате изучения спектров термолюминесценции.

Несмотря на сложность и большие различия в формах интегральных кривых термолюминесценции различных образцов природных флюоритов, устанавливается, что наиболее интенсив-

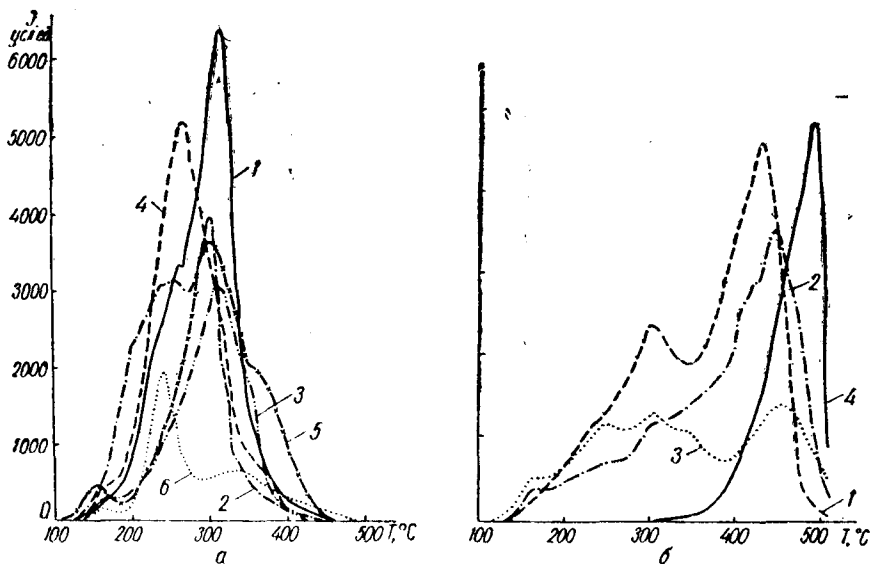


Рис. 21. Два типа кривых термолюминесценции флюорита:

а — максимумы термолюминесценции соответствуют температурному интервалу 260—320° С. 1 — темно-фиолетовый флюорит Петрово-Гнутовского проявления в Приазовье; 2 — фиолетовый флюорит из того же проявления; 3 — фиолетовый флюорит из проявлений Суцано-Пержанской зоны; 4 — зеленый флюорит Солонечного месторождения в Забайкалье; 5 — фиолетовый флюорит из Юго-Западного Приморья; 6 — светло-фиолетовый флюорит Бахтынского месторождения.

б — максимумы термолюминесценции соответствуют температурному интервалу 420—490° С. 1 — темно-фиолетовый флюорит из Каменноугольского массива в Приазовье; 2 — темно-фиолетовый флюорит из гранитов Екатерининского массива в Приазовье; 3 — фиолетовый зональный флюорит из того же проявления; 4 — черный флюорит из Солонечного месторождения.

ными и часто встречающимися максимумами являются максимумы при температурах от 260 до 320° С и от 420 до 490° С. Первый из этих максимумов наиболее отчетливо проявлен у флюоритов из проявлений сиенитовых массивов Приазовья, флюоритов Суцано-Пержанской тектонической зоны, зеленого флюорита Солонечного месторождения в Забайкалье, фиолетового флюорита из Вознесенки и многих других (рис. 21, а, 22). Второй максимум наиболее четко выражен на кривых термолюминесценции черного флюорита Солонечного месторождения, темно-фиолетовых флюоритов из Каменноугольского и Екате-

риновского гранитных массивов в Приазовье и некоторых других (рис. 21,б, 23,г). Для объяснения природы этих максимум-

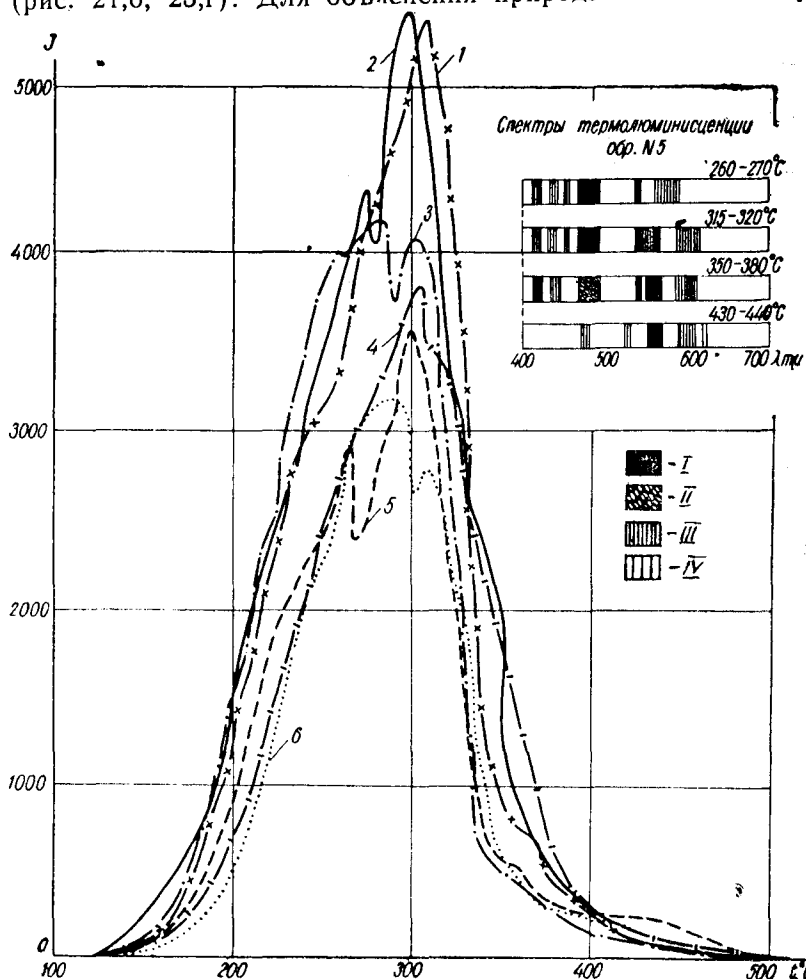


Рис. 22. Кривые термолюминесценции флюорита Петрово-Гнутовской группы проявлений:

1 — темно-фиолетовый флюорит проявления «Дружба»; 2 — темно-фиолетовый флюорит из Петрово-Гнутовской жилы; 3 — светло-фиолетовый флюорит из того же проявления; 4 — фиолетовый флюорит из того же проявления; 5 — зеленый флюорит из проявления «Дружба»; 6 — зеленовато-голубой флюорит Павлопольского проявления. Изменение спектра термолюминесценции приведено для темно-фиолетового флюорита из проявления «Дружба» (обр. 1).

Условные обозначения к спектральным линиям и полосам:

I — очень сильные линии. II — сильные линии; III — средние линии; IV — слабые линии.



мов были изучены спектры термолюминесценции флюоритов, на интегральных кривых которых эти максимумы выражены наиболее отчетливо. Всего были изучены спектры термолюминесценции 20 образцов флюорита из месторождений Украины и некоторых месторождений Забайкалья.

