

УДК 549:535.33:553.493:553.2(477+571)

**Тетяна Лупашко¹, Аркадій Таращан¹, Катерина Ільченко¹,
Олена Гречановська¹, Віктор Гаращенко²**

¹Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка НАНУ,
просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна, 03142,

lupashkot@ukr.net

²Інститут надтвердих матеріалів імена В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2, Київ, Україна, 01074,

garashchenko@gmail.com

ОСОБЛИВОСТІ ФЛЮЇДНОГО РЕЖИМУ ФОРМУВАННЯ РІДКІСНОМЕТАЛЕВИХ РОДОВИЩ ЛУЖНИХ ПОРІД ЗА ДАНИМИ СПЕКТРОСКОПІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ МІНЕРАЛІВ

Вивчено спектроскопічні параметри породоутворювальних польових шпатів, акцесорних циркону і флюориту з Пержанського берилієвого (Український щит) і Катугінського тантал-ніобієвого (Алданський щит) родовищ лужних порід. Доведено, що якісний склад і концентрація спектроскопічно активних центрів у цих мінералах є джерелом генетичної інформації щодо особливостей флюїдного режиму процесів їхньої кристалізації.

Ключові слова: мікроклін, альбіт, циркон, флюорит, спектроскопічно активні центри, рідкіснометалеві родовища лужних порід, флюїдний режим.

Ми досліджували генетичну інформативність спектроскопічних параметрів породоутворювальних польових шпатів, акцесорних циркону і флюориту щодо особливостей флюїдного режиму процесів кристалізації мінеральних асоціацій двох рідкіснометалевих родовищ лужних порід – Пержанського берилієвого (Волинський мегаблок Українського щита) [1] і Катугінського тантал-ніобієвого (Алданський щит) [4]. Залучено методи рентгено- (РЛ) і фотолюмінесценції (ФЛ), інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, рентгенівський аналіз, прикладні дослідження й літературні джерела.

Спільні риси обох родовищ – це докембрійський вік, приуроченість до зон розвитку регіональних глибинних розломів, тривале багатостадійне формування руд та комплексна металогенічна спеціалізація – рідкіснометалева й рідкісноземельна.

У субвертикальному розрізі Пержанського родовища диференційовані тіла метасоматитів (сидерофілітових, альбітових, кварцових, мусковітових) з гентгельвіном і фенакітом зосереджені в апікальній частині площинного тіла гнейсоподібних егірин-рибекітових і сидерофілітових пержанських гранітів та їхніх різновидів з блакитним кварцом. Рудним циркон-пірохлоровмісним тілам Катугінського родовища, навпаки, властива субгоризонтальна зональність: у центральних зонах наявні егіринові й егірин-арфведсонітові гранітоїди з кріолітом, у периферійних – біотит-рибекітові та біотитові з флюоритом.

Вміст *польових шпатів* у породах обох родовищ коливається від 45 до 95 %. За ступенем триклінності калішпат відповідає максимальному мікрокліну ($\Delta p = 0,9-1,0$), а натрієвий – низькому ($\Delta p = 1,0$) альбіту. Різна субсолідусна історія польових шпатів, залежно від температури та умов “сухої” і “волоγοї” петрологічної системи, відображена в їхніх структурно-морфологічних особливостях [3] та складі й концентрації спектроскопічно активних центрів (САЦ). Основна генерація польових шпатів Пержанського родовища представлена ізометричними зернами розміром до 5 мм негратчастого мікроклін-пертиту, у яких наявне поєднання пертитової і монодоменої структур. Негратчаста монодоменна структура мікрокліну зумовлена високою активністю водовмісного флюїду і, зокрема, протонів, дифузія яких спричиняє розривання зв'язків кисню в тетраедричному каркасі й утворення стабільних центрів на власних дефектах структури типу AlO_4^{4-} (O^-_{Al} , смуга РЛ 470 нм). За таких умов в альбіті формуються САЦ з гідроксидною компенсацією $\text{SiO}_4^{3-}\text{-OH}^-$ (O^-_{Si} , смуга РЛ 390–410 нм). Виявлений еволюційний тренд у складі та концентрації САЦ мікрокліну й альбіту в широкому температурному й часовому інтервалі – ознака метасоматозу.

