

УДК 549.454.2:53(477.42)

КРИСТАЛОХІМІЯ ТА ГЕНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФЛЮОРИТУ СУЩАНО-ПЕРЖАНСЬКОЇ ТЕКТОНІЧНОЇ ЗОНИ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

Т. Лупашко, К. Ільченко, О. Гречановська

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
імені М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, 03680 м. Київ-142, Україна
E-mail: K_Ilchenko@hotmail.com*

Досліджено кристалохімічні особливості флюориту з двох рідкіснометалевих об'єктів Сущано-Пержанської тектонічної зони (Волинський блок, Український щит) – Пержанського берилієвого родовища (гентгельвін, фенакіт) і Яструбецького Zr-REE-Y рудопрояву (циркон, бритоїт, ортит та ін.). Типоморфну асоціацію центрів у флюориті з егірін-рибекітових пержанських гранітів і сієнітів становлять $\text{Er}^{3+}\cdot\text{Na}^+$, $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{Na}^+$, $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{F}_i^-$ та Ce^{3+} і Sm^{3+} ; співвідношення $\text{TR}^{3+}_Y/\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}}$ – 1,5–2,5. У флюориті з граніт-порфірів та лейкократових сієнітів концентрація Sm^{3+} помітно менша, а Ce^{3+} нема; співвідношення $\text{TR}^{3+}_Y/\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}}$ – 2,6–3,6.

Тенденція до нагромадження Mn у флюориті пізніх генерацій притаманна обом рідкіснометалевим об'єктам; у ньому виявлено зменшення сумарної концентрації центрів на домішкових іонах і збільшення вмісту йонів TR^{3+}_Y . Збільшення параметра елементарної комірки кристалів флюориту прямо корелює з вмістом домішкових іонів, а значення ділянки когерентного розсіяння – з кристалічністю, що зумовлено ступенем гідратації та особливостями гетеровалентного ізоморфізму елементів-домішок, у тім числі урану.

Виявлені варіації кристалохімічних особливостей флюориту свідчать про неоднорідність складу рідкісних і летких компонентів материнських джерел та стадійність умов кристалізації флюориту: для Пержанського родовища вони пов'язані з процесами інфільтраційного метасоматозу, а для Яструбецького рудопрояву – з процесами кристалізаційної диференціації глибинної магми.

Ключові слова: флюорит, кристалохімія, рентгенолюмінесценція, фотолюмінесценція, ІЧ-спектроскопія, оптично-активні центри, рідкіснометалева мінералізація, метасоматоз, Сущано-Пержанська зона, Український щит.

Специфіка формування Пержанського берилієвого родовища та Яструбецького цирконій-рідкісноземельно-ітрієвого рудопрояву, які відрізняються за геологічною будовою і складом порід, тісно пов'язана з тривалою тектономагматичною активізацією Сущано-Пержанської зони (Волинський блок, Український щит), проявами лужного магматизму та метасоматичних процесів (інфільтрація, дифузія тощо) у протерозої [1, 3, 7, 8, 11]. Різна за концентрацією мінералізація рідкісних елементів представлена на Пержанському родовищі гентгельвіном і

фенакітом, а в межах Яструбецького рудопрояву – цирконом в асоціації з брито-літом, ортитом та ін.