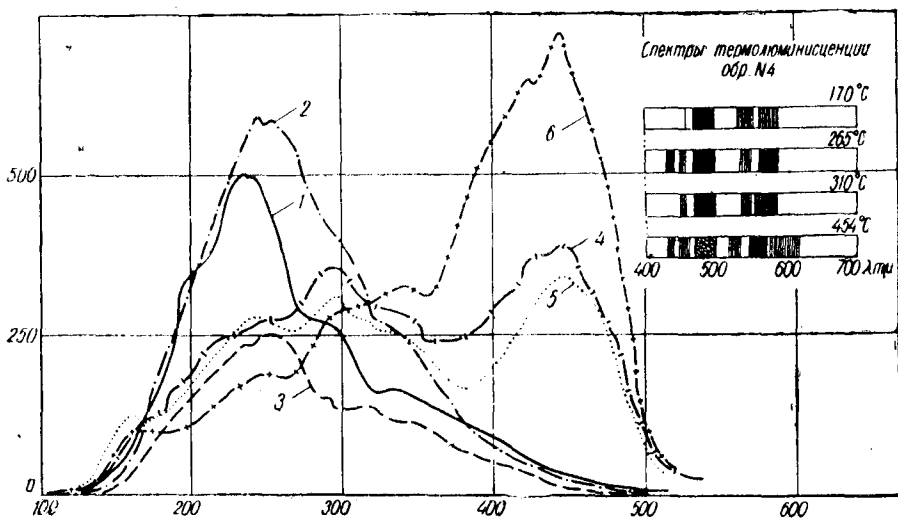


Рис. 23. Кривые термолюминесценции флюоритов из проявлений Каменномогильского и Екатериновского гранитных массивов:

1 — фиолетовый флюорит из гранитов Каменномогильского массива; 2 — фиолетовый флюорит из грейзенов того же массива; 3 — флюорит из прожилков в гранитах того же массива; 4 — фиолетовый флюорит из брекчии в гранитах Екатериновского массива; 5 — темно-фиолетовый флюорит из того же проявления; 6 — темно-фиолетовый флюорит из пегматитов Каменномогильского массива. Изменение спектра термолюминесценции приведено для фиолетового флюорита из Екатериновского массива. Условные обозначения к спектру те же, что на рис. 22.

Спектры термолюминесценции изученных образцов природных флюоритов имеют сложный состав, причем характер спектров изменяется с температурой. В связи со слабым свечением образцов и малой продолжительностью высвечивания отдельных максимумов, положение линий и полос, а также изучение их интенсивности производилось визуально на монохроматоре УМ-2. В результате были получены спектральные характеристики максимумов термолюминесценции и данные по изменению спектров с температурой (рис. 22, 23), для которых возможно сопоставление со спектрами люминесценции и термолюминесценции синтетических флюоритов, активированных различными редкими землями.

Спектр термолюминесценции образцов природного флюорита в температурном интервале от 260 до 320° С имеет сложный сос-

тав. Наиболее яркой в данном температурном интервале является широкая полоса 469—496 нм, которая в основном и определяет положение данного максимума термолюминесценции. Эта полоса наблюдалась в спектрах термолюминесценции всех изученных флюоритов. Полоса имеет сложный характер и состоит из двух сближенных полос 469—482 и 484—496 нм. Свечение данной полосы определяется трехвалентными ионами празеодима, диспрозия, эрбия и тулия. По данным В. А. Архангельской и П. П. Феофилова (1966), аналогичная широкая полоса наблюдалась в спектре термолюминесценции синтетического флюорита, активированного празеодимом (переход  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ ). В спектрах синтетического флюорита, активированного трехвалентным диспрозием, наиболее интенсивными являются линии 478,5 и 480 нм (переход  ${}^6F_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ) (Kiss, Staebler, 1965). Кроме того, для спектров термолюминесценции, синтетических флюоритов, активированных эрбием, характерна полоса с максимумом 490 нм, соответствующая переходу  ${}^3P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (В. А. Архангельская, П. П. Феофилов, 1966). На этот же интервал накладывается полоса в спектре термолюминесценции трехвалентного тулия (Görlich et al., 1967). Рассматриваемая полоса в спектрах термолюминесценции синтетических флюоритов в основном определяется ионами празеодима, что подтверждается данными по относительной интенсивности термолюминесценции синтетических флюоритов, активированных различными редкоземельными элементами (Blanchard, 1967). Некоторые детали в распределении относительной интенсивности внутри полосы 469—496 нм определяются различными концентрациями в изученных флюоритах трехвалентных диспрозия, эрбия и тулия (Е. П. Гурова, 1969; Е. П. Гуров, Е. П. Гурова, 1970).

Более слабые линии и полосы наблюдаются в температурном интервале 260—320°С в коротковолновой части видимого спектра. Линии 413—422, 434—439 и 441—444 нм интерпретированы как линии трехвалентного тербия (П. П. Феофилов, 1966; Feofilov, 1964).

Узкая линия 452—457 нм наблюдается в спектрах термолюминесценции флюоритов в широком температурном интервале. Положение этой линии совпадает с линией спектра синтетического флюорита, активированного тулием (Görlich et al., 1967). По данным В. А. Архангельской и П. П. Феофилова (1966), эта линия связана с электронным переходом  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ .

В составе спектров термолюминесценции флюоритов в температурном интервале 260—320°С одновременно наблюдаются две четкие полосы 538—548 и 550—554 нм. Эти полосы обусловлены примесью эрбия, поскольку подобные полосы характерны для спектров термолюминесценции и люминесценции эрбия в кубиче-

ских кристаллах (переход  $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ ) (В. А. Архангельская, П. П. Феофилов, 1966; М. А. Ельяшевич, 1953).

В оранжевой части спектра в рассматриваемом температурном интервале наблюдается свечение широкой полосы 563—588 нм. Наиболее четко она выражена в спектрах термолюминесценции флюоритов Петрово-Гнутовской группы проявлений в Восточном Приазовье, зеленого флюорита Солонечного месторождения и некоторых других. Подобная полоса описана в спектре синтетического флюорита, активированного празеодимом (В. А. Архангельская, П. П. Феофилов, 1966). Наиболее длинноволновой в пределах видимой части спектра является линия 621—626 нм, которая также интерпретирована как линия трехвалентного празеодима.

Спектры термолюминесценции флюоритов с высокотемпературным (420—490°С) максимумом высвечивания имеют более простой состав. Наиболее яркой в этом интервале является полоса 552—570 нм. Наиболее интенсивное ее свечение установлено в спектре термолюминесценции черного флюорита из Солонечного месторождения. Одновременно с ней наблюдается свечение полосы 580—612 нм. Обе полосы принадлежат иону трехвалентного самария, поскольку аналогичны полосам в спектре синтетического флюорита активированного самарием (Görllich et al., 1967). По этим данным, спектр термолюминесценции активированного самарием синтетического флюорита представлен широкой полосой с максимумами при 568 и 606 нм, причем для первого максимума характерно более раннее высвечивание. В эту же область попадает свечение иона трехвалентного европия, в спектре люминесценции которого в кубических кристаллах наблюдается интенсивная линия 602 нм (Feofilov, 1964).

В спектрах термолюминесценции флюоритов в высокотемпературном интервале, кроме перечисленных полос, наблюдаются также некоторые полосы и линии, характерные для более низкотемпературных максимумов, однако интенсивность их значительно снижается.