Мікрокліну Катугінського родовища притаманна двійникова структура. У мікроклін-пертиті-I з біотит-рибекітових і біотитових порід це груба розпливчаста ґратка і гілчасті пертити, а в мікрокліні-II і -III (зерна розміром до 10–15 мм) з егірин-арфведсонітових порід та мікрокліні-IV і -V з пізніх прожилків з сульфідами – тонка ґратка, мало- та безпертитова [4]. Усі генерації цих зерен, на відміну від пержанських, мають однакову стабільно високу концентрацію тетраедрично координованих іонів Fe^{3+} , які заміщують Al^{3+} (смуга РЛ 700 нм) у позиціях T_1 . Це ознака “сухої” високотемпературної магматичної системи.

Цирконієва мінералізація Пержанського родовища представлена цирконом і циртолітом. У пержанських гранітах наявні обидва мінерали, а в метасоматитах – тільки циртоліт. На Катугінському родовищі циркон – один із головних рудних мінералів – є практично в усіх різновидах порід, а його кількість змінюється від поодиноких кристалів до гніздових утворень з умістом 10–20 % від об'єму породи. Різний ступінь водонасиченості флюїдів у процесі кристалізації циркону обох родовищ від ранніх до пізніших парагенезисів оцінено за складом і концентрацією власних дефектів $\text{SiO}_4^{3-}\text{-OH}^-$, SiO_2^- та SiO_3^{3-} (відповідно, смуги ФЛ 450, 540 і 610 нм) та характером ІЧ-спектрів у ділянці валентних коливань дефектів, що містять водень. У цирконі з пержанських егірин-рибекітових (св. 21с, глибина 1 446,5 м) та катугінських егірин-арфведсонітових гранітоїдів зафіксовано переважні концентрації центрів SiO_2^- (дивакансія кисню з компенсацією заряду вакансіями йонів Zr^{4+}) та повну відсутність центрів $\text{SiO}_4^{3-}\text{-OH}^-$ (гідроксидна компенсація заряду). Це свідчить про низьку фугітивність кисню та відновний режим флюїдів за абісальних умов кристалізації з “сухих” магм. Одержані низькі значення $\delta^{18}\text{O}$ (0,8–4,6 ‰) для циркону з головних різновидів порід Катугінського родовища також є доказом глибинного джерела розплавів [2].

Виявлено високу термічну стабільність центрів SiO_2^- (відпалюються за 1 370 К) у кристалах катугінського циркону з парагенезисів різного мінерального складу, що є інформативним стосовно епігенетичних перетворень усього Катугінського масиву, які відбувались за умов тривалої дії високої температури. Це підтверджено, по-перше, даними ІЧ-спектроскопії (практично однаковий для всіх вихідних і прожарених кристалів циркону максимальний ступінь кристалічності), по-друге, – високою температурою регенерації кристалів (913–918 К), визначеною за титаном у зовнішніх об'ємках [5]. Наявність у катугінському цирконі тільки ОН-груп без молекулярної води є свідченням

обмеженої кількості H_2O у складі летких компонентів під час кристалізації. Водночас цілком метаміктні дипірамідальні кристали циртоліту з метасоматитів Пержанського родовища формувалися за умов максимальної водонасиченості флюїдів.