На обох зазначених об'єктах флюорит є одним з найчутливіших до змін фізико-хімічних параметрів мінералоутворювального середовища наскрізним фторовмісним мінералом. Це зумовлює входження в його кристалічну структуру домішок REE, Y, U, Be, Mn, Sr, Pb, Na \rightarrow Ca²⁺, з одного боку, і O²⁻, OH⁻ \rightarrow F⁻ – з іншого. Наразі зібрано значну інформацію про природу домішкових і структурних дефектів у флюориті [6, 15]. Вона ґрунтується на достатньо впевненій ідентифікації різноманітних моделей оптично активних центрів (ОАЦ) – кубічних, тетрагональних, ромбічних, тригональних, їхніх структурних типів і дає підстави говорити про особливу важливість генетичної інформативності різних варіантів оточення однакових за якісним складом активаторних іонів (наприклад, іонів Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ та ін.) та механізмів компенсації надлишкових зарядів (іонами F_i⁻ в інтерстиціях чи Na⁺, O²⁻, OH⁻ – у вузлах ґратки). Залучення методів рентгенолюмінесценції (РЛ), фотолюмінесценції (ФЛ), інфрачервоної (ІЧ-) спектроскопії і рентгенодифракційного аналізу до вивчення структурно-хімічних властивостей різних за текстурно-морфологічними особливостями кристалів флюориту з досліджуваних рідкіснометалевих об'єктів дає змогу зробити важливий крок до розуміння еволюційних змін у геохімії процесів і, зокрема, у концентрації летких компонентів (O²⁻, F⁻, H₂O).

Мета досліджень – вивчити кристалохімічні особливості флюориту з різних мінеральних парагенетичних асоціацій Пержанського родовища берилію та Яструбецького Zr-REE-Y рудопрояву і з'ясувати умови кристалізації флюориту.

Близько 70 взірців флюориту нам свого часу люб'язно надали Н. Безпалько, С. Кривдік та Г. Кульчицька (ІГМР НАНУ імені М. П. Семененка, м. Київ).

У межах Пержанського родовища флюорит відібрано з пержанських гранітів (у тім числі з голубим кварцом) і граніт-порфірів, гентгельвіновмісних сидерофіліт-альбіт-мікроклін-пертитових і альбіт-мікроклін-пертитових метасоматитів та грейзенів, а на Яструбецькому рудопрояві [7, 8] – з лейкократових (з фероєденітовою роговою обманкою і біотитом) сієнітів верхньої розшарованої серії, мезо- і лейкократових (амфібол-біотитових і біотитових) сієнітів головної розшарованої серії, егірін-рибекітових сієнітів кварцового ядра та кварцових брил із відслонень у південно-східній частині Яструбецького масиву.

Флюорит різний за морфологією (вкраплення, гніздові скупчення, прожилки), забарвленню (фіолетовий, рожевий, бірюзовий, безбарвний тощо), вмістом РЗЕ та Y, у тім числі досліджено ітрофлюорит Пержанського родовища (1 – пержанський граніт, св. 21с, гл. 1 172,2 м, вміст Y – 28 573 частин на мільйон, метод ІСП-MS; 2 – гентгельвіновмісний метасоматит, шахта № 2, вміст Y – 32 635 частин на мільйон, рентген-флуоресцентний аналіз).

Методи дослідження. Спектри РЛ отримано для порошкових (~ 0,05 мм) проб флюориту в широкій спектральній ділянці – 220–1 000 нм. Установка складена з двох монохроматорів – СФ-4 (220–600 нм) і ІСП-51 (400–1 000 нм) з фотопоможувачами ФЕУ-14 і ФЕУ-106, відповідно. Рентгенівське опромінення було від апарата УРС-55 (рентгенівська трубка БСВ-2 з вольфрамовим анодом), що працює за 45 кВ і 20 мА. Спектри РЛ записані за T = 300 К.

Спектри ФЛ окремих кристалів флюориту (вихідних і відпалених на повітрі у муфельній печі за температури 1173 К, 20 хв) реєстрували в діапазоні 400–700 нм за умов УФ-збудження ($\lambda = 365$ нм) і температури 300 К (вибірково 77 К) на мікроспектрофотометрі. Прилад складений з люмінесцентного мікроскопа “Люам-1” і монохроматора МУМ-1 з дифракційною ґраткою 600 штр/мм. Лінійна дисперсія приладу – 3,2 нм/мм.

ІЧ-спектри поглинання дрібних кристалів і близьких за товщиною спайних виколків флюориту одержано на Фур’є-спектрометрах з ІЧ-мікроскопом Bruker IFS-66 та Nicolet 6700 FTIR (100–300 сканувань, роздільна здатність – 2 см^{-1} , діаметр світлового променя – 50 мкм, спектральний діапазон – $6\ 000\text{--}800 \text{ см}^{-1}$). Усі спектри записано за кімнатної температури.