В спектрах термолюминесценции флюорита из Каменногильского массива, Бахтынского месторождения и некоторых других образцах в широком температурном интервале от 260 до 490—500°С наблюдаются полосы и линии с длинами волн 518—522 и 524—534 нм. Эти полосы не могут быть приписаны редкоземельным ионам и интерпретируются как линии шестивалентного урана (Е. П. Гурова, 1969). По данным Д. Нихоласа (Nicholas, 1967), спектр люминесценции шестивалентного урана в синтетическом флюорите состоит из серии линий в интервале 519—521 нм и широкой полосы с максимумом при 530 нм. Близкое положение линий в спектре фотолюминесценции уста-

новлено также П. П. Феофиловым (1957). В спектрах фотолюминесценции флюоритов из проявлений Украины линии шестивалентного урана нами нигде не наблюдались.

При изучении синтетических флюоритов, активированных ураном, устанавливается возможность окисления урана в виде трех- и четырехвалентных ионов до шестивалентного состояния при нагревании образцов. Локальная компенсация заряда происходит за счет диффузии ионов кислорода в кристаллическую решетку минерала и замещении ими четырех ионов фтора в ближайшем окружении иона шестивалентного урана. В образцах природного флюорита, вероятно, происходит подобный процесс окисления урана до шестивалентного состояния при нагревании образцов, в результате чего образуется возбужденный ион шестивалентного урана, вызывающий наблюдаемую люминесценцию.

Приведенные данные по термолюминесценции флюоритов Украины и некоторых месторождений Забайкалья показывают, что их термолюминесцентные свойства определяются примесью празеодима, самария, диспрозия, эрбия, тулия, тербия и европия, а также урана. Максимумы термолюминесценции в низкотемпературном интервале связаны главным образом с примесью празеодима. Пики термолюминесценции в интервале 420—490° С определяются в основном примесью самария (Е. П. Гуров, Е. П. Гурова, 1970).

Изучение термолюминесцентных свойств флюоритов показывает, что они зависят от содержания в их составе редких земель и спектры термолюминесценции имеют характер трехвалентных редких земель в кристаллах флюорита. Непосредственно процесс термолюминесценции связан с окислением двухвалентных редких земель до трехвалентного состояния, что сопровождается характерной люминесценцией возбужденных трехвалентных редкоземельных ионов. Интенсивность термолюминесценции зависит от концентрации редких земель во флюорите, относительного количества ионов редких земель, восстановленных до двухвалентного состояния, а также от соотношения редкоземельных кубических центров с центрами тригональной и тетрагональной симметрии в связи с большей легкостью процессов окисления-восстановления для кубических центров с нелокальной компенсацией положительного заряда трехвалентных редкоземельных ионов.

Таким образом, исследования люминесцентных и термолюминесцентных свойств природных флюоритов и сопоставление с данными по синтетическим флюоритам позволяет использовать их в качестве важных типоморфных признаков флюорита. Изучение люминесценции и термолюминесценции флюоритов дает информацию об относительном содержании в их составе редкоземельных элементов и урана, а также о состоянии их окисления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Территория Украинского кристаллического щита и зон его сочленения с более молодыми складчатыми сооружениями является крупной фтороносной провинцией, в пределах которой формирование проявлений флюорита и некоторых других минералов фтора происходило в течение длительного периода времени от среднего протерозоя до верхнего палеозоя включительно. В настоящее время на Украине установлено крупное Покрово-Киреевское месторождение, Бахтынское месторождение и более 40 рудопроявлений флюорита, наиболее значительными из которых являются проявления Суцано-Пержанской тектонической зоны и проявления в нижнем течении р. Кальмиуса. Изучение геологического строения, минералогии и генезиса флюоритовых проявлений и месторождений Украины позволяет выделить здесь следующие два их важнейших типа.

К первому типу относятся наиболее многочисленные проявления флюорита в пределах Украинского кристаллического щита, генетически связанные с платформенными магматическими комплексами кислого, субщелочного и щелочного состава. Подобные проявления пространственно тяготеют к Восточному Приазовью и северо-западной части щита.

В пределах Восточного Приазовья флюорит связан с протерозойским сиенитовым комплексом, щелочным комплексом Октябрьского массива и комплексом платформенных гранитов каменноугольного типа. В северо-западной части щита к этому типу относятся проявления флюорита Коростеньского плутона.

Общими чертами этих рудопроявлений являются небольшие масштабы флюоритового оруденения, локализация флюорита внутри массивов, с которыми оруденение генетически связано, в пределах мелких тектонических зон и брекчированных пород, а также высокотемпературные условия кристаллизации мине-

рала в температурном интервале от 400 до 300° С. Характерна ассоциация флюорита с аксессуарной редкометальной минерализацией бериллия и редких земель, что связано с их переносом в гидротермальных растворах в виде легкоподвижных фтористых или фторсодержащих комплексов (А. А. Беус, Б. П. Соболев, 1962; Л. Н. Овчинников, 1968, и др.).

Ко второму типу относятся месторождения и проявления флюорита, развитые в пределах зон сочленения Украинского кристаллического щита с более молодыми тектоническими структурами. В пределах Подольской тектонической зоны к ним относится Бахтынское месторождение и ряд мелких проявлений флюорита. Покрово-Киреевское месторождение локализовано в зоне сочленения Приазовской части Украинского щита с Донбассом. Характерными чертами месторождений этого типа являются большие или значительные масштабы оруденения, более низкотемпературный генезис флюорита, нечеткая связь с магматизмом (для Бахтынского месторождения подобная связь в настоящее время вообще не установлена), локализация флюорита в осадочных породах верхнего протерозоя или палеозоя, а также ассоциация флюорита с кальцитом, сульфидами и дикситом.

Общей закономерностью флюоритового оруденения Украины является увеличение его масштабов от более древних проявлений к более молодым. Для магматических и метаморфических комплексов раннего докембрия установлена только редкая аксессуарная вкрапленность флюорита. Более значительные проявления связаны с магматическими комплексами платформенной стадии развития щита с абсолютным возрастом от  $1800 \pm 100$  млн. лет (сиенитовый комплекс Приазовья) до 1500—1350 млн. лет (Коростеньский комплекс). Значительные масштабы имеют флюоритовые проявления Суцано-Пержанской тектонической зоны, развитие которой связано с поздними этапами формирования кристаллического щита в интервале 1400—1200 млн. лет. Наиболее крупным на Украине и в пределах всей Европейской части СССР является Покрово-Киреевское месторождение верхнепалеозойского возраста.

Развитие фторидного процесса в пределах тектонически активной зоны в условиях щелочного метасоматоза привело к формированию в ее пределах комплекса алюмофтористых минералов, представленных криолитом, прозопитом, томсенолитом, пахнолитом, веберитом и некоторыми другими редкими минералами из этой группы. Устанавливается первичная кристаллизация из гидротермальных растворов криолита и, вероятно, части прозопита. Образование криолита происходило в температурном интервале от 440 до 370° С. Остальные алюмофториды в мета-

соматических породах образованы главным образом за счет изменения криолита, что характерно и для других месторождений этих минералов. Последовательность кристаллизации алюмофторидов: криолит — прозопит — томсенолит, пахнолит — веберит, эльпасолит — ральстонит — геарксутит.

