

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

*Препринт № 17*

С.А. Бредихина, М.Я. Щербакова, А.Х. Антоненко

**ТИПОМОРФНЫЕ  
ОСОБЕННОСТИ ФЛЮОРИТОВ  
ПО ДАННЫМ  
ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ**

**(на примере месторождений  
различных генетических типов)**

НОВОСИБИРСК 1990

Бредихина С.А., Щербакова М.Я., Антоненко А.Х. Типоморфные особенности флюоритов по данным ЭПР-спектроскопии (на примере месторождений различных генетических типов). Новосибирск, 1990. 32 с. (Препринт/ ИГиГ СО АН СССР; № 17 ).

Излагаются результаты изучения методом ЭПР-спектроскопии флюоритов из месторождений различных генетических типов (грейзенного, эпитермального, карбонатитового). Показано, что каждая генетическая разновидность флюорита характеризуется своим специфическим набором элементов-примесей, обусловленным различными физико-химическими различиями в составе примесей для генетически отличных флюоритов выявляются общие закономерности поведения элементов при развитии процесса флюоритообразования, информативности той или иной примеси для выяснения особенностей формирования флюоритового оруденения.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют, что выбранное направление является перспективным и заслуживает дальнейшего развития.

Работа рассчитана на геохимиков и геологов-рудников.

## ВВЕДЕНИЕ

Примеси и дефекты, их состав и структурные особенности в минералах тесно связаны с условиями минералообразования /14,19/. В связи с этим данные по микроструктурным свойствам минералов как генетически обусловленные характеристики широко используются в геологических исследованиях. Одним из эффективных методов исследования минерального вещества является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), позволяющий устанавливать состав и структурные формы вхождения примесей, их кристаллохимические и электронные свойства. Примесно-дефектные парамагнитные центры в синтезированных и природных монокристаллах флюорита изучены по спектрам ЭПР достаточно детально. В минералогических же исследованиях данные ЭПР по флюориту используются редко. Это обусловлено, по-видимому, трудностями отождествления наблюдаемых сложных систем линий, которыми представлены ЭПР-спектры поликристаллических образцов. Тем не менее авторами работы /7/ было показано, что такие примеси, как редкоземельные элементы и регистрируемый по ЭПР марганец, могут служить для флюорита важными геохимическими индикаторами. Все сказанное побудило авторов настоящей работы обратиться к вопросам отождествления характерных систем линий, проявляющихся в спектрах ЭПР поликристаллических фракций флюорита с известными либо "новыми" примесными центрами. Полученные отождествления позволяют проводить измерения количества более широкого набора примесных парамагнитных центров и использовать их для кристаллохимической классификации. Такие исследования были выполнены для флюоритов из месторождений различных генетических типов с тем, чтобы связать данные ЭПР по эле-

ментам-примесям в структуре, особенностям вхождения и вариациям их состава с изменениями физико-химических условий в процессе формирования месторождений. При исследовании процесса минералообразования использовались методы термометрии и криометрии /3, 4/, а для оценки тенденций изменения кислотности-щелочности, окислительного потенциала среды, режима Eh, наряду с изучением минеральных парагенезисов, привлекались данные по распределению редких земель во флюоритах, нормированных по хондритам.

## §I. Парамагнитные примеси и дефекты во флюорите и их кристаллохимические свойства

Известно, что свойства изучаемых по спектрам ЭПР примесных ионов и дефектов определяются структурой минерала "матрицы", а также составом среды и условиями минералообразования. В связи с этим рассмотрим кристаллохимические свойства флюорита и возможные для него структурные формы примесных ионов замещения и внедрения. Флюорит ( $\text{CaF}_2$ ) имеет кубическую сингонию, гексаоктаэдрический вид симметрии  $3L_4 4L_6^3 6L_2 9PC$ , пространственная группа  $Fm\bar{3}m(O_h^5) / 2/$ . Его кристаллическая структура (рис. I) может быть представлена в виде наборов кубов, в центре которых (на осях  $L_4$ ) располагаются ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , а по углам (на осях  $L_6^3$ ) – ионы  $\text{F}^-$ . Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  находятся в окружении  $8\text{F}^-$ , а ионы  $\text{F}^-$  – в тетраэдрическом окружении  $4\text{Ca}^{2+}$ . Те и другие имеют кубическую локальную симметрию. В соответствии с отмеченными выше структурными свойствами флюорита вхождение примесных ионов определяется следующими закономерностями. Примесные ионы, имеющие положительный заряд, могут замещать катионы кальция либо входить в незанятые кальцием междоузельные позиции. Примесные ионы анионного типа, например, отрицательно заряженный кислород и кислородные группы, могут замещать анионы фтора либо образовывать с ним сложные ассоциаты. Характерными примесями в катионной части флюорита являются элементы переходных групп, а также редкоземельные катионы. Для наиболее распространенных во флюорите парамагнитных примесей (и дефектов) – центров в таблице I представлены их кристаллохимическое описание и ЭПР-параметры.

Как следует из табл. I, при изовалентном замещении  $\text{Ca}^{2+}$  на  $M^{2+}$  (где  $M$  – примесный катион) возникают примесные парамагнитные центры, сохраняющие исходную локальную кубическую симметрию. Примерами таких "кубических" центров являются ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^0 \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  (см. табл. I, №3–6, II). В особых (редких) случаях вхождение  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  сопровождается замещением ближайших атомов фтора на  $(\text{OH}^-)$  группы, т.е.  $8(\text{OH}^-) \rightarrow 8\text{F}^-$  либо  $4\text{O}^{2-} \rightarrow 8\text{F}^-$ . Локальная кубическая симметрия для этих центров также сохраняется.

Неизовалентные же замещения, например типа  $\text{Ca}^{2+}$  на  $M^{3+}$ , приводят к появлению примесных катионов – парамагнитных центров с

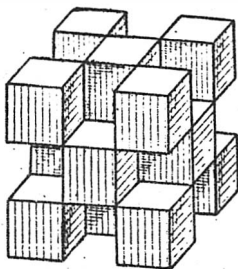


Рис. I. Кристаллическая структура флюорита. Центры заштрихованных кубиков заняты Ca, а вершины - F /6/.

кубической, тетрагональной, тригональной, ромбической и моноклинной локальной симметрией. Последнее связано с тем, что в структуре флюорита (см. рис. I) при таком замещении компенсация "лишнего" заряда реализуется по схемам:

а) с объемной компенсацией

$\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{M}_{\text{куб}}^{3+}$  - одновалентным замещающим (щелочным) катионом  $\text{M}^+$  → под катионами  $\text{M}^{3+}$  мента);

б) с локальной компенсацией

-  $\text{M}_{\text{тетр}}^{3+}$  - катионом  $\text{M}^+$  в ближайшей междуузельной позиции на оси  $L_4$  при наличии вакансии  $\text{Ca}^{2+}$ ;

-  $\text{M}_{\text{тр}}^{3+}$   
т.е.  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{F}^-$  на оси  $L_6^3$ ;

-  $\text{M}_{\text{ромб}}^{3+}$  - замещающим (щелочным) катионом  $\text{M}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  в ближайшей позиции на оси  $L_2$ .

Все эти структурные формы установлены для трехвалентных примесных ионов  $\text{Sr}^{3+}$

"Нарушения" в анионной части структуры флюорита также приводят к появлению парамагнитных центров. К ним относятся так называемые F-центры, связанные с одиночной вакансией фтора, либо  $\text{F}_{\text{агр}}$ -центры, представляющие собой агрегации таких вакансий. Другой разновидностью являются "кислородные" центры, образующиеся при замещении фтора на кислород, или кислородсодержащие группы. "Кислородные" центры часто представлены ассоциатами с замещающими Ca примесными ионами.

Исследование флюорита по спектрам ЭПР проводилось на спектрометре SE/X-2544 "Радионан",  $\lambda = 3$  см, при комнатной темпера-

Таблица I

Кристаллохимические свойства и параметры ЭПР парамагнитных центров во флюорите

№ п/п	Парамагнитный центр (ион)	Тип замещения, структура фрагмента	Компенсатор заряда	Параметры спектров ЭПР-электронный спин, g-факторы константы СТС и кристаллического поля	Литературный источник
I	2	3	4	5	6
1	$\text{Cr}^{3+}_{\text{КУО}} ?$	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ $\text{CrF}_8$	Объем.	$S = 3/2; g = 1,951$	Данные авторов
2	$\text{Cr}^{3+}_{\text{ТРИГ}}$	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ $\text{CrF}_7\text{O}$	Лок.	$S = 3/2; g_{\parallel} = 1,961(5); g_{\perp} = 1,97(1)$ $b_2^0 = 59,4(2) \text{ ГГц}$	/I1, I2/
3	$\text{Mn}^{2+}_{\text{КУО}} \text{ (I)}$	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ $\text{MnF}_8$	Лок.	$S = 5/2; g = 2,0010(5), A = 8,67 \text{ мТл}$	/I2, 28/
4	$\text{Mn}^{2+}_{\text{КУО}} \text{ (II)}$	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} [\text{Mn}(\text{OH})_6],$ $[\text{MnO}_4]$	Лок.	$S = 5/2; g = 2,002(1)$ $a = 18,6(3) \text{ МГц}; A = 6,85 \text{ мТл}$	/25/
5	$\text{Mn}^0_{\text{КУО}}$	$\text{Mn}^0 \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ $\text{MnF}_8$	Объем.	$S = 5/2; g = 2,003(1); A = 4,9 \text{ мТл}$	Данные авторов
6	$\text{Fe}^{3+}_{\text{КУО}}$	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ $\text{FeF}_8$	Объем.	$S = 5/2; g = 2,0050(5)$ $a = 111,8(1) \text{ МГц}$	/I2/
7	$\text{Fe}^{3+}_{\text{ТРИГ}} \text{ (4, 2К)}$	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ $\text{FeF}_7\text{O}$	Лок.	$S = 5/2; g = 2,015(5)$ $b_2^0 = 4410(30); b_4^0 = -23(5); b_4^3 \approx 0 \text{ МГц}$	/I2/
8	$\text{Fe}^{3+}_{\text{РОМБ}}$	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ со структурным дефектом	Лок.	$S = 5/2; g_{\text{эф.}} = 4,3$	Данные авторов