Рентгенодифракційний аналіз взірців флюориту виконано на дифрактометрі ДРОН-2 та автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М (мідне випромінювання, $\text{CuK}\alpha = 0,15418$ нм). Режим знімання – 0,25 град/хв (ДРОН-2) та з покровим інтервалом 0,05 град (ДРОН-3М). Визначали параметр a і об’єм елементарної комірки V . Обчислення виконано за методом найменших квадратів з використанням програми X-RAY.

Для кожного досліджуваного взірця флюориту B і еталона германію b одержано профілі дифракційних ліній 333 ($94,2^\circ 2\theta$) і 444 ($155,3^\circ 2\theta$) та обчислено їхню півширину. Середнє значення ділянки когерентного розсіяння (L , нм) визначали за формулою Селякова–Шерера:

$$L = 0,94 \lambda / \cos\theta \cdot \beta,$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; θ – кут Бреґґа; β – фізичне розширення дифракційного максимуму.

Конфігурація **спектрів РЛ** флюориту (рис. 1) змінюється відповідно до розподілу домінувальних за інтенсивністю ліній і смуг випромінювання домішкових центрів і центрів на власних дефектах. Їхній якісний склад ідентифіковано так (у дужках наведено λ_{max} найінтенсивніших ліній у спектрах). Для йонів Dy^{3+} зафіксовано чотири структурні типи центрів – тригональні $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{OH}^-$ (571 і 573 нм) [7], тетрагональні $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{F}_i^-$ (673 і 759 нм) [12, 15], ромбічні $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{Na}^+$ (578 і 582 нм) [9] та кубічні $\text{Dy}^{3+}_{\text{куб}}$ (478 і 480 нм) [9, 15]. Структурні типи центрів іонів Er^{3+} [13, 14] – це тетрагональні $\text{Er}^{3+} \cdot \text{F}_i^-$ (553 нм), ромбічні $\text{Er}^{3+} \cdot \text{Na}^+$ (541 нм) і кубічні $\text{Er}^{3+}_{\text{куб}}$ (544 і 547 нм). Для йонів Sm^{3+} характерні [6, 15] тригональні $\text{Sm}^{3+} \cdot \text{O}^{2-}$ (622 нм), тетрагональні $\text{Sm}^{3+} \cdot \text{F}_i^-$ (568 та 605 нм) та кубічні $\text{Sm}^{3+}_{\text{куб}}$ (558 і 561 нм) центри. Крім того, у спектрах досліджуваних взірців зафіксовано [5, 15] лінії $\text{Eu}^{3+}_{\text{куб}}$ (589 нм) і $\text{Nd}^{3+}_{\text{куб}}$ (ділянка 840–864 нм), Gd^{3+} (312 нм), Tb^{3+} (378–454 нм) і Pr^{3+} (643 нм), а також смуги Ce^{3+} (320 і 340 нм), Mn^{2+} (480 нм). Смуги центрів на власних дефектах структури, а саме V_k -центрів (власні дефекти на катіонних вакансіях, 280 нм) характерні для спектрів РЛ усіх взірців флюориту, а смуги М-центрів (власні дефекти $2V^-_F$, 745 нм) зафіксовано в спектрах тільки окремих взірців.

Для приблизної оцінки домішкового стану кристала використано параметр $\sum_{\text{доміш}} / \sum_{\text{деф}}$, де $\sum_{\text{доміш}}$ – сумарна концентрація центрів РЛ на домішкових іонах, а $\sum_{\text{деф}}$ – на власних дефектах структури. Параметр $\sum \text{TR}^{3+} / \sum \text{TR}^{3+}_{\text{Ce}}$ (співвідношення концентрації центрів РЛ іонів TR^{3+} ітрієвої та церієвої підгруп) є геохімічним індикатором.