Различные условия образования флюорита из проявлений и месторождений Украинского кристаллического щита привели к возникновению большого многообразия его типоморфных особенностей. Химический состав флюоритов отличается большой чистотой. Наиболее важными примесями в них являются редкие земли и стронций, установленные в подавляющем большинстве образцов. Содержание во флюорите редких земель и их состав определяются характером их связи с конкретными магматическими комплексами и составом последних. Наиболее высокие содержания редких земель характерны для флюоритов, связанных с сиенитовым комплексом Приазовья, где в парагенезисе с ними находится акцессорная редкоземельная минерализация. Для большинства изученных флюоритов выдерживается закономерность, согласно которой редкие земли иттриевой группы преобладают во флюоритах, связанных с кислыми породами, и редкие земли цериевой группы — во флюоритах из щелочных и щелочноземельных пород.

Содержание во флюоритах редких земель и состав последних определяют многие физические свойства флюорита, в том числе особенности его люминесценции, термолюминесцентные свойства, магнитную восприимчивость и некоторые другие.

Спектры фотолюминесценции флюоритов Украины в большинстве случаев имеют простой состав и определяются свечением двухвалентного европия с максимумом при 430 нм. Полоса двухвалентного европия установлена в спектрах 75% изученных нами образцов флюорита из месторождений Украины. При температуре жидкого азота люминесценция флюорита в большинстве случаев определяется свечением двухвалентного иттербия (полоса с максимумом около 560 нм), а также свечением двухвалентного европия. Более сложный спектр фотолюминесценции установлен для образца редкоземельного флюорита из пегматитов Украинского щита. Этот спектр, кроме линий и узких полос, характерных для трехвалентных редкоземельных ионов, содержит в красной части широкую полосу двухвалентного самария.

Прокаливание природных флюоритов приводит к изменению спектров их фотолюминесценции. Прокаливание образцов при температурах от 300 до 500—600° С вызывает увеличение интенсивности люминесценции двухвалентных редкоземельных ионов. Прокаливание флюоритов при температурах 1000° С при-

водит к полному окислению редкоземельных ионов до трехвалентного состояния. В связи с этим спектральные полосы двухвалентных европия, иттербия и самария в прокаленных при  $1000^{\circ}\text{C}$  образцах полностью отсутствуют. Вместе с тем, в большинстве спектров изученных флюоритов после их прокаливания линии трехвалентных европия, иттербия и самария не фиксируются в связи с тем, что интенсивность фотолюминесценции трехвалентных редких земель в кристаллах флюорита в несколько раз менее интенсивности люминесценции соответствующих редких земель в двухвалентном состоянии при их равной концентрации.

Выделяются различные типы интегральных кривых термолюминесценции флюоритов Украины. Наиболее интенсивными и ярко выраженными максимумами на кривых термолюминесценции являются пики в температурных интервалах  $260\text{--}320^{\circ}\text{C}$  и  $420\text{--}490^{\circ}\text{C}$ . По данным изучения спектров термолюминесценции синтетических кристаллофосфоров на флюоритовой основе установлено, что свечение флюоритов в интервале  $260\text{--}320^{\circ}\text{C}$  определяется ионами трехвалентных редких земель, главным образом празеодима, а также тулия, тербия, европия и эрбия. Термолюминесцентные свойства флюорита в более высокотемпературном интервале в основном определяются примесью трехвалентного самария. Кроме того, в спектрах термолюминесценции флюоритов Украины установлены линии шестивалентного урана, не зафиксированные в спектрах фотолюминесценции изученных образцов.

Таким образом, приведенные выше данные характеризуют общие закономерности флюоритоносности Украинского кристаллического щита, строение отдельных месторождений и проявлений флюорита, а также некоторые особенности минералогии фтора в пределах СССР.



## ЛИТЕРАТУРА

- Александров В. Б., Гарашина Л. С. Новые данные о структуре твердых растворов  $\text{CaF}_2$ — $\text{TRF}_2$ . — ДАН СССР, 1969, **2**, 189.
- Архангельская В. А., Феофилов П. П. Термолюминесцентный метод исследования высоких возбужденных состояний примесных редкоземельных ионов в кристаллах. — Журнал прикладной спектроскопии, 1966, **1**, IV.
- Архипчук Р. З., Локерман А. А. Новые данные о зависимости формы кристаллов флюорита от условий образования. — Минер. сборник Львовского ун-та, № 20, вып. 4, 1966.
- Бакли Г. Рост кристаллов. ИЛ, М., 1954.
- Бандуркин Г. А. О поведении редкоземельных элементов во фторсодержащих средах. — Геохимия, 1962, **2**.
- Барабанов В. Ф., Гончаров Г. Н. К вопросу о зависимости спектров люминесценции флюорита от его генезиса. — ДАН СССР, 1967, **6**, 173.
- Баранов Э. Н. О содержании урана во флюоритах. — Геохимия, 1966, **8**.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. II. О группе флюорита. — Минер. Сборник Львовск. геол. об-ва, **4**, т. 21, 1950.
- Беус А. А. Режим кислотности-щелочности как фактор концентрации редких элементов в процессах метасоматоза. — В кн.: К 60-летию акад. Д. С. Коржинского. Изд-во АН СССР, № 1, 1961.
- Беус А. А. Минералы бериллия. — В кн.: Минералогия редких элементов, т. II, «Наука», М., 1964.
- Беус А. А., Соболев Б. П. О галоидном переносе элементов в эндогенном процессе. — В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. Изд-во АН СССР, М., 1962.
- Бурков В. В., Подгорина Е. К. Стронций. Изд-во АН СССР, М., 1962.
- Вальтер А. А., Гурова Е. П. Распределение окраски и морфологические особенности флюорита из цемента могилевских песчаников Приднестровья. — Минер. сборник Львовск. ун-та, № 20, вып. 3, 1966.
- Вальтер А. А., Гурова Е. П. Диксит из флюоритизированных песчаников Приднестровья. — Геология и разведка, 1968, **12**.
- Василькова Н. Н. К вопросу о сине-фиолетовой флуоресценции плавикового шпата. — В кн.: Минеральное сырье, вып. 7, 1963.
- Василькова Н. Н., Соломкина С. Г. Типоморфные особенности флюорита и кварца. «Недра», М., 1965.
- Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, М., 1959.

- Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. — Геохимия, 1962, 7.
- Вольфсон Ф. И. Проблемы изучения гидротермальных месторождений. Гостеолтехиздат, М., 1962.
- Воронько Ю. К., Осико В. В. Исследование оптических центров  $P_r$ ,  $N_d$ ,  $Ho$  и  $Er$  в кристаллах  $CaF_2$  — Журнал exper. и теорет. физики, 1965, 3, 49.
- Гаврусевич Б. А., Баженова Л. Н., Агафонова Т. Н. Находки фенацитов в перматитах Вольни. — Мин. сб. Львовск. ун-та, т. II, 346, 1957.
- Герасимовский В. И., Савинова Е. Н. О содержании фтора в вулканических породах Восточноафриканской рифтовой зоны. — Геохимия, 1969, 12.
- Гинзбург А. И. Успехи в геологическом познании месторождений полезных ископаемых. — Разведка и охрана недр, 1967, 10/11.
- Глинкин А. Э., Петров Т. Г. Экспериментальное изучение форм роста кристаллов флюорита в гидротермальных условиях. — Минер. сборник Львовск. ун-та, № 20, вып. 3, 1966.
- Григорьев Д. П. О терминах «скелет», «дендрит», «пойкилит». — Геология и разведка, 1965, 3.
- Григорьев И. Ф., Доломанова Е. И. Геарксит (новый водный алюмокальциевый фторид). — В кн.: Тр. Минералогического музея АН СССР, вып. 3, 93, 1951.
- Грим Р. Е. Минералогия глин. ИЛ., М., 1959.
- Грип Е. Свинцовые месторождения восточной части краевой зоны каледонид в Швеции. — В кн.: Тр. XXI Международного геологического конгресса, вып. III, «Мир», М., 1964.
- Грушкин Г. Г. Газово-жидкие включения как геологический манометр. — Записки Всесоюзного минералогического об-ва, ч. 82, вып. 2, 1953.
- Грушкин Г. Г. Об изменении физико-химических факторов равновесия при минералообразовании на флюоритовом месторождении Аурахмат. — В кн.: Тр. Всес. научно-исследовательского института пьезооптического сырья, вып. 2, т. 2, 1958.
- Грушкин Г. Г. Некоторые закономерности образования флюоритовых месторождений Чаткальского и Кураминского рудных районов. — Геология рудных месторождений. 1961, 1.
- Грушкин Г. Г. Некоторые особенности формирования флюоритовых месторождений. — Геология рудных месторождений, 1964, 1.
- Гурвич С. И., Зубков Л. Б., Галецкий Л. С. Геолого-минералогические особенности бериллиевого оруденения, связанного с гентгельвином. — Сов. геология, 1965, 2.
- Гуров Е. П., Гурова Е. П. О некоторых особенностях спектров термолюминесценции флюоритов. — Конституция и свойства минералов. «Наукова думка», К., 1970, 4.
- Гуров Е. П., Гурова О. П., Марченко Е. Я. Геарксутит с метасоматичних порід північно-західної частини Українського кристалічного щита. — ДАН УРСР, серія Б, 1968, 4.
- Гуров Е. П., Гурова Е. П., Марченко Е. Я. О веберите из метасоматических пород Украинского кристаллического щита. — ДАН СССР, 1970, № 2, 191.
- Гуров Е. П., Марченко Е. Я. К изучению палеотемператур образования гранитоидов Коростеньского плутона. — Изв. АН СССР, серия геол., 1967, 1.
- Гуров Е. П., Марченко Е. Я. О соотношении гентгельвина и фенакита в бериллиеносных метасоматитах. — Геология рудных месторождений, 1970, 2, XII.
- Гурова О. П. Деякі дані до утворення флюориту з пісковиків Подолії. — ДАН УРСР, серія Б, 1968, 4.

- Гурова Е. П. Особенности геологического строения и минералогии флюоритовых проявлений Украинского кристаллического щита. — Канд. дисс., Харьков, 1969.
- Гурова О. П., Галецкий Л. С. Деякі особливості утворення флюориту з метасоматично змінених порід Суццано-Пержанської зони. — ДАН УРСР, серія Б, 1968, 8.
- Гурова Е. П., Марченко Е. Я. О температурах образования флюорита протерозойского интрузивного комплекса Приазовья. — В кн.: Тезисы докладов III межведомственной научной конференции по природным и трудовым ресурсам левобережной Украины и их использованию». Изд. Харьковского университета, 1967.
- Давиденко И. В. Двуполовошпатовый геотермометр Барта и температуры образования гранитных пегматитов. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, т. II. «Наука», 1968.
- Дана Дж., Система минералогии, т. II, I полутом, 1953.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. V. «Мир», М., 1965.
- Древин А. Я., Зарицкий А. И., Царовский И. Д. О строении юго-восточной краевой части Украинского кристаллического щита (Покрово-Киреевская структура). — Сов. геология, 1960, 10.
- Елисеев Н. А., Кушев В. Г. Интрузии щелочноземельных сиенитов, их внутреннее строение и химизм (Приазовье). — В кн.: Геология и геохронология докембрия. «Наука», М.—Л., 1964.
- Елисеев Н. А., Кушев В. Г., Виноградов Д. П. Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. «Наука», М.—Л., 1965.
- Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. ГИТТЛ, 1953.
- Еременко Г. К. Минералого-геохимические особенности щелочных интрузий Восточного Приазовья и связанных с ними постагматических образований. — Автор. канд. дисс. Харьков, 1964.
- Ермаков Н. П. Исследование минералообразующих растворов. Изд-во Харьковского ун-та, 1950.
- Ермаков Н. П. Значение исследований включений в минералах для теории рудообразования и учения о минералообразующей среде. — Тр. ВНИИП, т. I, вып. 2, М., 1957.
- Ермилова Л. П. Минералы. Справочник, т. 2, вып. 1, 1963.
- Зайка-Новацкий В. С., Асеева Е. А., Великанов В. А. Вендский комплекс Подолия. — ДАН УССР, серія Б, 1969, 5.
- Зарицкий О. I. Особливості розподілу фтору в метасоматичних породах Донбасу, як можливий критерій при розшуках флюориту. — ДАН УРСР, 1965, 9.
- Зарицкий А. И. Условия формирования и закономерности размещения флюоритовых месторождений в восточном Приазовье. — Автор. канд. дисс. Днепропетровск, 1968.
- Зарицкий А. И., Зацixa Б. В., Стрёмовский А. М. Новые данные о геолого-химических и термодинамических особенностях некоторых типов гидротермальной минерализации зоны сочленения Донбасса с Приазовьем. — В кн.: Полезные ископаемые Украины. — Тезисы докладов I конференции молодых геологов Украины. К., 1966.
- Зарицкий А. И., Зацixa Б. В., Стрёмовский А. М. Исследование гидротермальной минерализации зоны сочленения Донбасса с Приазовьем. — В кн.: Изучение геохимии глубинных растворов по углеродосодержащим реликтам и парагенезисам минералов. «Наукова думка», К., 1967.
- Зарицкий А. И., Стрёмовский А. М., Юрченко В. Ф. О докарбонном возрасте щелочных санидинанортоклазовых габброидов Восточного Приазовья (Покрово-Киреевская структура). — Изв. АН СССР, серія геол., 1966, 9.