I	2	3	4	5	6
9	$Pb_{\text{куб}}^{3+}$ (77К)	$Pb^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ $PbF_8$	Объем.	$S = 1/2$ ; $\epsilon_{\text{чет. изот}} = 2,0047(5)$ $g^{207} = 2,0020(5)$ ; $A^{207} = 52,82(5)$ ГГц	/I3/
10	$Eu_{\text{куб}}^{2+}$	$Eu^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ $EuF_8$	Объем.	$S = 7/2$ ; $g = 1,9920(10)$ $A^{151} = 101,7(1,5)$ ; $A^{153} = 45,0(1,5)$ МГц $b_4^0 = 167,4(1,5)$ ; $b_6^0 = 1,8(1,5)$ МГц	/I7/
11	$Gd_{\text{куб}}^{3+}$	$Gd^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ $GdF_8$	Объем.	$S = 7/2$ ; $g = 1,9926(10)$ $b_4^0 = 140,6(1,5)$ ; $b_6^0 = 0,03(90)$ МГц	/I7/
12	$Gd_{\text{тетр}}^{3+}$	$Gd^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ $GdF_8 M^+$	Лок.	$S = 7/2$ ; $g = 1,993(3)$ $b_2^0 = 4,462(14)$ ; $b_4^0 = 0,078(2)$ ; $b_6^0 = 0$	/23/
13	$Gd_{\text{триг}}^{3+}$	$Gd^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ $GdF_7 O$	Лок.	$S = 7/2$ ; $g = 1,992(1)$ $b_2^0 = -5,00(1)$ ГГц $b_4^3 = -2,120(5)$ ; $b_6^3 = 0,500(5)$ ГГц	/23/
14	$Gd_{\text{ромб}}^{3+}$	$Gd^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ $GdF_8 Na^+$	Лок.	$S = 7/2$ ; $g = 1,992(1)$ $b_2^0 = 14,0$ ; $b_2^2 = -4$ МГц	/26/
15	$Gd_{\text{ромб}}^{3+}$	$Gd^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ $GdF_8 K^+$	Лок.	$S = 7/2$ ; $g = 1,992(1)$ $b_2^0 = 25,10(6)$ ; $b_2^2 = -6,03(6)$ МГц	/26/
16	F-центр (60К)	Вакансия фтора	Лок.	$S = 1/2$ ; $g = 1,9978(5)$ $A = 183(3)$ МГц	/24/



I	2	3	4	5	6
I7	F <sub>agr</sub> -центр	Вакансионный агрегат	Лок.	s = 1/2; g = 2,0023	Данные авто-ров
I8	O <sub>2</sub> ромб	Ассоциат O <sub>2</sub> <sup>-</sup> с ионами Co <sup>2+</sup> и Na <sup>+</sup>	Лок.	s = 1/2; g <sub>1</sub> = 1,9994 g <sub>2</sub> = 2,0069; g <sub>3</sub> = 2,1124	Данные авто-ров /22/
I9	O <sub>2</sub> ромб	Ассоциат O <sub>2</sub> <sup>-</sup> с неизв. ионом	Лок.	s = 1/2; g <sub>1</sub> = 1,999 g <sub>2</sub> = 2,007; g <sub>3</sub> = 2,014	Данные авто-ров

туре, в мономинеральных фракциях с размерами зерен ~ 0,1 мм и менее для двух серий образцов - исходных и облученных электронами (ИЛУ-6, 2,1эВ, 500мрад, температура в процессе облучения < 100°С).

Как показало изучение, флюориты в зависимости от генетической принадлежности характеризуются широким разнообразием парамагнитных центров, типичные спектры поликристаллических образцов которых рассматриваются ниже. На рис. 2 показаны: а - шестикомпонентная система линий ионов Mn<sup>2+</sup> → Ca<sup>2+</sup>, обозначенного как Mn<sub>куб</sub><sup>2+</sup> (I) (см. табл. I, №3); б - система Mn<sup>2+</sup> (I) и одиночная линия вакансионного агрегата F<sub>agr</sub>-центра (см. табл. I, №17) и в спектр Mn<sub>куб</sub><sup>2+</sup> (I), F<sub>agr</sub>-центра и трехкомпонентной системы линий предположительно от кислородсодержащего центра типа O<sub>2</sub><sup>-</sup> (см. табл. I, №19).

Спектры с более сложной структурой иллюстрируются на рис. 3, где в спектре (см. рис. 3а) наблюдаются: одиночная линия с g = 2,006, предположительно отнесенная к четным изотопам ионов Rb<sup>3+</sup>, имеющим естественную распространенность 78,6% (см. табл. I, №9), и система двух линий с g<sub>1</sub> = 1,976 и g<sub>2</sub> = 1,963, относящихся к переходу +1/2 → -1/2 по тонкой структуре от иона Cr<sub>триг</sub><sup>3+</sup> (см. табл. I, №2). В спектре (см. рис. 3б) проявляются: система Mn<sub>куб</sub><sup>2+</sup> (I), две линии от ионов Cr<sub>триг</sub><sup>3+</sup> и одиночная малоинтенсивная линия с g = 1,951, отнесенная нами к Cr<sub>куб</sub><sup>3+</sup> (см. табл. I, №1). После облучения этого образца электронами в

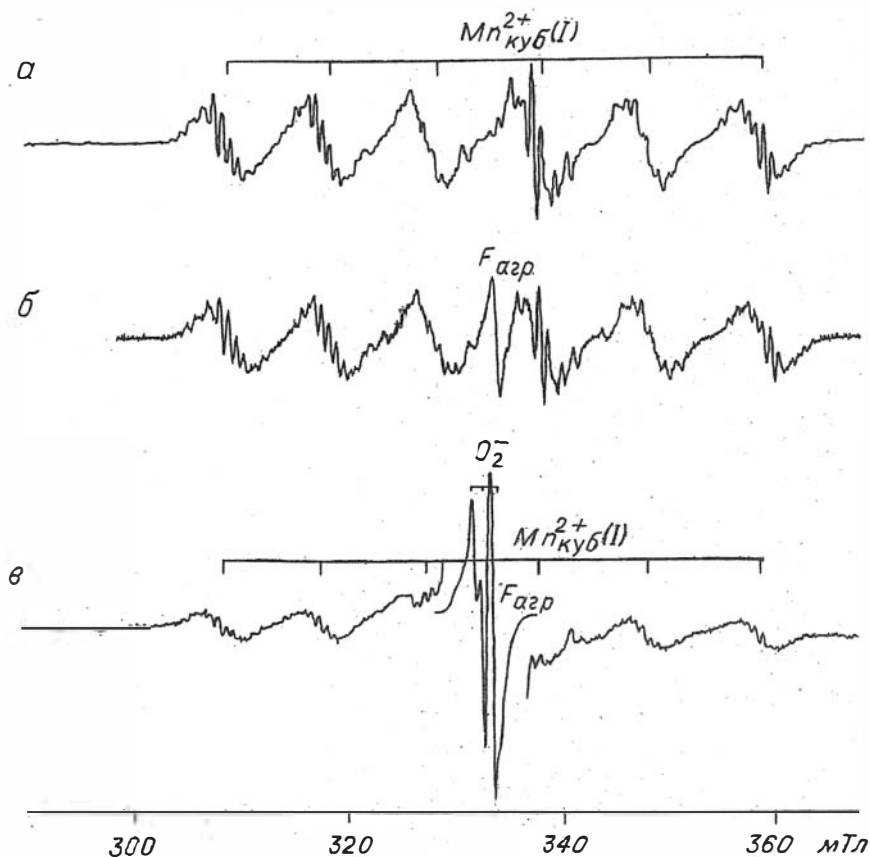


Рис.2. а - спектр иона  $Mn^{2+}$  ( $Mn_{куб}^{2+}(I)$ ) замещающего  $Ca^{2+}$  - шестикомпонентная система линий, отвечающая переходу по тонкой структуре, расщепленному на шесть линий сверхтонкой структуры (см. табл. I, № 3); б - спектр  $Mn_{куб}^{2+}(I)$  и одиночная линия с  $g = 2,0023$  от  $F_{agr}$  - центра (см. табл. I, № 17); в - спектр  $Mn_{куб}^{2+}(I)$  линия от  $F_{agr}$  - центра и трехкомпонентная система от кислородсодержащего центра ( $O_2^-$  в анионной позиции) с локальной ромбической симметрией (см. табл. I, № 19).