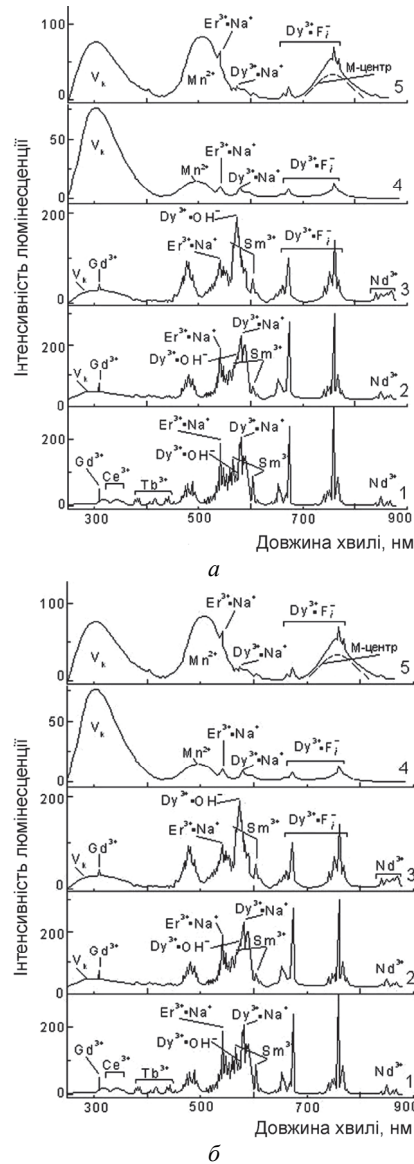


Рис. 1. Спектри РЛ флюориту Суцано-Пержанської зони:

a – флюорит Пержанського родовища: 1 – прозорий безбарвний, вкраплений в егіринових пержанських гранітах, св. 21с, гл. 1171,2 м; 2 – темно-фіолетовий з тріщини в пержанському граніті з голубим кварцом; 3 – фіолетовий із кварц-флюоритового прожилка в граніт-порфірі; 4 – буро-жовтий вкраплений у польвошпатових метасоматитах, відвали шахти № 2; 5, 6 – вишнево-фіолетовий із тріщини в метасоматитах, відвали шахти № 2; *б* – флюорит Яструбецького рудопояву: 1 – прозорий безбарвний, вкраплений в егірин-рибекітових сієнітах, св. 23с, інт. 299–300 м; 2 – фіолетовий, вкраплений у лейкократових сієнітах, св. 23с, інт. 111–113 м; 3 – прозорий блідо-зелений із гнізда у кварцовій брилі; 4 – прозорий блідо-зелений із прожилка у кварцовій брилі; 5 – із гнізда в розсланцьованому біотитовому грейзені, св. 23с, гл. 10 м.

Збільшення цього параметра відображає основну тенденцію спрямованості процесу кристалізації різних генерацій флюориту за умов безперервного зменшення лужності й температури мінералоутворювального середовища. Еволюційні зміни режиму флюїдів (зокрема, фтору і води) оцінювали за варіаціями значень параметра $Du^{3+} \cdot F_i^- / Du^{3+} \cdot OH^-$ – за співвідношенням концентрації центрів на йонах Du^{3+} з компенсацією надлишкових зарядів міжвузловими (в інтерстиціях) йонами фтору (центр $Du^{3+} \cdot F_i^-$) та ізоморфним заміщенням аніона F^- аніоном OH^- у вузлах кристалічної ґратки (центр $Du^{3+} \cdot OH^-$).

Головні РЛ-характеристики і структурні параметри найтипівіших взірців флюориту з порід Пержанського родовища та Яструбецького рудопрояву наведено в табл. 1.

Ділянка когерентного розсіяння L і параметр елементарної комірки a взірців флюориту з порід Пержанського родовища становлять, відповідно, 64–979 нм і 0,5458–0,5471 нм, з Яструбецького рудопрояву – 112–329 нм і 0,5466–0,5469 нм (табл. 2).