- Зарицкий О. И., Царовский И. Д., Стремовский О. М. Структурные положения Покрово-Киреевского родовища флюориту и його відношення до лужного інтрузиву. — Геол. журнал, 1965, 1, XXI.
- Захарченя Б. П., Русанов И. Б. Экспериментальные доказательства существования чисто кубических центров в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{—Fu}^{3+}$ . — Физика тв. тела. 1966, № 1, 8.
- Зацеха Б. В. К условиям образования флюорита из пегматитов гранитного массива Каменные Могилы (Приазовье). — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. «Наука», М., 1968.
- Зацеха Б. В. Постмагматическая минерализация Приазовья (по данным исследования включений). — Автореф. канд. дисс. Львов, 1969.
- Зацеха Б. В., Вовк П. К. Про кальцити зони зчленування Донбасу з Приазов'ям. — ДАН УРСР, серія Б, 1969, 7.
- Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. «Наука», М., 1964.
- Зинченко О. В. Поведение щелочных породообразующих и аксессуарных элементов в щелочных породах Сушано-Пержанской зоны. — Мин. сб. Львовского геол. об-ва, 1965, вып. 2, № 19.
- Зинченко О. В. О находке аксессуарного криолита в пержанских гранитах (Вольнь). — Мин. сб. Львовского ун-та, 1968, вып. 3, 22.
- Зуев В. Н., Костерин А. В. Иттрофлюорит из месторождений Средней Азии. — В кн.: Труды ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, вып. 4, 1969.
- Ивантишин М. Н., Куц В. П. Геологические формации Приазовья. — В кн.: Геохронология докембрия Украины. «Наукова думка», К., 1965.
- Калюжный В. А. Жидкие включения в минералах как геологический барометр. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1955, № 9.
- Калюжный В. А. К результатам определения рН растворов жидких включений. — Геохимия, 1957, 1.
- Калюжный В. А. К изучению состава минералов-«узников» многофазовых включений. — Мин. сб. Львовского геол. об-ва, 1958, № 12.
- Калюжный В. О. Методи вивчення багатofазових включень у мінералах. Вид-во АН УРСР, К., 1960.
- Калюжная К. М., Калюжный В. А. К парагенезису аксессуарных берилла, фенакита и эвклаза в топазо-морионовых пегматитах. — Мин. сб. Львовского ун-та, т. 17, 1963.
- Ковалев Г. А. Рентгеновское определение Крымского минерала из каолинитовой группы — диккита. — Зап. Всес. минерал. о-ва, 1947, вып. 4, ч. 76.
- Когарко Л. Н., Кригман Л. Д., Шарудило Н. С. Экспериментальные исследования влияния щелочности силикатных расплавов на отделение фтора в газовую фазу. — Геохимия, 1968, 8.
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, т. 3. «Мир», М., 1969.
- Комаров В. П. К геохимии фтора. — В кн.: Геохимия, минералогия, петрография. Итоги науки. Изд-во ВИНТИ АН СССР, М., 1969.
- Константинов Н. Ф., Зарицкий А. И., Якубович К. И. Некоторые особенности состава и строения флюоритовых руд Покрово-Киреевского месторождения в Приазовье. — Изв. высш. учебных заведений. Геология и разведка, 1967, 1.
- Копелиович А. В. О количестве перемещающегося вещества при изменении размеров зерен в связи с вторичными преобразованиями некоторых осадочных пород. — Литология и полезные ископаемые, 1965, 3.
- Коржинский А. Ф., Васильев Е. К., Лебедев В. С. Фазовый состав продуктов прокалывания геарксута Джиндинского месторождения. — Записки Всес. минер. об-ва, 1960, вып. 6, ч. 89.

- Красильщикова О. А., Куп В. П. Спектры люминесценции аксессуарных флюоритов из кристаллических пород Приазовья. — В кн.: Конституция и свойства минералов, № 3. «Наукова думка», К., 1969.
- Кудрин В. С., Кудрина М. А. Криолит и другие сложные фториды из метасоматических пород Восточной Тувы. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. — Тр. минер. музея им. А. Е. Ферсмана, вып. 18, 1968.
- Кузьменко В. И. Петрово-Гнутовская жила в Приазовье. — ДАН УССР, 1940, 3.
- Кузьменко В. И. Петрово-Гнутовское месторождение. — Сов. геол., 1946, 12.
- Кудряшов П. И., Колобков В. П., Вейнберг Т. И. Исследование сенсбилизации люминесценции трехвалентного эрбия в оксидных стеклах ионами других редкоземельных элементов. — Журн. прикл. спектроскопии, 1968, т. 8, № 2.
- Кушев В. Г., Комлев Л. В., Виноградов Д. П. Геохронология восточного Приазовья. — В кн.: Абсолютный возраст докембрийских пород СССР. «Наука». М.—Л., 1965.
- Лазаренко Е. К., Матковский О. И., Павлишин В. И., Сорокин Ю. Г. Новое в строении и минералогии пегматитов Волини. — ДАН СССР, 1967, 1, 176.
- Лебедев В. И. О природе экзотермических эффектов каолина. — ДАН СССР, 1953, 2, 89.
- Лебедев П. И., Молева В. А. Пневматолитовая порода Приазовской кристаллической полосы. — Тр. петрогр. ин-та им. Ф. Ю. Левинсона-Лессинга, вып. 5, 1935.
- Левенштейн М. Л., Зарицкий А. И., Мищенко С. Н., Юрченко В. Ф. Новые данные о флюоритности зоны сочленения Донецкого прогиба с Украинским щитом. — Геол. журн., 1969, 1, 29.
- Лесняк В. Ф., Локерман А. А. Некоторые итоги минералотермометрического изучения флюоритовых месторождений Восточного Забайкалья. — Мин. сб. Львовского ун-та, 1965, вып. 4, № 19.
- Ливанова Л. Д., Сайткулов И. Г., Столов А. Г. Передача энергии от  $Gd^{3+}$ — $Pr^{3+}$  в кристалле флюорита. — Физика твердого тела, 1969, т. 11, вып. 4.
- Линдгрэн В. Минеральные месторождения. Изд-во ОНТИ, вып. 3, Л., 1935.
- Логвиненко Н. В., Франк-Каменецкий В. А. О дикките. — ДАН СССР, 1962, 5, 143.
- Лучицкий В. И., Лебедев П. И. Петрография Украины. Петрография СССР, серия «Региональная петрография», вып. 3. Изд-во петрограф. ин-та АН СССР, 1934.
- Лушчик Ч. Б. Исследование центров захвата в щелочно-галоидных кристаллофосфорах. — В кн.: Тр. ин-та физики и астрономии АН Эст. ССР, № 3. Тарту, 1955.
- Ликов О. І., Марченко Є. Я. Скарни південно-західної окраїни Донбасу. — ДАН УРСР, 1960, 9.
- Марченко Є. Я., Чашка О. І., Гурова О. П. Про заміщення чевкініту бастнезитом в умовах карбонатно-галоїдного гідротермального процесу. — ДАН УРСР, серія Б, 1968, 1.
- Мельник Ю. М., Разумеева Н. Н. Геарксутит пержанских гранитов Волини. — Мин. сб. Львовского ун-та, 1969, вып. 1, № 23.
- Минеев Д. А. Спектр лантаноидов в рудах редкоземельных месторождений различных генетических типов. — Геология рудных месторождений, 1968, 6, 10.
- Минералы. Справочник, т. II, вып. 1. Галогениды. Изд-во АН СССР, 1968.

- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, М., 1957.
- Мицкевич Б. Ф. Распределение аксессуарных циркона, флюорита и апатита в гранитах Коростеньского плутона. — В кн.: Теоретические и генетические вопросы минералогии и геохимии. «Наукова думка», К., 1963.
- Наковник Н. И. Замечания о статье Н. В. Логвиненко и В. А. Франк-Камеицкого «О дикиите». — Записки Всес. Минер. об-ва, ч. 92, вып. 3, 1963.
- Недашковский П. Г. Применение метода декрипитации минералов для расшифровки стадий минералообразования метасоматических месторождений. — В кн.: Сообщение Дальневосточного филиала Сибирского отделения АН СССР, вып. 14. Владивосток, 1961.
- Овчинников Л. Н. Плутоногенные гидротермальные месторождения. — В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. «Наука», М., 1968.
- Панов Б. С. Флюорит в девонских песчаниках Донецкого бассейна. — ДАН СССР, 1963, 8.
- Панов Б. С. Флюорит в девонських відкладах південно-західної окраїни Донецького басейну. — Геолог. журнал, 1965, 1, 25.
- Панов Б. С. Флюорит в Донецком бассейне. Изд-во Харьковского государственного университета, 1965.
- Поваренних О. С., Пилоян Г. О. Криві нагріву (термограми) важливіших алюмофторидів. — ДАН УРСР, серія Б, 1969.
- Полуновський Р. М., Ласьков В. А., Гладисhevська Н. Н. Новий масив гранітів Кам'яномогильського типу в Приазов'ї. — Геол. журн., 1969, 3, 29.
- Пшибрам К. Окраска и люминесценция минералов. ИЛ, 1959.
- Пятенко И. К., Ситник А. Л., Лавриненко А. Ф. Геохимические особенности метасоматически измененных гранитоидов Приазовья. — Сов. геология, 1966, 12.
- Рябенко В. А. Розломі центральної та північно-західної частини Українського щита та деякі закономірності розміщення в них корисних копалин. — ДАН УРСР, 1965, 3.
- Семенов Н. П. Альбититы Украины. — В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд, т. 2. Изд-во АН СССР, М., 1963.
- Семенов Н. П. Геолого-тектоническая карта Украинского кристаллического щита. 1:1 000 000. Изд-во АН СССР, М., 1964.
- Семенов М. П., Царовський І. Д. Зіставлення геолого-структурних даних з результатами визначення абсолютного віку лужних порід Приазов'я. — Геол. журн., 1959, 6, 19.
- Семенов Е. И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, М., 1963.
- Смирнов В. И. Проблемы эндогенной металлогении. «Наука», М., 1965.
- Соболев В. С. Петрология восточной части сложного Коростеньского плутона. — Уч. записки Львовского гос. ун-та, т. VI, серия геол., вып. 5, 1947.
- Соболев Б. П., Пашутин В. П. Фторидный перенос бериллия в надкритических паровых растворах. — Труды ИМГРЭ, вып. 18, 1963.
- Соловьев А. Т., Левандо Е. П. Геарксутит из восточного Забайкалья. — ДАН СССР, 1958, 1, 119.
- Степанов В. И., Молева В. А. О ральстоните из Ильменских гор, Центрального Казахстана и с Камчатки. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 91, вып. 5, 1962.
- Степанов В. И., Соколова М. Н. Минералы. Справочник, II, вып. 1, 1963.
- Стубичан В., Рой Р. Новая интерпретация полос инфракрасного поглощения в слоистых силикатах. — В кн.: Физика минералов. «Мир», 1964.
- Сулоев А. И. Флюорит в Приазовском щелочном массиве. — Минеральное сырье, 1938, 2.

- Треггер В. С. Таблицы для оптического определения минералов. Гостеолтехиздат, М., 1958.
- Тугаринов А. И., Павленко А. С., Коваленко В. И. Происхождение апогранитов по геохимическим данным. — Геохимия, 1968, 12.
- Уайли П., Таттл О. Ф. Плавление в земной коре. — В кн.: Тектоника и петрография. — Тр. МКГ, XXI сессии. ИЛ, 1963.
- Феофилов П. П. Поглощение и люминесценция двухвалентных редких земель в кристаллах искусственного и природного флюорита. — Оптика и спектроскопия, 1956, 8, 1.
- Феофилов П. П. Природа центров люминесценции в кристаллах искусственного флюорита, активированных редкими землями. — В кн.: Материалы 5-го совещания по люминесценции. Изд. АН Эст. ССР, Тарту, 1957.
- Феофилов П. П. Спектры двухвалентных редкоземельных ионов в крист. типа флюорита. — Труды комиссии по спектроскопии АН СССР, т. 3, вып. 1, 1964.
- Ферсман А. Е. Пегматиты, т. 1. Изд-во АН СССР, 1940.
- Франк-Каменецкий В. А. Исследование структурной природы микропримесей в минералах. Изд-во Ленинградского ун-та, 1964.
- Царовський І. Д., Зарицький О. І., Стремівський О. М. Структурне положення Покрово-Киреевського родовища флюориту і його відношення до лужного інтрузиву. — Геологічний журн., 1965, 1, XXV.
- Чайковский С. А. Явление перегрева жидких включений в минералах. — ДАН СССР, 1951, 76.
- Чухров Ф. В. Минералогия и зональность восточного Коунрада. — В кн.: Тр. ИГЕМ АН СССР, вып. 50, 183, 1960.
- Шафрановский Н. И. Лекции по кристалломорфологии минералов. Изд-во Львовского ун-та, 1960.
- Штрунц Х. Минералогические таблицы. Гостортехиздат, М., 1962.
- Щербина В. В., Якубович К. И. Границы изоморфной сместимости в зависимости от генетических условий. — В кн.: Химия земной коры, т. 1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Юрк Ю. Ю. Гранітні пегматити Приазов'я та їх рідкі елементи. Изд-во АН УССР, К., 1941.
- Юрк Ю. Ю. Гранитные пегматиты Украины как база полевошпатового сырья. — В кн.: Вопросы развития сырьевой базы полевого шпата в УССР. Изд-во АН УССР, К., 1953.
- Юрк Ю. Ю. Редкие металлы пегматитов Приазовья. Изд-во АН УССР, К., 1956.
- Юрк Ю. Ю., Марченко Е. Я., Гончарова Е. И. Бритолит из кристаллических пород Восточного Приазовья. — ДАН СССР, 1961, 4, 137.
- Якши А. А. Закономерности размещения и формирования флюоритовых месторождений Забайкалья. Гостеолтехиздат, М., 1962.
- Якубович К. И. К вопросу об образовании флюорита в карбонатных породах Восточного Приазовья. — ДАН СССР, 1963, 5, 154.
- Якубович К. И. К вопросу образования флюорита в нижнекаменноугольных известняках зоны сочленения Донбасса с Приазовским кристаллическим массивом. — ДАН СССР, 1964, 5, 154.
- Якубович К. И. Минералого-геохимические особенности и генезис Покрово-Киреевского месторождения флюорита (Восточное Приазовье). Автореф. канд. дисс. М., 1964.
- Якубович К. И. Редкие земли во флюорите Покрово-Киреевского месторождения (Восточное Приазовье). — Геохимия, 1965, 11.
- Ames L. L. The metasomatic replacement of limestones by alkaline fluoride-bearing solution. — Econom. Geol., 1961, 4, 56.
- Assadi P. Etude des fluorures colorés des gisements d'uranium. — Cempt. Rend. Acad. Sci., 1962, 21, 254.