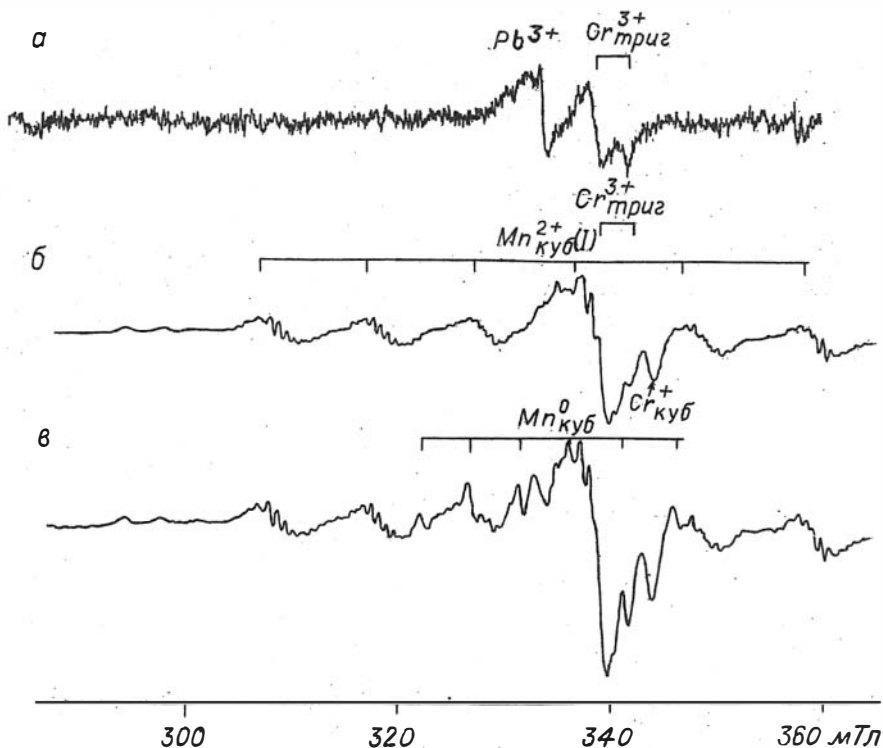


Рис.3. а - одиночная линия с  $g = 2,006$  от четных изотопов ионов  $Pb^{3+}$  (с естественной распространенностью 78,6 %) (см. табл. I, № 9) и система двух линий с  $g_{\perp} = 1,976$  и  $g_{\parallel} = 1,963$  от перехода  $+I/2 \rightarrow -I/2$  по тонкой структуре иона  $Cr^{3+}_{\text{триг}}$  (см. табл. I, № 2); б - система от  $Mn^{2+}_{\text{куб}}$  (I), две линии от  $Cr^{3+}_{\text{триг}}$  и одиночная линия с  $g = 1,951$  от  $Cr^{3+}_{\text{куб}}$  (см. табл. I, № I); в - в спектре этого же, но облученного электронами образца интенсивность линий от  $Cr^{3+}_{\text{триг}}$  и  $Cr^{3+}_{\text{куб}}$  возрастает и появляется новая шестикомпонентная система от  $Mn^0_{\text{куб}}$  (см. табл. I, № 5).

его спектре (см. рис.3в) интенсивность линий от  $Cr^{3+}_{\text{триг}}$  и  $Cr^{3+}_{\text{куб}}$  возрастает и появляется новая шестикомпонентная система линий от ионов  $Mn^0_{\text{куб}}$  (см. табл. I, № 5), параметры ЭПР которой близки к параметрам  $Mn^0_{\text{куб}}$  в LiF /27/. В спектре (рис.4а) фиксируется

система линий  $Mn_{\text{куб}}^{2+}$  (III) - необычная форма вхождения  $Mn^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$  с кислородзамещенной первой координационной сферой, где  $4O^{2-} \rightarrow 8F^-$  (см. табл. I, № 4). Предлагаемая интерпретация основывается на том, что спектр характеризуется кубической симметрией, константой сверхтонкой структуры (СТС) от  $Mn^{55}$  меньшей, чем для  $Mn_{\text{куб}}^{2+}$  (I), а также отсутствием дополнительной сверхтонкой структуры от ближайших к иону Mn фторов.

В центре спектра видна интенсивная линия от вакансионного  $F_{\text{agr}}$  - центра и более слабая - возможно, от одиночно вакансионного F-центра (см. табл. I, № I6, I7). В спектре этого же образца, но записанного с более протяженной по полю разверткой (см. рис. 4б), кроме линий  $Mn_{\text{куб}}^{2+}$  (III) и  $F_{\text{agr}}$  - центра, наблюдается интенсивная широкая линия с  $g = 2,2$  от агрегаций ионов  $Fe^{3+}$ . В некоторых образцах флюорита ионы  $Fe^{3+}$  представлены одиночными ромбическими комплексами  $Fe_{\text{ромб}}^{3+}$  (см. табл. I, № 8), фиксируемыми по одиночной линии с  $g_{\text{эф}} = 4,3$  /27, 29/.

На рис. 5 иллюстрируются спектры редкоземельных ионов. Сложная система линий в начале спектра (см. рис. 5а) обусловлена ионами  $Gd_{\text{триг}}^{3+}$ , электронный спин которого  $S = 7/2$ , а константа кристаллического поля -  $b_2^0 = 5,0$  ГГц и квант энергии поглощения на частоте  $\nu = 9,4$  ГГц соизмеримы по величине (см. табл. I, № I3). Система большого числа линий в области 300-400 мГл представляет сверхтонкую структуру спектра ионов  $Eu_{\text{куб}}^{2+}$ , имеющих два изотопа  $^{151}Eu$  и  $^{153}Eu$  с естественной распространенностью 48 и 52 % и значением ядерного спина  $J = 5/2$  (см. табл. I, № I0). Две наиболее интенсивные линии в центре спектра принадлежат  $Cr_{\text{триг}}^{3+}$ . В спектре (см. рис. 5б) наблюдается фрагмент по тонкой структуре системы от  $Gd_{\text{ромб}}^{3+}$  (с компенсацией заряда от  $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$  в ближайшей позиции (?)), имеющего  $S = 7/2$  и малую величину констант кристаллического поля (см. табл. I, № I5). Часть линий тонкой структуры этого спектра не фиксируется из-за уширения вследствие дефектной структуры образца. В спектре (см. рис. 5в) этого же флюорита, но облученного электронами, из-за еще более возросшей дефектности наблюдается только одна линия тонкой структуры  $Gd_{\text{ромб}}^{3+}$  от перехода  $+1/2 \rightarrow -1/2$  с  $g = 1,993$ , а все остальные - уширены.

Проведенная идентификация систем линий позволила отождествить парамагнитные центры в спектрах ЭПР изучавшихся флюоритов.

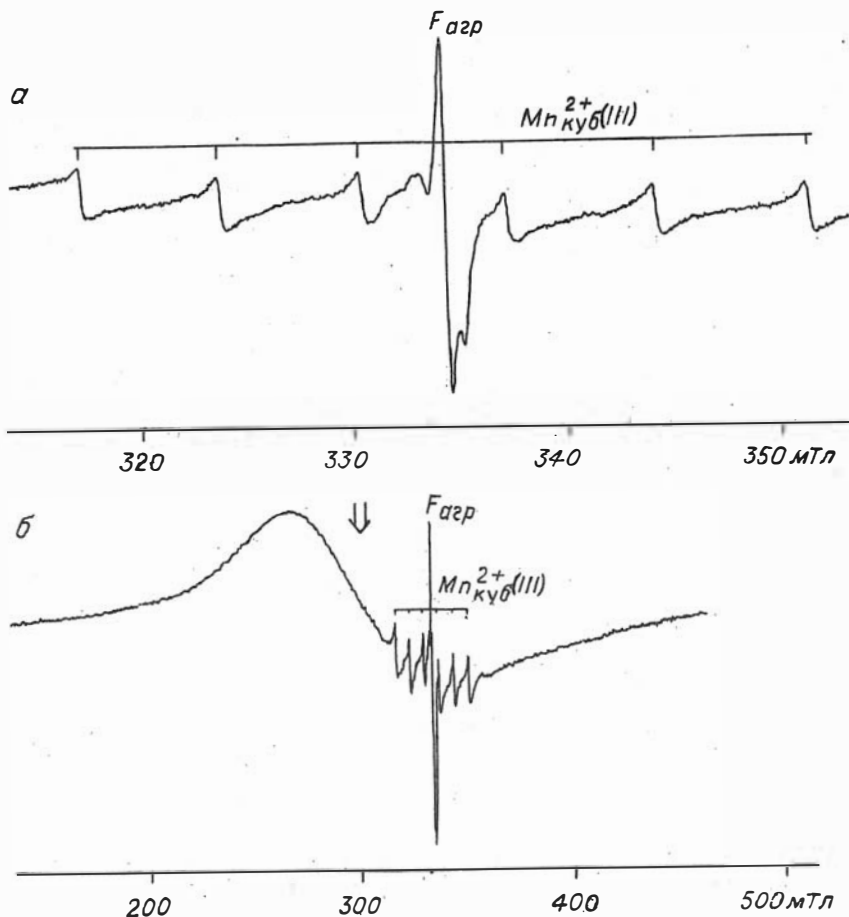


Рис.4. а - шестикомпонентная система линий  $Mn_{куб}^{2+}(III)$  в центре которой видны линия с  $g = 2,0023$  от  $F_{agr}$  - центра, а также слабая линия с  $g = 1,998$  от одновакансионного F - центра (?) (см. табл. I, № 4, 16, 17); б - в этом же спектре, но с более протяженной по магнитному полю разверткой видны - широкая линия с  $g = 2,2$  от агрегаций ионов  $Fe^{3+}(Fe_{agr}^{3+})$ , шестикомпонентная система  $Mn_{куб}^{2+}(III)$  и одиночная линия от  $F_{agr}$  - центров.