У спектрах ФЛ прожареного (1173 К, 20 хв) флюориту Пержанського родовища (кern св. 21с та відвали шахти № 2) і Яструбецького рудопрояву (св. 23с) виявлено лінії йонів U^{6+} (електронна оболонка $5f^4$, основний стан $^2F_{5/2}$ [15]) (рис. 2). Найвірогідніше, уран входить у позиції Ca^{2+} природних кристалів флюориту у формі U^{4+} , що зумовлено близьким розміром іонних радіусів U^{4+} (0,105 нм) і Ca^{2+} (0,106 нм). У прожарених кристалах компенсація надлишкових зарядів U^{6+} відбувається за схемою $4O^{2-} \rightarrow 4F^-$ [6]. Відомо [15], що характерною особливістю U-вмісного флюориту є червоний поліск візуально темно-фіолетових природних кристалів і висока концентрація M-центрів ($2V_{F^-}$).

Частоту власних коливань флюориту фіксують у дальній ділянці ІЧ-спектра поглинання, що поза діапазоном спектральних приладів, використаних у наших дослідженнях. Тому в ІЧ-спектрах мінералу з обох рідкіснометалевих об'єктів (рис. 3, 4) видно тільки смуги власних дефектів структури флюориту й механічних домішок карбонатів і силікатів. Наявні два типи смуг з різною частотою деформаційних і валентних коливань ($1\ 647$ (δ_{H_2O}) і $\sim 3\ 400$ cm^{-1} (ν_{H_2O}); $\sim 1\ 735$ – $1\ 740$ (δ_{H_2O}) і $3\ 265$ cm^{-1} (ν_{H_2O})), які пов'язані з поглинанням, відповідно, вакуольної води (у включеннях) і структурно зв'язаної води [16]. Підтвердженням цього є наявність у ближньому діапазоні ІЧ-спектра смуги комбінаційних коливань води з частотою $5\ 226$ cm^{-1} (див. рис. 4, б).

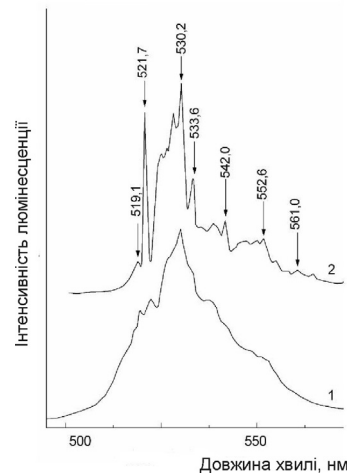


Рис. 2. Спектри ФЛ іонів U^{6+} у прожареному U-вмісному флюориті (1 173 К, 20 хв). Спектри записано за 300 К (1) і 77 К (2).

Таблиця 1
Рентгенолімінесцентна характеристика і структурні параметри флюориту Сушано-Пержанської зони

Номер взірця та його прив'язка	Порода	Морфологія, забарвлення	Рентгенолімінесцентна характеристика					
			Центри ЛР, які домінують за концентрацією			TR ³⁺ _Y : TR ³⁺ _{Ce}		Σ _{доміш.} : Σ _{деф.}
			4	5	6	7	8	
Пержанське родовище								
Св. 21с, гл. 1 171,2 м	Егіриновий пержанський граніт	Безбарвні вкраплення	Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺ , Ce ³⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	1,6	2,50
			Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺ , Ce ³⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	1,8	3,00
Св. 21с, гл. 1 446,5 м	Пержанський граніт	Фіолетові вкраплення	Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Ce ³⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	1,9	1,05
			Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	2,5	3,50
30F-126, св. 826, гл. 188 м	Пержанський граніт	Фіолетова кірка по тріщині	Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·OH ⁻	Er ³⁺ ·Na ⁺	Ce ³⁺	1,5	1,50
30F-260, св. 12025, інт. 47,0–48,0 м			Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	2,8	2,00	
30F-268								
1976, св. 21с, гл. 8 м	Пержанський граніт з голу-бим кварцом	Гніздо, ясно-фіолетовий	Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Mn ²⁺	2,8	2,00