У кристалічній ґратці **флюориту**, головного фторовмісного мінералу значної частини парагенезисів родовищ, ізоморфні заміщення рідкісноземельних елементів, Mn^{2+} , Na^+ , U^{4+} катіоном Ca^{2+} та O^{2-} , OH^- аніоном F^- “провокували” утворення різних за складом і концентрацією САЦ. Магматичний флюорит Катугінського родовища майже не містить центрів $Dy^{3+} \cdot OH^-$ (лінія РЛ 573 нм), що свідчить про його кристалізацію за низької концентрації води. Висока ж концентрація $Dy^{3+} \cdot F_i^-$ (лінія РЛ 759 нм) у його структурі та значення параметра $Dy^{3+} \cdot F_i^- / Dy^{3+} \cdot OH^-$ ($\sim 10^2$) є доказом переважної ролі фтору порівняно з H_2O у складі летких компонентів. На ІЧ-спектрах флюориту також зафіксовано тільки незначну концентрацію OH^- груп. На Пержанському родовищі в пізніх гідротермальних тріщинах, пов’язаних з надходженням потоків ($H_2O + CO_2$)-флюїду, поширений урановмісний флюорит – темно-фіолетовий з характерним червоним полиском. Концентрація М-центрів ($2V^-_F \cdot O^{2-}_F$, смуга РЛ 750 нм) у його структурі корелює з нагромадженням урану та свідчить про кристалізацію за умов зниження активності фтору у флюїдах. Завдяки ІЧ-спектроскопічним дослідженням у пержанському флюориті виявлено високу концентрацію вакуольної води, найвищу – у вірцях із пержанських гранітів з блакитним кварцом та гентгельвіновмісних метасоматитів.

Результати виконаних досліджень свідчать про близькоповерхневі умови кристалізації розплавів у межах Катугінського родовища, у процесі якої флюїди втрачали воду.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Безпалько Н. А.* Петрологія і акцесорні мінерали гранітів та метасоматитів Північної Волині / Н. А. Безпалько. – К. : Наук. думка, 1970. – 163 с.
2. Изотопный состав кислорода в цирконе Катугинского месторождения / Е. В. Левашова, А. Е. Мельник, Ли С.-Х. и др. // Юбилейный съезд РАН “200 лет РМО” : материалы. – СПб, 2017. – Т. 1. – С. 86–88.
3. *Мельников В. С.* Генетическое значение инверсионного перехода санидин/микроклин. Флюидный фактор в трансформации двойниковой структуры щелочных полевых шпатов / В. С. Мельников // Минерал. журн. – 2009. – Т. 31, № 4. – С. 16–29.
4. Минералы щелочных редкометалльных метасоматитов и практические результаты их изучения : сб. науч. трудов / под ред. В. В. Архангельской. – М. : ВИМС, 1989. – 198 с.
5. Особенности кристаллохимии циркона Азовского, Ястребецкого (Украина) и Катугинского (Россия) редкометалльных месторождений / Т. Н. Лупашко, Е. А. Ильченко, С. Г. Кривдик и др. // Минерал. журн. – 2014. – Т. 36, № 4. – С. 20–37.

*Стаття: надійшла до редакції 13.07.2018
прийнята до друку 06.08.2018*

**Tetiana Lupashko¹, Arkadii Tarashchan¹, Kateryna Ilchenko¹,
Olena Grechanovska¹, Viktor Harashchenko²**

¹*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation
of NAS of Ukraine,
34, Acad. Palladin Av., Kyiv, Ukraine, 03680,
lupashkot@ukr.net*

²*V. Bakul Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine,
2, Avtozavodska St., Kyiv, Ukraine,
garashchenko@gmail.com*

THE FLUID REGIME FEATURES OF FORMATION OF RARE METAL ALKALINE ROCKS DEPOSITS BY DATA OF MINERALS SPECTROSCOPIC PARAMETERS

The spectroscopic parameters of rock-forming feldspars, accessory zircon and fluorite from Perzhanske beryllium (Ukrainian Shield, Ukraine) and Katuginske tantalum-niobium (Aldan Shield, Russia) deposits have been investigated. The methods of X-ray luminescence, photoluminescence, infrared spectroscopy, X-ray analysis, applied research and literary sources have been involved.

The common features of both deposits are Precambrian age, confinement to the zones of regional deep faults development, long-term multistage formation of ores and complex metallogenic specialization – rare-metal and rare-earth.

It has been proved that the qualitative composition and concentration of spectroscopically active centers in feldspars, zircon and fluorite are the source of genetic information regarding the features of their crystallization processes fluid regime.

Key words: microcline, albite, zircon, fluorite, spectroscopic active centers, rare metal deposits of alkaline rocks, fluid regime.