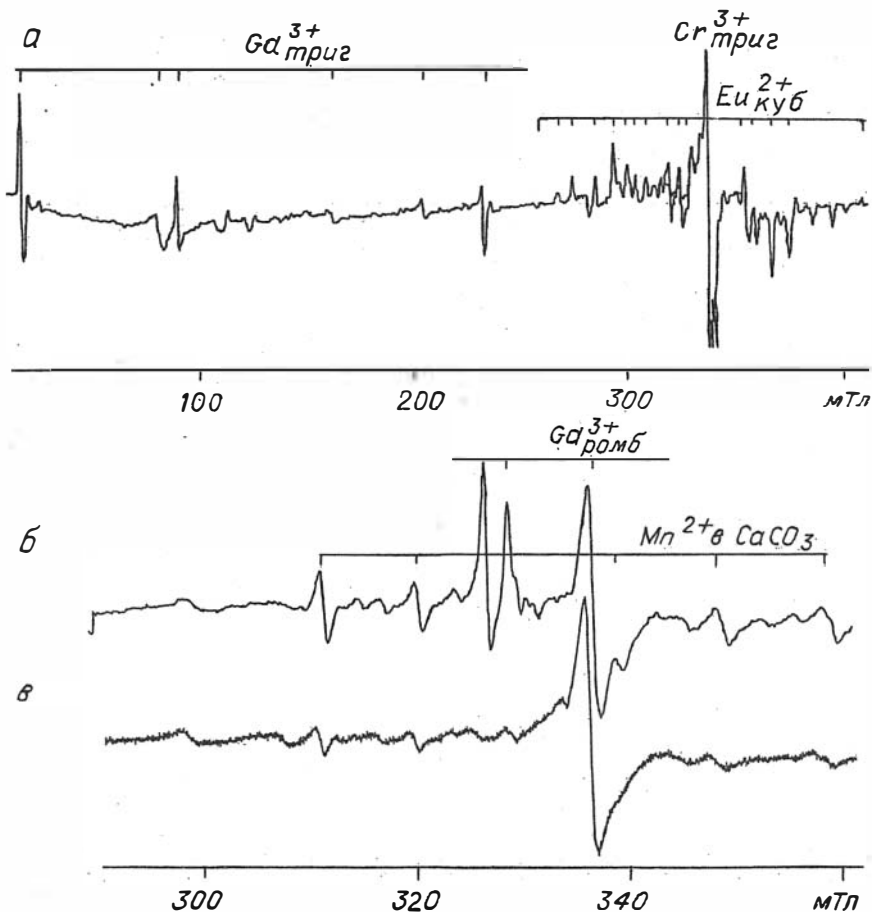


Рис.5. а - в начале спектра видна сложная система линий от ионов  $Gd^{3+}_{\text{триг}}$  (см. табл. I, № I4), а в области развертки 300–400 мТл система большого числа линий от ионов  $Eu^{2+}_{\text{куб}}$  (см. табл. I, № I0) и две наиболее интенсивные линии от ионов  $Cr^{3+}_{\text{триг}}$ ; б - фрагмент по тонкой структуре спектра  $Gd^{3+}_{\text{ромб}}$  (зарядовая компенсация от  $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$  в ближайшей позиции (?)) (см. табл. I, № I5); в - спектр этого же образца, но после облучения электронами. Из-за возросшей дефектности наблюдается только центральная линия тонкой структуры с  $g = 1,993$ , а все остальные уширены.

Для зафиксированных парамагнитных центров определены значения относительной интенсивности как отношение амплитуды характеристичной линии спектра центра к амплитуде линии эталонного спектра  $Mn^{2+}$  в  $MgO$  и к весу образца. Характеристичными линиями были выбраны для  $Mn_{куб}^{2+}$  (I),  $Mn_{куб}^{2+}$  (Ш),  $Mn_{куб}^0$  - первая линия соответствующей шестикомпонентной системы,  $Pb^{3+}$  - линия с  $g = 2,006$ ,  $Sr_{триг}^{3+}$  - с  $g_1 = 1,975$ ,  $Gd_{триг}^{3+}$  - крайняя интенсивная линия в начале спектра,  $Gd_{ромб}^{3+}$  - линия с  $g = 1,993$ ,  $Eu_{куб}^{2+}$  - с  $g = 2,273$ ,  $Fe_{ромб}^{3+}$  - центр с  $g = 2,0023$  и  $Fe_{ромб}^{3+}$  - с  $g_{эф} = 4,3$ .

Выполненные для изучавшихся флюоритов измерения показали, что величины относительных интенсивностей центров за исключением  $Mn_{куб}^0$  и  $Fe_{ромб}^{3+}$  от облучения электронами практически не зависят. Интенсивность же  $Mn_{куб}^0$  во всех флюоритах, а  $Fe_{ромб}^{3+}$  в отдельных образцах после облучения значительно возрастает. В связи с этим результаты измерений интенсивностей центров, кроме  $Mn_{куб}^0$ , в таблицах 2-4 (см. §3) приведены для необлученных флюоритов, а для радиационно-чувствительного  $Mn_{куб}^0$  - после электронного облучения.

## § 2. Геологическая обстановка и физико-химические условия флюоритообразования

Исследовавшиеся нами образцы флюорита принадлежат к генетически различным типам флюоритовых месторождений: карбонатитовому - железо-редкоземельно-флюоритовые месторождения и рудопроявления Тувинской АССР, грейзеновому - редкометалльно-флюоритовые проявления Вознесенского рудного поля и эпитермальное - кварц-флюоритовые месторождения Западного Забайкалья.

Вознесенский рудный район, в котором сосредоточены крупные месторождения и многочисленные рудопроявления флюорита грейзенового типа, находится на юго-западной окраине Ханкайского массива в Приморье. Редкометалльно-флюоритовые месторождения района образуют рудное поле, приуроченное к Вознесенской синклинали структуре. Для флюоритовой минерализации характерна парагенетическая связь оруденения с гранитами раннепалеозойского магматического комплекса, принадлежность оруденения к апокарбонатным грейzenам, проявление флюорита в комплексе с редкометал-

льной минерализацией, структурная связь с апикальными выступами гранитных интрузий, экранирование рудных масс тектоническими зонами, горизонтами сланцев и дайками порфириров /18/.

Рудные образования Вознесенской группы месторождений можно разделить на следующие типы, выделяемые по составу преобладающих минеральных ассоциаций, генетическим особенностям минералообразования и др.: карбонатно-слюдисто-флюоритовые руды, возникшие при метасоматическом замещении известняков, слюдисто-флюоритовые руды, образовавшиеся при заполнении трещин в катаклазированных разностях более ранних карбонатно-слюдисто-флюоритовых руд, силикатно-слюдисто-флюоритовые руды, сформировавшиеся по гранитам, и завершающие гидротермальную деятельность многочисленные флюоритовые прожилки хлорит-карбонат-флюоритового, карбонат-флюоритового состава. Исследование руд с помощью методов термобарогеохимии /4/ позволило выявить определенные закономерности в изменении физико-химических параметров отложения флюорита, наметить стадийность минералообразования. Карбонатно-слюдисто-флюоритовые руды - наиболее ранние образования. Они содержат углеродистое вещество,

слюда, иногда кварц, топаз. Флюорит I находится в очень тесном сростании с карбонатом, размер зерен неоднороден, колеблется от долей мм до 2 см. Цвет флюорита темно-фиолетовый. Флюидные включения обычно состоят из газа, жидкости,  $\text{NaCl}$ ; жидкой  $\text{CO}_2$ . Гомогенизация включений происходит в жидкую фазу при  $355-385^\circ\text{C}$ . Вакуольные растворы принадлежат к хлоридной  $\text{Mg}(\text{Fe})-\text{Na}(\text{K})$  солевой системе с  $\text{CO}_2$ . Концентрация солей в растворе достаточно высокая (до 38 мас.%). Флюорит кристаллизовался из кислого флюида в относительно восстановительных условиях.

Флюорит II слюдисто-флюоритовой ассоциации менее интенсивно окрашен, он имеет сиреневый цвет, образует как тонкозернистые агрегаты со слюдами, так и крупнокристаллические разности (размер зерен до 3-5 см). Первичные флюидные включения имеют состав:  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ . Солевая система, к которой относятся вакуольные растворы, представлена хлоридами  $\text{Mg}(\text{Fe})$ ,  $\text{Na}(\text{K})$  и жидкой  $\text{CO}_2$ . Концентрация растворов менялась от 35 до 11 мас.%. Температурный интервал образования флюорита  $200-320^\circ\text{C}$ . Зреда рудообразования кислая, но несколько возрастает окислительно-восстановительный потенциал по сравнению с Eн растворов, отлагавших флюорит I. При дальнейшем падении температуры по грейзенизированным гранитам форми-



рвалась силикатно-слюдисто-флюоритовая ассоциация, состоящая из альбита, кварца, слюды, флюорита

КПШ. Флюорит рассеян в рудах в виде редких скоплений темно-фиолетовых метакристаллов. Включения обычно газовой-жидкие, гомогенизируются в жидкость при 145–215°C. Раствор включений определяется хлоридной Mg(Fe)-Na(K) системой с общей концентрацией солей 10–14 мас.%. В ходе минералообразования pH растворов и окислительный потенциал имеют тенденцию к увеличению.

Поздний прожилковый флюорит IV меняет цвет от голубого до фиолетового, встречается в виде жил, друз кристаллов в кальцитовых пустотах. Крупные флюидные включения состоят из газа и жидкости. Кристаллизация флюорита начинается при 145–150°C и заканчивается при 95–105°C. Концентрация растворов также снижается до 5–8 мас.%. Главными компонентами вакуольного раствора являются хлориды Na и K. К концу процесса флюоритообразования значительно возрастает щелочность гидротермального раствора.

Эпитермальные флюоритовые месторождения Западного Забайкалья изучены и описаны К.Б.Булнаевым /5/, А.Д.Щегловым /20/ и многими другими исследователями. Наранское, Аро-Таширское (Таширский рудный узел) и Бурун-Ульское флюоритовые месторождения – наиболее значимые по размерам проявления эпитермальной рудной формации в Западном Забайкалье. Они размещаются во внутренней зоне области мезозойской активизации Западного Забайкалья, располагаясь вдоль региональных глубинных разломов. А.Д.Щеглов /20/ предполагает их парагенетическую связь с посленижнемеловыми субщелочными интрузиями. Рассматриваемые месторождения относятся к кварц-флюоритовому типу, для них характерен очень простой минеральный состав рудных тел: флюорит ассоциирует с кварцем в разных количественных соотношениях, иногда присутствует адуляр, барит, пирит, глинистые минералы, кальцит. К.Б.Булнаев /5/ отмечает следующие особенности формирования эпитермальных флюоритовых месторождений: постоянство минерального состава рудных тел несмотря на изменчивость вмещающих пород; преобладание жил выполнения открытых полостей и минерализованных зон дробления; формирование месторождений в неспокойной тектонической обстановке в несколько стадий минерализации /6,20,21/, разделенных тектоническими подвижками. Флюоритовое оруденение проявляется главным

образом в одну – две стадии минерализации. Начинается и заканчивается процесс рудообразования, как правило, отложением кварца. Установлено /5,9/, что для месторождений данного типа характерен флюорит четырех разновидностей: крупнокристаллический, мелкозернистый, шестоватый и фарфоровидный.

Несмотря на наличие общих черт процесса рудообразования, для каждого месторождения

Таширском месторождении

цирует мелкозернистый темно-фиолетовый флюорит, возможно, отлагавшийся раньше. Для Бурун-Ульского месторождения характерно значительное развитие шестоватого флюорита, образующего специфические кокардовые текстуры, и наблюдается фарфоровидный флюорит заключительной стадии минерализации. На Наранском месторождении проявились все основные стадии флюоритообразования.