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1976, св. 21с, гл. 8 м	Пержанський граніт з голу- бим кварцом	Гніздо, ясно- фіолетовий	Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Mn ²⁺	2,6	1,80
30F-308, св. 12025, інт. 47-48 м	Змінений пер- жанський граніт	Темно- фіолетові вкраплення	Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Mn ²⁺	3,2	3,60
30F-515, 2 км на південь від с. Перга	Граніт-порфір	Фіолетові прожилки	Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·OH ⁻	3,1	1,80
126, правий берег р. Уборть, 2 км від с. Перга	Граніт-порфір з топазом і фенакітом	Фіолетовий із кварц-флюо- ритового прожилка	Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·OH ⁻	3,4	1,70
30F-122	Метасоматит	Жовто-бурі вкраплення	Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Ce ³⁺	1,9	3,90
30F-122			Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Sm ³⁺	Ce ³⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	1,5	2,50
1975	Метасоматит	Ясно- фіолетові вкраплення	Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Ce ³⁺	1,4	3,10
30F-209			Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Ce ³⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺	1,5	2,60
30F-217			Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Ce ³⁺	2,5	3,15

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
30F-279, св. 2493, гл. 55,6 м	Метасоматит	Гніздо, майже чорний	Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺	1,6	2,0
30F-211, шахта № 2	Хлорит- кварцовий метасоматит з голубим кварцом	Трищина, синьо- фіолетова кірка	Dy ³⁺ ·F _i	Mn ²⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	2,6	1,6
30F-214, шахта № 2	Змінений метасоматит	Жовтувато- фіолетові кристали з тріщини	Dy ³⁺ ·F _i	Mn ²⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺		1,8
Яструбецький рудопрояв								
30F-239, св. 12070, інт. 7,5–8,0 м	Рожеві дрібно- середньо- та крупнозернисті масивні біотит- геденбергіт- роговообман- кові сієніти верхньої роз- шарованої серії	Кварц- флюоритовий прожилок	Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·OH ⁻	Er ³⁺ ·Na ⁺	Ce ³⁺	2,5	4,1
30F-238, св. 23, гл. 10 м		Гніздово- прожилковий у грейзени- зованому сієніті	Mn ²⁺	Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	3,2	1,5
30F-240, св. 25, гл. 12,7 м			Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·OH ⁻	Er ³⁺ ·Na ⁺	Mn ²⁺	2,3	1,7
30F-222, св. 25, гл. 14,4 м		Фіолетовий прожилок	Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·OH ⁻	2,7	2,3

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
30F-232, св. 13, гл. 15,5 м		Фіолетовий прожилок	$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Dy^{3+} \cdot OH^-$	2,30	3,6
284, св. 510, гл. 23 м		Фіолетовий у пегматиті	$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Dy^{3+} \cdot OH^-$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	2,60	1,4
30F-121, св. 532, гл. 29,7 м	Рожеві дрібно- середньо- та крупнозернисті масивні біопіт- геленберггіт- роговообман- кові сієніти верхньої роз- шарованої серії	Бірюзово- фіолетові різних відтінків вкращення	$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}, Ce^{3+}	2,75	3,7
Св. 23с, інт. 5–8 м			$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}	2,70	2,7
Св. 23с, інт. 50,5– 53,6 м			$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}	2,80	1,4
Св. 23с, інт. 111–113 м			$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}	2,90	1,5
Св. 23с, інт. 183–185 м			$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}	2,60	1,0
Св. 23с, інт. 299–300 м	Середньо-круп- нозернисті аніт-егрін-ри- бекітові сієніти з кварцом, цен- тральне ядро		$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Ce^{3+}	2,00	2,0
Св. 23с, інт. 363,4– 363,9 м			$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Ce^{3+}	2,40	3,6