- Blanchard F. N. Thermoluminescence of fluorite and age of deposition.—*Amer. Mineralogist*, 1966, 3, 55.
- Blanchard F. N. Thermoluminescence of syntetic fluorites.—*Amer. Miner.*, 1967, 3—4, 56.
- Böggild O. B. The mineralogy of Greenland.—*Medd. om Grönland*, 1953, 3, 149.
- Bögvad R. Weberite, a new mineral from Ivigtut.—*Medd. Grönland*, 1938, 7, 119.
- Cross W., Hillebrand W. F. On minerals of the Cryolite group, recently found in Colorado.—*Amer. Journ. Sci.*, 1883, 154, 26.
- Farmer V. C., Russel L. D. The infrared spectra of layer silicates.—*Spectrochimica acta*, 1964, 7, 20.
- Ferguson R. B. Observations on some aluminium fluoride minerals.—*Amer. Mineralogist*, 1949, 5—6, 34.
- Feofilov P. P. Luminescence of tri- and bivalent ions of the rare earths in crystals of fluorite type.—*Acta Physica Polonica*, 1964, 3—4, XXV.
- Fuge R., Power G. M. Cl and F in granitic rocks of south-western England.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1969, 7, 33.
- Glover E. D., Sippel R. F. Experimental pseudomorphs: replacement of calcite by fluorite.—*Amer. Miner.*, 1962, 9—10, 47.
- Görlich P., Karras H., Kötits G., Ullmann P. Thermoluminescence investigation on doped alkaline earth fluorides.—*Phys. status solidi*, 1967, 1, 23.
- Heinrich E. W., Quon Shi H. New type of deposit of aluminofluoride minerals from Fremont country, Colorado.—*Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*. 1963, 73, 169.
- Kiss Z. I., Staedler D. L. Dynamics of oxydation-reduktion processes in rare earth doped  $\text{CaF}_2$ .—*Physical review letters*, 1965, 17, 14.
- Landes K. K., Kenneth K. Colorado Pegmatites.—*Amer. Mineralog.*, 1935, 5, 20.
- Lyon R. I. P., Tuddenham W. M. Infrared Determination of the kaolin group minerals.—*Nature*, 1960, 47, 185.
- Maneck A. Dickite from Stara Gora in Lower Silesia.—*Bull. Acad. polon. sci., ser. sci. geol. et geogr.*, 1964, 41—48, 12.
- McClure D., Kiss Z. Survey of the spectra of the divalent rare earth ions in cubic crystals. *Proc. Sympos. Opt. Masers*. New York, 1963, Brooklyn, N. Y., Polytechn. Press., 1963.
- Merz S. L., Persham P. S. Charge conversion of Irradiated Rare Earth Ions in Calcium Fluoride. *Optical properties of ions in crystals*. Interscience Publish., N—Y—L—S, 1967.
- Mügge O. Sandstein mit Flussspatzement. *Centralblatt für Mineralogie etc.*, sid. 33, 1908.
- Nemec Dusan. Fluorine in lamprophyre and lamproid rocks.—*«Geochim. et cosmochim. Acta»*, 1968, N 5, 32.
- Newhouse A., Recker K., Leckebusch Beitrag zum Farb- und Lumineszenzproblem des Fluorites.—*Zeitschrift Deutsch. ges. Edelsteinkunde*, 1967, N 61.
- Newham R. E. A refinement of the dickite structure and some remarks on polymorphism in kaolin minerals.—*Mineralogical mag.*, 1961, 252, 33.
- Nicholas I. V. Luminescence of Hexavalent Uranium in  $\text{CaF}_2$  and  $\text{SrF}_2$  Powders.—*Phys. Review*, 1967, 2, 155.
- Pauly H. Weberite from Pikes Peak, Colorado.—*Amer. Miner.*, 1954, 39.
- Pauly H. Ralstonite from Ivigtut, South Greenland.—*Amer. Miner.*, 1965, 11—12, 50.
- Quensel P., Sandstein och kvartsit med flussspatcement kvartsafaroides. *Geol. fören.—Stockholm förhandl.*, 1961, 2, 83.
- Rabbiner N. Fluorescence of  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{CaF}_2$ .—*Phys. Review*, 1963, N 2, 130.
- Rabbiner N. Fluorescence of  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{CaF}_2$ .—*Phys. Review*, 1963, 1, 132.



- Recker K. Über den Einbau von Uran in Calciumfluorid.—Fortsch. Miner., 1961, 1, 39.
- Schmitz H. H., Rüssel H. Untersuchungen an Wölsendorf Flusspaten. Geol. Jahrb., 1963, 80.
- Shepherd E. S. Note on the Fluorine Content on Rocks and Ocean-Bottom Samples. Gorn.—Amer. Soc., 1940, 2.
- Steyn J. G. D. Spectrographie and X-ray data on some fluorite from the Transvaal.—Miner. Mag. 1954, 224, 30.
- Turekian K. K., Wedepohl K. N. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust.—Geol. Sos. Amer. Bull, 1961, 2, 72.
- Weber M., Bierig R. W. Phys. Rev., 134, A 1492, 1964, 134.
- Yatsiv S., Peled S., Rosenwaks S. Spektra of  $H^-$  in  $CaF_2$  Containing Trivalent Rare Earth Ions. Interscience Publish., N—Y—L—S, 1967.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	3
ЧАСТЬ I. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ И ГЕНЕЗИСА ФЛЮОРИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И РУДОПРОЯВЛЕНИЙ УКРАИНЫ	
Глава 1. Рудопроявления флюорита, связанные с верхнепротерозойским магматизмом Восточного Приазовья . . . . .	12
Флюоритовые проявления сиенитовых массивов . . . . .	12
Проявления флюорита Октябрьского щелочного массива . . . . .	24
Флюоритовые проявления Каменногильского и Екатериновского гранитных массивов . . . . .	26
Глава 2. Флюоритовые рудопроявления в магматических и метасоматических образованиях северо-западной части Украинского кристаллического щита . . . . .	34
Флюоритовые проявления Коростеньского плутона . . . . .	34
Флюоритовые проявления Суцано-Пержанской тектонической зоны . . . . .	44
Глава 3. Минералогия фтора в метасоматических породах краевой части Украинского кристаллического щита . . . . .	50
Глава 4. Месторождения и рудопроявления флюорита в зонах сочленения Украинского щита с более молодыми тектоническими структурами . . . . .	83
Бахтынское месторождение флюорита и проявления Подольской тектонической зоны . . . . .	83
Покрово-Киреевское месторождение и проявления флюорита зоны сочленения Приазовья с Донбассом . . . . .	99
ЧАСТЬ II. ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФЛЮОРИТА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И РУДОПРОЯВЛЕНИЙ УКРАИНЫ	
Глава 5. Морфология кристаллов и особенности зональности флюорита Украины . . . . .	107
Глава 6. Химический состав и элементы-примеси флюорита из месторождений и проявлений Украинского кристаллического щита . . . . .	120
Глава 7. Некоторые особенности спектров фотолюминесценции и термолюминесценции флюоритов Украины . . . . .	144
Заключение . . . . .	169
Литература . . . . .	173

**Юрий Юрьевич ЮРК,**  
**Евгений Петрович ГУРОВ,**  
**Елена Павловна ГУРОВА**

**ОСОБЕННОСТИ  
МИНЕРАЛОГИИ ФТОРА  
УКРАИНСКОГО  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЩИТА**

Печатается по постановлению ученого совета  
Института минеральных ресурсов МГ УССР

Редактор В. А. Носенко  
Художественный редактор Н. И. Возный  
Технический редактор В. И. Голиков  
Корректор Н. Б. Игнатовская

Слано в набор 4. V 1971 г. Подписано в  
печать 14. II 1973 г.  
БФ 03179. Зак. № 1603. Изд. № 32И.  
Тираж 800. Бумага № 1, 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ.  
физ. листов 11,5. Условно-печ. листов 11,5.  
Учетно-изд. листов 11,74. Цена 75 коп.

Издательство «Наукова думка».  
Киев, Репина, 3

ГКП ЦКЛ Киевгеолтреста. Киев, ул. Че-  
кистов, 8.

62335

Д4

5424

Цена 75 коп.

«НАУКОВА ДУМКА»