Изучение флюидных включений во флюорите из эпitherмальных месторождений Западного Забайкалья подтвердило предложенную К.Б. Булнаевым схему минералообразования. Во флюорите всех генераций отмечаются двухфазовые (газово-жидкие) и однофазовые (жидкие) включения, включения с жидкой установлены. При нагревании гомогенизация включений происходит в жидкую фазу. Твердые фазы во включениях отсутствуют, что говорит о низких концентрациях рудообразующих растворов. Каждая из выделенных стадий минерализации характеризуется определенным температурным интервалом, постепенно снижается температура от начала процесса к его концу. Видимо все порции гидротермальных растворов поступали почти непрерывно и имеют один источник. Определения pH растворов, произведенные методом водных вытяжек из флюорита /I/, показали, что флюориты всех месторождений образовались в кислой среде независимо от минерального типа месторождения и состава вмещающих пород. Обычно pH жидкой фазы включений меняется от 5,3 до 6,6. Давление для рассматриваемой группы месторождений составляло 50–440 бар /I/. Кристаллизация крупнокристаллического фиолетового флюорита на Бурун-Ульском месторождении 165–180 °C, шестоватого светлого флюорита – при 135–155 °C и продолжалась до 105–115 °C. Образование флюорита шло из кислых (pH 5,5–6,12) гидрокарбонатно-хлоридно- Na разбавленных растворов (0 % NaCl-эквивалента).

На Аро-Таширском месторождении флюорит отлагался в две ста-

дии при 160–180 и 135–155°C. Состав растворов включений преимущественно хлоридно-гидрокарбонатно-Na (К). Среда минералообразования кислая, близкая к нейтральной (pH 6,66). Концентрация вакуольных растворов колеблется от 9,8 до 0% NaCl-эквивалента.

Флюориты Наранского месторождения формировались в два основных температурных интервала: 185–205 и 140–170°C. Флюоритообразующие растворы имели хлоридно-гидрокарбонатный состав с концентрацией 4,9–0% NaCl-эквивалента.

Комплексные редкоземельно-флюоритовые месторождения и рудопроявления Тувы залегают среди сложной системы разрывных нарушений, ограничивающих с юга и с севера структуру Тувинского прогиба. В геологическом строении рудного поля принимает участие нижнекембрийская вулканогенно-осадочная толща, интродуцированная гипербазитами, диоритами, плагиогранитами и трансгрессивно залегающая на ней серия ордовикских и нижнесилурийских песчано-алевролитовых и алевритоизвестняковых отложений. Магматические породы района представлены щелочными габброидами, сиенитами и другими породами с щелочной спецификой. Рудная минерализация контролируется разрывными нарушениями, формирующими столбообразные и линейные зоны тектонических брекчий, непосредственно вмещающих рудную минерализацию /10/. С.В. Мельгунов и др. /15/ среди флюоритсодержащих ассоциаций выделяет несколько типов в зависимости от минерального состава и приуроченности к разным уровням рудообразования:

кальцит + доломит  
↑  
гематит + магнетит  
↑  
гематит + флюорит ± магнетит  
↑  
гематит ± сидерит + флюорит + бастнезит;  
анкерит + кальцит + флюорит + бастнезит  
↑  
барит + сидерит + флюорит + гематит;  
барит + сидерит + флюорит

Термобарогеохимическими исследованиями /3/ установлено закономерное изменение физико-химических параметров в процессе формирования флюоритового оруденения.

Барит-сидерит-флюоритовый тип характерен для нижних горизонтов рудообразующей колонны. Флюорит I ранней стадии образует идиоморфные выделения от 1,5 до 4 мм зеленого или фио-

летнего цвета. Кристаллы содержат редкие флюидные включения, обычно многофазовые, с жидкой углекислотой, метаном. В объеме включений твердые фазы доминируют над жидкостью и газом. Гомогенизация содержимого включений происходит в жидкость. Состав вакуольного раствора отвечает хлоридной Na-Ca системе с жидкой  $\text{CO}_2$ , концентрация солей превышает 40 мас.%. Температура гомогенизации выше  $500^\circ\text{C}$ , давление 3-3,5 кбар. Флюоритообразование происходило в сравнительно восстановительных условиях при относительно низких значениях pH. От нижних к верхним уровням рудообразования нарастает активность кислорода, идет постепенное замещение сидерита гематитом, появляется магнетит. Обогащение гематитом привело к развитию барит-сидерит-флюорит-гематитовых ассоциаций, которые связаны с барит-сидерит-флюоритовыми промежуточными разностями. Флюорит из этой ассоциации нередко имеет зональную окраску, где центральные участки окрашены в фиолетовый цвет, а краевые части - зеленый. Включения - многофазовые, с жидкой углекислотой, избытком твердых фаз над газом и жидкостью. Особенностью включений является появление жидкой углекислоты при охлаждении. Отложение флюорита происходило при температуре  $460-480^\circ\text{C}$  и давлении 3-3,5 кбар. Раствор, заключенный во включениях, соответствует хлоридной Ca-Na системе с  $\text{CO}_2$  мас.%. Эреда рудообразования сохраняет относительно кислый характер, но растет окислительно-восстановительный потенциал. Гематит-флюорит-бастнезитовая ассоциация формировалась при высокой активности кислорода. Усиление роли кислорода на данном уровне рудообразования привело к обособлению анкерит-кальцитовой и кальцитовой ассоциаций от железосодержащих ассоциаций /15/. Флюорит в гематит-флюорит-бастнезитовых разностях наблюдается в виде мелких идиоморфных кристаллов темно-фиолетового до черного цвета. Кроме флюорита, гематита, бастнезита, в рудах присутствует магнетит, сидерит. Наряду с отдельными первичными многофазовыми включениями кристаллы флюорита содержат многочисленные трехфазовые (Г+Ж+Тв.ф.)<sup>\*</sup> включения. Температура кристаллизации флюорита  $430-480^\circ\text{C}$ , давление 2-3 кбар. Эволюция вакуольного раствора, отразившая смену свойств минералообразующего

<sup>\*</sup> Г - газ, Ж - жидкость, Тв.ф. - твердая фаза.

флюида, выразилась в исчезновении свободной  $\text{CO}_2$ , повышении щелочности раствора, снижении общей концентрации солей до 35–30 мас.%. Основной состав солевой системы –  $\text{CaCl}_2\text{--NaCl--H}_2\text{O}$ . Кроме флюорита первой генерации в этих рудах присутствует ксеноморфный флюорит II, образовавшийся при залечивании деформаций в первичном флюорите. Включения в нем чаще трехфазовые, с  $\text{NaCl}$ , состав растворов включений определяется хлоридной кальций–натровой системой с концентрацией солей около 35 мас.%. Температура образования флюорита II – 330–350°C, P – I, 5–2 кбар.

Обособленные кальцитовые залежи содержат бесцветный флюорит III со слабозеленым или зеленоватым оттенком. В нем фиксируются первичные включения, в которых кроме газа и жидкости отмечаются две твердые фазы: анизотропная и изотропная. Температура формирования флюорита 260–290°C, давление 0,5–0,75 кбар. Состав вакуольного раствора отвечает системе  $\text{NaCl--KCl--H}_2\text{O}$ , концентрация солей ~ 40 мас.%, идет возрастание щелочности растворов, вызванное падением давления при общем снижении температуры. Сохраняется высокий окислительный потенциал.

### § 3. Особенности ЭП характеристик флюорита как показателей условий его образования

#### Редкометалльно-флюоритовая грейзеновая формация

Во флюоритах Вознесенского рудного поля отмечается присутствие  $\text{Mn}^{2+}_{\text{куб}}$ ,  $\text{Cr}^{3+}_{\text{триг}}$ ,  $\text{Fe}^{3+}_{\text{ромб}}$ ,  $\text{Mn}^0_{\text{куб}}$ , редкие земли ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ) не диагностируются. Характерным для флюоритов данного типа является также наличие точечных дефектов структуры (F-центров) и отсутствие  $\text{Pb}^{3+}_{\text{куб}}$ . Намечившаяся при изучении флюидных включений и минералогических исследованиях /4/ стадийность флюоритообразования нашла подтверждение в распределении элементов–примесей во флюорите, отразившем закономерную смену свойств флюида (табл.2).

В общих чертах прослеживается тенденция "прямой" зональности по  $\text{Mn}^{2+}_{\text{куб}}$ : к верхним горизонтам снижается содержание  $\text{Mn}^{2+}$ . Кислотная эволюция проявилась в накоплении примеси  $\text{Mn}^{2+}_{\text{куб}}$  следующим образом: флюорит I карбонатно–сульфидно–флюоритовой ассоциации, сформировавшийся из относительно кислых растворов, в восстановительной среде содержит до 7 усл.ед.  $\text{Mn}^{2+}$ , количество  $\text{Mn}^{2+}$  во

Таблица 2

## Редкометалльно-флюоритовая грейзеновая форма я

Минеральный тип руд, минеральная ассоциация	Номер образца	Физико-химические параметры	Интенсивность парамагнитных центров (усл.ед.)								
			Gd <sup>3+</sup> триг	Eu <sup>2+</sup> куб	Cr <sup>3+</sup> триг	Pb <sup>3+</sup> куб	F-центр	Mn <sup>2+</sup> куб(I)	Mn <sup>0</sup> куб	Mn <sup>2+</sup> куб(III)	Fe <sup>3+</sup> ромб
Карбонатно-слудисто- флюоритовый флю I+карб+углер.в-во +слуда±кв±топаз	88/97	T = 355-385 °C	-	-	1,8	-	3,8	1,8	-	-	-
	88/64	Mg(Fe)Cl <sub>2</sub> -Na(K)Cl- -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	-	-	5,6	-	-	2,5	1,9	-	4,9
	88/24	C = 37-38 мас.%	-	-	-	-	3,0	0,8	-	-	-
	88/90	P ~ 1000 бар	-	-	2,0	-	-	2,4	0,5	-	0,2
	88/102		-	-	3,8	-	-	2,3	-	-	-
	88/34		-	-	-	-	9,2	1,3	0,8	-	1,3
	88/43		-	-	12,7	-	-	7,1	-	-	-
	88/108		-	-	3,8	-	-	2,3	-	-	-
	88/95		-	-	-	-	-	3,4	0,2	-	0,3
Слудисто-флюоритовый флю II+слуда±карб	88/25	T = от 305-320 °C до 200-260 °C	-	-	4,3	-	9,3	1,6	-	-	8,9
	88/105	Mg(Fe)Cl <sub>2</sub> -Na(K)Cl- -CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	88/73	C = II-35 мас.%	-	-	II	-	-	3,8	-	-	-
	88/66		-	-	-	-	-	4,3	-	-	-
	88/23		-	-	4,5	-	-	2,8	1,8	-	1,0
Силикатно-слудисто- флюоритовый альб±кв+слуда±флю III ±КШ±турм	88/3	T = 215-145 °C Mg(Fe)Cl <sub>2</sub> -Na(K)Cl+H <sub>2</sub> O C = 10-14 мас.%	-	-	-	-	16	-	-	2,0	Интен- сивный
Поздние флюоритовые прожилки флю IV+карб+хлорит	88/48	T = от 150-145 °C до 105-95 °C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	88/47	NaCl-KCl-H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	88/84	C = 5-8 мас.%	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание. Здесь и в табл. 3: флю - флюорит, карб - карбонат, углер.в-во - углеродистое вещество, кв - кварц, турм - турмалин, альб - альбит, КШ - калиевый полевой шпат, ба - барит.