Закінчення табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Св. 23с, інт. 1017,0– 1017,3 м	Біотитові та біотит-гас- тингітові сієніти головної роз- шарованої серії	Бірюзово- фіолетові різних відтін- ків вкращення	$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}	3,1	1,30
Св. 23с, інт. 1044,2– 1044,5 м			$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}		
Св. 23с, інт. 1389,0– 1389,5 м			$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}	2,8	1,80
Св. 3113, інт. 824,8– 825,8 м			$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}	3,3	1,85
Св. 3113, інт. 1022,5– 1023,5 м			$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}		
30F-252	Відслонення кварцових брил	Безбарвний флюоритовий прожилок	$Dy^{3+} \cdot OH^-$	$Dy^{3+} \cdot F_i^-$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Mn^{2+}	2,8	2,60
30F-253		Гніздо, зеле- ний	$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot OH^-$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Mn^{2+}	4,1	2,40
30F-248		Гніздо, ясно- фіолетовий	$Dy^{3+} \cdot F_i$	Mn^{2+}	$Er^{3+} \cdot Na^+$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	2,5	0,70

Таблиця 2

Структурні параметри флюориту Суцано-Пержанської зони

Номер взірця та його прив'язка	Забарвлення, морфологія	Структурні параметри			
		a , нм	V , нм ³	$L_{сер}$, нм	
<i>Пержанське родовище</i>					
Св. 21с, гл. 1 171,2 м	Безбарвне вкраплення	0,5470	0,16369	89	
Св. 21с, гл. 1 446,5 м		0,5469	0,16361	90	
30F-260, св. 12025, інт. 47–48 м	Фіолетове вкраплення	0,5467	0,16340	295	
126, правий берег р. Уборть, 2 км від с. Перга	Фіолетовий із кварц-флюорито- вого прожилка	0,5467	0,16345	127	
Шахта № 2	30F-122	Жовто-буре вкраплення	0,5467	0,16341	67
	30F-209	Темно-вишневий із тріщини	0,5464	0,16312	569
	30F-211	Синьо-фіолетова кірка по тріщині	0,5467	0,16339	64
	30F-214	Жовтувато-фіоле- тові кристали із тріщини	0,5463	0,16303	979
30F-279, св. 2493, гл. 55,6 м	Гніздо, майже чорний	0,5458	0,16259	191	
<i>Яструбецький рудопрояв</i>					
Св. 23с	5–8 м	Вкраплення, бірюзово- фіолетовий різних відтінків	0,5469	0,16360	329
	50,5–53,6 м		0,5466	0,16335	113
	111–113 м		0,5467	0,16342	112
	183–185 м		0,54661	0,16331	134
	299–300 м		0,5468	0,16346	197
Св. 3113, інт. 824,8–825,8 м		0,5467	0,16340	158	
30F-252	Безбарвний мономінеральний прожилок	0,5471	0,1637	130	
30F-253	Гніздо, зелений	0,5466	0,1633	160	
<i>Еталонні дані</i>					
Флюорит CaF ₂	Картка № 35-0816	0,5463	0,16303	Еталон	
Ітрієвмісний флюорит (Ca,Y)F ₂	Картка № 31-0293	0,5500	0,16637		

Виявлено, що в спектрах взірців з високою концентрацією вакуольної води (у флюориті з пержанських гранітів з голубим кварцом (див. рис. 3, а, 5) або з гентгельвіновмісних метасоматитів (див. рис. 3, б, 1, 3)), смуга валентних коливань $\sim 3400\text{см}^{-1}$ накладена на смугу структурної води 3265см^{-1} (маскує її). Однак порівняння ІЧ-спектрів різних зон таких кристалів, у яких фіксують і слабкі смуги

структурно зв'язаної води в ділянці $\sim 1\ 735\text{--}1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (див. рис. 3, а, 3, 4; рис. 4, а, 3-І, ІІ), засвідчує наявність у цих взірцях обох типів води.