флюорите II слюисто-флюоритовой ассоциации, образовавшейся, по-видимому, в близких карбонатно-слюисто-флюоритовой ассоциации условиях, практически такое же. Во флюоритах III силикатно-слюисто-флюоритового типа, кристаллизовавшихся при возрастании pH среды, спектр  $Mn^{2+}$  менее интенсивный, для поздней флюоритовой ассоциации верхних горизонтов рудообразующей колонны с относительно высокой щелочностью растворов характерен или незначительный эффект от  $Mn^{2+}$  или отсутствие  $Mn^{2+}$  и других примесей. Изменение вакуольного состава раствора на хлоридный натрокалиевый также свидетельствует о нарастании щелочности к концу флюоритообразования. Обеднение флюорита примесями на завершающих стадиях процесса рудоотложения наблюдалось и в карбонатитовом процессе. Своеобразие флюорита силикатно-флюоритовой ассоциации, возникшей при высокой активности кислорода, выразилось в присутствии комплексов  $Mn^{2+}_{куб}(ш)$  в виде  $MnO_4$ . Появление марганца в нулевой валентности после облучения образцов во флюоритах I карбонатно-слюисто-флюоритового типа, видимо, связано с весьма специфическими условиями их формирования: грейзенизация по карбонатным породам /8/. Поведение иона  $Fe^{3+}$  ромб зависит от изменения окислительного потенциала растворов. Интенсивный эффект от кластеров иона  $Fe^{3+}$  во флюорите III указывает на существенно окислительные условия флюоритообразования, а низкое содержание  $Fe^{3+}$  (флюорит I и флюорит II) – на более восстановительную обстановку. Во флюорите из поздних прожилков ионы  $Fe^{3+}$  ромб отсутствуют, хотя роль кислорода значительна (верхний уровень рудообразования). Это противоречие объясняется ассоциацией флюорита с Fe-содержащими минералами (доломитом, хлоритом и др.), захватившими, по-видимому, все железо из раствора. Выявляется закономерность между накоплением иона  $Cr^{3+}$  триг и глубиной источника флюида: во флюоритах месторождений грейзенового типа, связанных с внутрикоровыми гранитоидными комплексами, оно минимальное по сравнению с флюоритами других исследуемых типов оруденения, с подкоровым уровнем генерации флюида; а также с температурным режимом: наиболее высокотемпературным разновидностям флюорита нижних горизонтов свойственна большая концентрация иона  $Cr^{3+}$  триг, с падением температуры снижается количество ионов  $Cr^{3+}$  триг, с переходом к верхним

уровням рудообразования, уменьшением доли ювенильной составляющей флюида,  $\text{Cr}_{\text{триг}}^{3+}$  в структуре флюорита не фиксируется. Исследуя распределение F-центров во флюоритах различных типов грейзеновых руд, обращает на себя внимание факт потери  $\text{F}^-$  во всех разновидностях. Это может быть связано с присутствием одновалентных катионов (возможно K) в структуре флюорита. На высокую активность калия указывает и парагенезис флюорита со слюдами. Для позднего флюорита, ассоциирующего с карбонатом, в основном не характерны F-центры, а появление слабых линий от F-центра связано с водородом в позиции Ca. Несмотря на различия в поведении примесей в тех или иных разновидностях флюорита Вознесенского рудного поля, есть некоторые общие черты распределения элементов, подчеркивающие генетическое родство всех флюоритов. Так, отсутствие PЗЭ, существенно марганцевый состав примесей, наличие центров  $\text{F}^-$  свидетельствуют об образовании флюоритов из одного источника. Таким образом, в наборе и содержаниях элементов-примесей отразились условия флюоритообразования на месторождениях грейзенового типа. При температуре 355–385<sup>0</sup>С отлагался флюорит I карбонатно-сланцисто-флюоритовой ассоциации в относительно восстановительной и кислой среде. Образование флюорита II происходило при близких значениях кислотности и окислительного потенциала среды, но при некотором снижении температуры (320–250<sup>0</sup>С). Возрастание щелочности раствора и окислительного потенциала при продолжающемся падении температуры (215–145<sup>0</sup>С) привело к формированию флюорита III силикатно-сланцисто-флюоритовой ассоциации. Дальнейшее снижение температуры (150–95<sup>0</sup>С) и концентрации растворов (5–8 мас.%), падение давления привело к нарастанию щелочных свойств раствора и отложению позднего прожилкового флюорита IV.

### Эпитермальная флюоритовая формация

Во флюоритах близповерхностных эпитермальных месторождений Западного Забайкалья, образовавшихся в условиях открытых трещин при низких температурах и давлении, в близкой к нейтральной (рН 5,3–6,6) среде рудообразования, отсутствует примесь  $\text{Mn}^{2+}$  в сочетании с накоплением PЗЭ ( $\text{Gd}_{\text{триг}}^{3+}$ ,  $\text{Eu}_{\text{куб}}^{2+}$ ),  $\text{Cr}_{\text{триг}}^{3+}$ ,  $\text{Pb}_{\text{куб}}^{3+}$ ; F-центры для данного типа флюоритов не фиксируются (табл.3).

Как показано в данной работе, такое поведение  $\text{Mn}^{2+}$  характерно для щелочных, наиболее удаленных от рудообразующего



Таблица 3

## Эпитермальная флюоритовая формация

Месторождение, минеральная ассоциация	Номер образца	Физико-химические параметры	Интенсивность парамагнитных центров (усл.ед.)							
			Gd <sup>3+</sup> ТРИГ	Eu <sup>2+</sup> КУО	Cr <sup>3+</sup> ТРИГ	Pb <sup>3+</sup> КУО	F-центр	Mn <sup>2+</sup> КУО	Mn <sup>0</sup> КУО	Fe <sup>3+</sup> РОМО
Аро-Таширское флю I+кв	1	T <sub>I</sub> = 160-180 °C	-	21,6	65	-	-	-	-	-
	2	T <sub>II</sub> = 135-155 °C	-	2,7	60	-	-	-	-	1,0
	3	Хлоридно-гидрокар- бонатные NaCl (К)	-	1,6	52	-	-	-	-	-
флю II+кв+ба	4	C = 9,8-0 % NaCl-экв. 0,2	-	1,2	61	-	-	-	-	-
Наранское флю I+кв	5	T <sub>I</sub> = 185-205 °C	5,5	1,1	27	-	-	-	-	-
	6	T <sub>II</sub> = 140-170 °C	1,8	1,1	29	-	-	-	-	-
	7	Хлоридно-гидрокар- бонатные Na	5,0	1,4	35	-	-	-	-	-
	8	C = 4,9-0 % NaCl-экв. 4,3	-	1,7	60	-	-	-	-	-
	9		8,6	1,2	21,4	4,3	-	-	-	-
	10		4,2	1,8	54	12	-	-	-	-
флю II+кв	11		3,1	5,8	8,2	9,3	-	-	-	2,0
Бурун-Ульское флю I+кв+кальцит	12	T <sub>I</sub> = 165-180 °C	0,2	0,2	3,7	4,3	-	-	-	-
	13	T <sub>II</sub> = 135-155. до 105-115 °C	-	-	4,5	4,5	-	-	-	-
	14	Хлоридно-гидрокар- бонатные Na	-	-	5,4	5,4	-	-	-	-
	15	C = 0 % NaCl-экв.	-	-	5,4	5,4	-	-	-	-

источника ассоциаций верхних уровней минералоотложения грейзенового, а также карбонатитового типов. Эта же тенденция сохраняется в эпitherмальных флюоритах, т.е. малоглубинных образованиях, весьма отдаленных от магматического очага.

Наблюдаемые спектры редких земель позволяют проанализировать поведение  $Gd^{3+}$  триг и  $Eu^{2+}$  куб в зависимости от изменения физико-химических условий отложения флюорита. Во флюоритах Бурун-Ульского месторождения редкие земли преимущественно не диагностируются, также как и во флюоритах месторождений Вознесенского рудного поля. И в том и в другом случае вмещающие породы представлены карбонатными разностями, видимо, эта среда препятствует вхождению РЗЭ в структуру флюорита, образуются хорошо растворимые карбонатно-редкоземельные комплексы, остающиеся в растворе. В данном случае следует учитывать и то обстоятельство, что, вероятно, минералообразующие растворы изначально были обеднены РЗЭ. Образцы из флюоритовых жил, залегающих в алюмосиликатных породах (Наранское, Аро-Таширское месторождения), содержат примесь редких земель. Выявляется зависимость между составом РЗЭ и окислительно-восстановительными характеристиками растворов. Во флюоритах Аро-Таширского месторождения, кристаллизовавшихся при относительно низком окислительно-восстановительном потенциале, диагностируется  $Eu^{2+}$  куб без  $Gd^{3+}$  триг, при нарастании окислительного потенциала (флюорит-кварц-баритовая ассоциация) отмечается  $Gd^{3+}$  триг наряду с  $Eu^{2+}$  куб. Растворы, из которых шло отложение наранских флюоритов, имели более высокий окислительно-восстановительный потенциал, но также его значения лежат в существенно восстановительной области и возрастают к концу процесса. Подобные условия образования флюорита нашли отражение в следующем распределении элементов-примесей: в наранские флюориты входит и  $Gd^{3+}$  триг и  $Eu^{2+}$  куб, а во флюорит поздней стадии - ион  $Fe^{3+}$  ромб. Максимальное накопление  $Cr^{3+}$  (до 65 усл.ед.) наблюдается в ароташирских флюоритах, для этих флюоритов характерны и более восстановительные условия. Промежуточное положение по содержанию  $Cr^{3+}$  и значению Eh занимают наранские флюориты. Наименьшее количество  $Cr^{3+}$  в совокупности с высоким окислительно-восстановительным потенциалом свойственно флюоритам Бурун-Ульского месторождения. Увеличение содержания  $Cr^{3+}$  по сравнению с флюори-

тами месторождений грейзенового типа, связанных с внутрикоровыми гранитоидными комплексами, свидетельствуют, возможно, о том, что источник рудообразующего флюида имеет более глубинное, подкоровое происхождение. Колебания в содержании  $\text{Sr}^{3+}$  во флюоритах среди рассматриваемых эпitherмальных проявлений, вероятно, связаны с увеличением доли поверхностной метеорной составляющей флюида, что приводит к уменьшению количества  $\text{Sr}^{3+}$ .

Отмечается некоторая зависимость содержания иона  $\text{Pb}^{3+}_{\text{куб}}$  от температуры образования флюорита. По-видимому,  $\text{Pb}^{3+}$  замещает  $\text{Ca}^{2+}$  в условиях низких температур.

### Редкоземельно-флюоритовая карбонатитовая формация

В структуре флюоритов месторождений карбонатитового типа методом ЭПР диагностируются  $\text{Gd}^{3+}_{\text{триг}}$ ,  $\text{Eu}^{2+}_{\text{куб}}$ ,  $\text{Sr}^{3+}_{\text{триг}}$ ,  $\text{Mn}^{2+}_{\text{куб}}$ , в некоторых образцах из разных флюоритосодержащих ассоциаций -  $\text{Fe}^{3+}_{\text{ромб}}$ ,  $\text{Ga}^{3+}_{\text{ромб}}$ , примесь же  $\text{Pb}^{3+}_{\text{куб}}$  и F-центры отсутствуют (табл.4). Для нижних уровней рудообразования в карбонатитовом процессе (барит-сидерит-флюоритовая и барит-сидерит-гематит-флюоритовая ассоциации) характерно высокое содержание  $\text{Mn}^{2+}$  (соответственно 4,0 и 5,6 усл.ед.). Количество  $\text{Mn}^{2+}$  от нижних горизонтов к верхним постепенно снижается: гематит-флюорит-бастнезитовая ассоциация - 1,8 усл.ед., кальцитовая ассоциация - 0,0 усл.ед. Наблюдается "прямая" зональность для флюоритовых рудных тел (с глубиной растет содержание  $\text{Mn}^{2+}$ ), отражающая возрастание щелочности раствора, связанное с падением давления (3-3,5 кбар - 1,5-2 кбар - 0,5-0,75 кбар) в условиях открытых систем /16/. Проявление подобной зональности может быть использовано в качестве одного из критериев оценки эрозийного среза флюоритовых рудных тел /7/. Присутствие двухвалентных лантаноидов ( $\text{Eu}^{2+}$ ) в сочетании со значительным количеством  $\text{Mn}^{2+}$  (4,0 усл.ед.) характерно для флюорита I, сформировавшегося в восстановительных условиях, при относительно низких значениях pH (барит-сидерит-флюоритовая ассоциация). Возрастание окислительного потенциала в кислой среде (барит-сидерит-гематит-флюоритовая ассоциация) привело к преимущественному накоплению  $\text{Mn}^{2+}$  (5,6 усл.ед) в совокупности с РЗЭ. В ряду редких земель, кроме  $\text{Eu}^{2+}$ , появились трехвалентные лантаноиды ( $\text{Gd}^{3+}$ ).

Таблица 4

## Редкоземельно-флюоритовая карбонатитовая формация

Минеральная ассоциация	Номер образца	Физико-химические параметры	Интенсивность парамагнитных центров (усл.ед.)								
			Ga <sup>3+</sup> триг	Ga <sup>3+</sup> ромб	Vc <sup>2+</sup> куб	Cr <sup>3+</sup> триг	Pb <sup>3+</sup> куб	F-центр	Mn <sup>2+</sup> куб	Mn <sup>0</sup> куб	Fe <sup>3+</sup> ромб
Барит-сидерит-флюоритовая	K-5	T > 500 °C P = 3-3,5 кбар NaCl-CaCl <sub>2</sub> -(FeCl <sub>2</sub> )-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O C = 40 и > мас.%	-	-	6,3	210	-	-	4,0	-	-
Барит-сидерит-гематит-флюоритовая	K-1	T = 460-480 °C	0,7	-	4,2	138	-	-	5,6	-	-
	K-3	P = 3-3,5 кбар	9,4	-	сл.	9,4	-	-	-	-	-
	K-6	CaCl <sub>2</sub> -NaCl(KCl)-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O C = 37-39 мас.%	7,0	-	1,8	48	-	-	-	-	-
Гематит-флюорит-бастнезитовая	K-10	T = 330-350 °C	1,3	-	-	72	-	-	1,8	-	-
	K-2	P = 1,5-2 кбар NaCl-CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O C = 31-36 мас.%	2,2	-	-	30	-	-	-	-	-
Кальцитовая	KI4	T = 260-290 °C	-	120	-	-	-	-	-	-	6,0
	KI4e	P = 0,5-0,75 кбар NaCl-KCl-H <sub>2</sub> O C ~ 40 мас.%	-	160	-	-	-	-	-	-	8,0

Примечание. KI4e - образец KI4, но облученный электронами.

Наибольшая активность кислорода проявилась при образовании гематит-флюорит-бастнезитовой ассоциации, методом ЭПР зафиксированы следующие изменения состава флюорита II, связанные с высоким окислительно-восстановительным потенциалом: исчезновение двухвалентного  $\text{Eu}$ , накопление трехвалентного  $\text{Gd}$ . Снижение содержания  $\text{Mn}^{2+}$  (до 1,8 усл.ед.) объясняется уменьшением глубины локализации данного минерального типа, а также падением давления и возрастанием щелочности раствора. Дальнейшее падение давления (0,5-0,75 кбар), связанное с вскрытием системы, вызывает рост щелочности, что в составе флюорита III кальцитовой ассоциации отмечено исчезновением  $\text{Mn}^{2+}$ , появлением  $\text{Gd}^{3+}$  ромб при отсутствии  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  триг. Прослеживается тенденция уменьшения суммарного содержания лантаноидов с переходом от высоко- к низкотемпературным разновидностям флюорита. Флюорит кальцитовой ассоциации, кристаллизующийся при повышенных значениях окислительно-восстановительного потенциала и щелочности растворов, в условиях наиболее низких температур и давления содержит ромбический ион  $\text{Gd}^{3+}$ , вхождение которого в структуру  $\text{CaF}_2$  предположительно связано с присутствием щелочных одновалентных катионов, не диагностируемых методом ЭПР (например,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ). На возможность такого замещения указывает и преимущественно  $\text{Na-K}$  состав вакуольных растворов. Итак, поведение  $\text{Mn}^{2+}$  куб и РЗВ во флюоритах месторождений карбонатитового типа, по-видимому, зависит от изменения кислотности-щелочности растворов, режима Eh.

В заметной мере флюориты карбонатитовых месторождений отличаются по уровню относительной концентрации  $\text{Eu}^{2+}$  куб: для флюорита, образовавшегося в раннюю стадию при высоких значениях  $T$ ,  $P$  и в восстановительной среде (барит-сидерит- флюоритовая ассоциация), характерно повышенное содержание иона  $\text{Eu}^{2+}$  (6,3 усл.ед.). При понижении температуры, увеличение Eh среды происходит снижение  $\text{Eu}^{2+}$  (4,2-1,8 усл.ед.). Флюорит, формировавшийся в более окислительных условиях (гематит-флюорит-бастнезитовая и кальцитовая ассоциации), не содержат  $\text{Eu}^{2+}$ .

Вхождение иона  $\text{Gd}^{3+}$  в структуру флюорита, вероятно, определяется сменой окислительно-восстановительного потенциала среды рудообразования: в восстановительных условиях  $\text{Gd}^{3+}$  отсутствует, при возрастании активности кислорода фиксируется преиму-

щественно замещение  $\text{Ca}^{2+}$  гадолинием, а в окислительных условиях среди примесей редких земель отмечается только  $\text{Gd}^{3+}$ .

При анализе поведения  $\text{Sr}^{3+}$  триг подтверждается некоторая зависимость содержаний этого иона во флюорите от глубинности источника флюида, режима температуры. Высокое содержание  $\text{Sr}^{3+}$ , характерное в целом для флюоритов карбонатитового типа, связано, по-видимому, с преимущественно с подкоровым уровнем генерации флюида. Для флюоритов нижних горизонтов ( $T \geq 500^\circ\text{C}$ ) относительное количество  $\text{Sr}^{3+}$  триг самое высокое—210 усл.ед., при постепенном снижении температуры и вовлечении в процесс рудоотложения все менее глубинных составляющих флюида происходит в целом и снижении примеси  $\text{Sr}^{3+}$  триг.

Ион  $\text{Fe}^{3+}$  ромб во флюоритах месторождений рассматриваемого генетического типа выступает показателем окислительных условий минералообразования. В восстановительной среде (ассоциации с сидеритом) в растворе доминирует  $\text{Fe}^{2+}$ , при нарастании окислительного потенциала железо переходит в трехвалентное состояние, но во флюорите не накапливается, так как полностью уходит на образование железосодержащих минералов (гематита, магнетита) и лишь во флюорите кальцитовой ассоциации, где незначительно развиты железистые минералы,  $\text{Fe}^{3+}$  ромб получает возможность изоморфно входить в структуру флюорита, свидетельствуя о высоком окислительном—восстановительном потенциале.

Каждая из выделенных ранее по характерному набору минералов, физико—химическим особенностям, отражающим смену T, P, кислотности—щелочности, Eh постмагматических растворов, стадий минералообразования, характеризуется определенным поведением элементов—примесей во флюоритах. По содержанию и соотношению примесей достаточно четко фиксируется изменение Eh растворов, даже происходящее в одну стадию, при близких температурных параметрах (барит—сидерит—флюоритовая и барит—сидерит—гематит—флюоритовая ассоциации).

Следует отметить и то немаловажное обстоятельство, что, по-видимому, зональное распределение рудной минерализации обусловлено вариациями кислотности—щелочности, вызванными постепенным охлаждением растворов, уменьшением давления, а также изменением Eh среды, что, вероятней всего, связано с тектонической активизацией, где локальное развитие разрывных тектонических нарушений, падение

давления способствуют изменению свойств растворов, в частности, росту щелочности /16/.

Таким образом, состав примесей, их соотношения, валентность, тот или иной способ компенсации замещения  $\text{Ca}^{2+}$  являются ценными источниками информации о генетических особенностях формирования флюорита (главным образом о кислотно-щелочной эволюции гидротермальных растворов, смене окислительно-восстановительного потенциала среды рудообразования, колебаниях температуры и давления). Каждая генетическая разновидность флюорита характеризуется своим специфическим набором элементов-примесей: карбонатитовому типу присуще высокое содержание  $\text{Sr}^{3+}_{\text{триг}}$ , вхождения РЗЭ,  $\text{Mn}^{2+}_{\text{куб}}$ , отсутствие  $\text{F}^-$ -центра, ионов  $\text{Pb}^{3+}_{\text{куб}}$  и  $\text{Fe}^{3+}_{\text{ромб}}$ ; для грейзенового типа свойственно наличие ионов  $\text{Mn}^{3+}_{\text{куб}}$ ,  $\text{Sr}^{3+}_{\text{триг}}$ ,  $\text{Fe}^{3+}_{\text{ромб}}$ , сохранение электронейтральности соединения преимущественно за счет потери  $\text{F}^-$  (F-центр), появление ионов  $\text{Mn}^0_{\text{куб}}$  и  $\text{Mn}^{2+}_{\text{куб}}$  (III) и отсутствие редких земель; в эпитермальных флюоритах ионы  $\text{Mn}^{2+}_{\text{куб}}$ ,  $\text{Fe}^{3+}_{\text{ромб}}$ , F-центр не диагностируются, но присутствуют  $\text{Ga}^{3+}_{\text{триг}}$ ,  $\text{V}^{2+}_{\text{куб}}$ ,  $\text{Sr}^{3+}_{\text{триг}}$ ,  $\text{Pb}^{3+}_{\text{куб}}$ . Для генетически различных флюоритов, помимо отличий в составе примесей, выявляются общие закономерности поведения элементов при развитии постмагматического процесса, позволяющие говорить об информативности той или иной примеси при выяснении особенностей отложения флюоритового оруденения.

Результаты проведенного исследования показывают, что ЭПР-спектроскопические характеристики флюорита могут эффективно использоваться в качестве критериев при оценке генетической принадлежности флюоритовой минерализации, элементов зональности рудоотложения, при суждении о физико-химических условиях минералообразования и др. Тем не менее приведенные нами данные по примесным центрам и их взаимосвязям с минералообразованием далеко не исчерпывают возможности метода ЭПР. Для решения обратной задачи - выяснения условий образования по типоморфным свойствам минерала, необходимы дополнительные кристаллохимические исследования и накопление фактических данных, характеризующих особенности вхождения элементов-примесей в структуру флюорита. Полученные результаты показывают, что выбранное направление является перспективным и заслуживает дальнейшего развития.

## Литература

1. Архипчук Р.З., Росихина А.И. Условия формирования флюоритовой минерализации Западного Забайкалья, по данным минералотермобарометрии // Геология рудн. месторождений. 1969. № 5. С.110-113.
2. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Гостеолтехиздат, 1961. 539 с.
3. Бредихина С.А., Мельгунов С.В. О физико-химических параметрах образования флюорита из флюорит-барит-железородного оруденения Тувинской АССР // Геология и геофизика. 1989. № 10. С.61-68.
4. Бредихина С.А. Физико-химические особенности образования флюорита из месторождений Вознесенского рудного поля (Приморье). Геология и геофизика. 1990. № 12 (в печати).
5. Булнаев К.Б. Флюоритовые месторождения Западного Забайкалья. Новосибирск: Наука, 1976. 128 с.
6. Булнаев К.Б., Доржиев В.С., Очиров Ц.О., Турунхаев В.И. Очерк тектоники и истории геологического развития Малханской структурно-фациальной зоны // Труды БФ СО АН СССР. Улан-Удэ, 1968. Вып. I (19). С.3-19.
7. Василькова Н.Н., Кукушкина О.А., Петропавлов М.В., Куприянова И.И. Типоморфные признаки флюорита и их значение для исследования зональности и оценки глубинности месторождений // Новые данные о типоморфизме минералов. М., 1980. С.130-145.
8. Говоров И.Н. Геохимия рудных районов Приморья. М.: Наука, 1977. 251 с.
9. Гусельников В.Н. Некоторые генетические особенности флюоритовой минерализации Западного Забайкалья // Изв. вузов. Геология и разведка. 1962. № 2. С.28-31.
10. Железородные месторождения Алтае-Саянской горной области. М., 1959. Т. I, кн. 2. С.496-512.
11. Зарипов М.М., Кропотов В.С., Ливанова Л.Д. и др. Электронный парамагнитный резонанс ванадия и хрома в  $\text{CaF}_2$  // ФТТ. 1967. Т. 9, № 1. С.209-214.
12. Зарипов М.М., Кропотов В.С., Ливанова Л.Д. и др. Исследование методом ЭПР элементов группы железа в кристаллах гомологического ряда флюорита // Парамагнитный резонанс. Казань, 1970. Вып. 6. С.3-27.



13. Крутиков В.Ф., Силкин Н.И., Степанов В.Г. Примесные центры  $\text{Pb}^{3+}$  в кристаллах, имеющих структуру флюорита // ФТТ. 1975. Т.17, № II. С.3363-3366.

14. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.

15. Мельгунов С.В., Пономарчук В.А., Шипицын Ю.Г. Редкие земли во флюоритах из комплексных железорудных проявлений юга Алтае-Саянской складчатой области // Редкоземельные элементы в магматических породах. Новосибирск, 1988. С.59-73.

16. Наумов Г.Б., Наумов В.Б. Влияние температуры и давления на кислотность эндогенных растворов и стадийность рудообразования // Геология рудн. месторождений. 1977. № I. С.13-24.

17. Ревай Т. Температурная зависимость кубического расщепления спектра ЭПР иона  $\text{Eu}^{2+}$  в кристаллах типа  $\text{CaF}_2$  // ФТТ. 1967. Т.9, № 10. С.2978-2982.

18. Рязанцева М.Д. Флюоритовые месторождения юга Хайкайского срединного массива // Геология и генезис флюоритовых месторождений. Владивосток, 1986. С.98-108.

19. Типоморфизм минералов: Справочник / Ред. Л.В.Чернышова. М.: Недра, 1989. С.492-501.

20. Щеглов А.Д. Эндогенная металлогения Западного Забайкалья. Л.: Недра, 1966. 278 с.

21. Щеглов А.Д., Розинов М.И. О связи флюоритовых месторождений Западного Забайкалья с интрузивными породами // ДАН СССР. 1961. Т.139, № 5. С.1201-1204.

22. Bill N. An  $\text{O}_2^-$  molecule ion  $\text{CaF}_2$  structure and dynamic features // J. Chem. Phys. 1979. Vol.70, N 1. P.277-283.

23. Buckmaster H.A., Shing Y.H. A survey of the EPR spectra of  $\text{Gd}^{3+}$  in single crystals // Phys. stat. sol.B. 1972. Vol.12, N 1. P.325-361.

24. Hayes W., Stoff J.P. Electron nucleus double resonance of the F-centre in  $\text{CaF}_2$  // Proc. Roy. Soc. A. 1968. Vol.301, N 1466. P.313-326.

25. Lay Frank Min-Tsong, Nolle A.W. Paramagnetic resonance and relaxation and dielectric loss in  $\text{CaF}_2$  crystals containing  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  and oxygen // Phys. Rev. 1967. Vol.163, N 2. P.266-275.

26. Lefferts A.N., Bijvank E.J., Den Hator N.W. Electric field effect of  $\text{Gd}^{3+}$  metal-ion complexes in  $\text{CaF}_2$  // Phys. Rev. B. 1978. Vol.17, N 11. P.4214-4222.

27. Narayana M., Sivasankur V.S., Radhakrishna. Optical and magnetic resonance studies of transition metal ions and complexes in alkali halides // Phys. stat. sol. B. 1981. Vol.105, N 1. P.11-45.

28. Richardson R.J., Lee Sook, Menne T.J. Electron spin resonance of  $Mn^{2+}$  in  $CaF_2$  // Phys. Rev. B Solid State. 1971. Vol.4, N 11. P.3837-3845.

29. Shcherbakova M.J., Istomin V.E. Calculation of EPR spectra of  $Fe^{3+}$  with high zero-field splitting in polycrystalline materials // Phys. stat. sol. B. 1975. Vol.67, N 2. P.461-469.

---

Технический редактор Н.Н.Александрова

Подписано к печати 11.09.90.

Бумага 60x84/16. Печ.л. 2,0. Уч.-изд.л. 1,8.

Тираж 200. Заказ 356. Бесплатно.

---

Институт геологии и геофизики СО АН СССР  
Новосибирск, 90. Ротапринт.