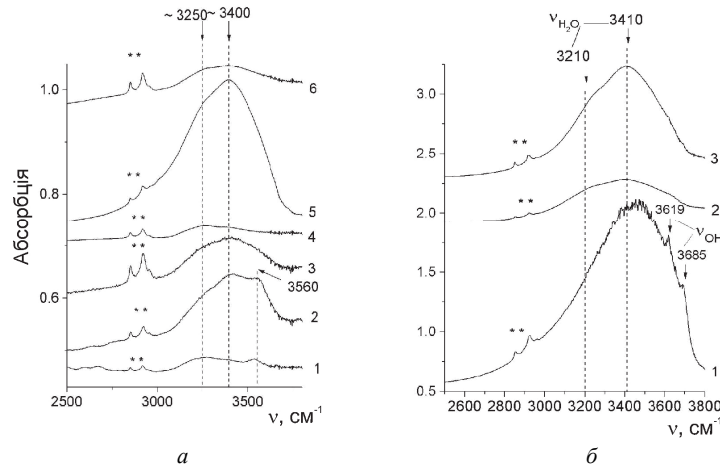


Рис. 3. ІЧ-спектри флюориту Пержанського родовища у спектральному діапазоні $2\ 500\text{--}3\ 800\ \text{cm}^{-1}$:

а – пержанські граніти, св. 21с: 1 – гл. 8 м; 2 – гл. 1 200 м; 3, 4 – гл. 1 446,5 м (різні ділянки одного зерна); 5 – пержанський граніт з голубим кварцом; 6 – граніт-порфір; б – метасоматити: 1 – вкраплення в альбіт-мікроклін-пертитовому метасоматиті; 2 – із гнізд у гентгельвіновмісному метасоматиті; 3 – із прожилків у гентгельвіновмісному метасоматиті.

Кристали флюориту з егірин-рибекітових парагенезисів пержанських гранітів і сіенітів (див. рис. 1, а, 1 та б, 1) за співвідношенням інтенсивності смуг і ліній ОАЦ практично ідентичні. Типоморфну асоціацію ОАЦ у них формують високі концентрації $\text{Er}^{3+}\cdot\text{Na}^+$, $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{Na}^+$, $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{F}_i^-$ та Ce^{3+} і Sm^{3+} ; $\text{TR}^{3+}_{\text{Y}}/\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}} = 1,5\text{--}2,5$. Зазначимо, що саме такі кристали флюориту, електронейтральність кристалічної структури яких за гетеровалентного ізоморфізму досягається входженням катіонів Na^+ на місце Ca^{2+} , є мінералами-індикаторами формаційної належності до рідкіснометалевих лужних порід, а центри $\text{Er}^{3+}\cdot\text{Na}^+$ і $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{Na}^+$ – мінералогіко-спектроскопічними критеріями їхньої рудоносності. Це підтверджують одержані нами аналогічні РЛ-характеристики флюориту з егірин-рибекіт-арфведсоніт-анітових сіенітів Катугінського Nb-Ta-Zr-REE родовища (Росія) – одного з найбільших за запасами Nb, Ta, Zr і TR_{Y} об'єктів у світі [5, 12].

У флюориті з лейкократових сіенітів верхньої та головної розшарованих серій Яструбецького рудопрояву (див. рис. 1, б, 2), порівняно з описаним вище, зафіксовано помітне зменшення концентрації Sm^{3+} та відсутність Ce^{3+} . За цими параметрами до нього близький флюорит із граніт-порфірів – жильних утворень у пержанських гранітах (див. рис. 1, а, 3). У мінералі з лейкократових сіенітів і граніт-порфірів значення параметра $\text{TR}^{3+}_{\text{Y}}/\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}}$ змінюється від 2,6 до 3,6.

У спектрах РЛ кристалів вкрапленого флюориту з метасоматитів (гентгельвіновмісних сидерофіліт-альбіт-мікроклін-пертитових і альбіт-мікроклін-пертитових) лінії центрів Er^{3+} і Dy^{3+} з компенсацією надлишкового заряду йонами Na^+ мають незначну інтенсивність, а в спектрах взірців, відібраних у тріщинах, їх подекуди зовсім нема (див. рис. 1, а, 4, 5).

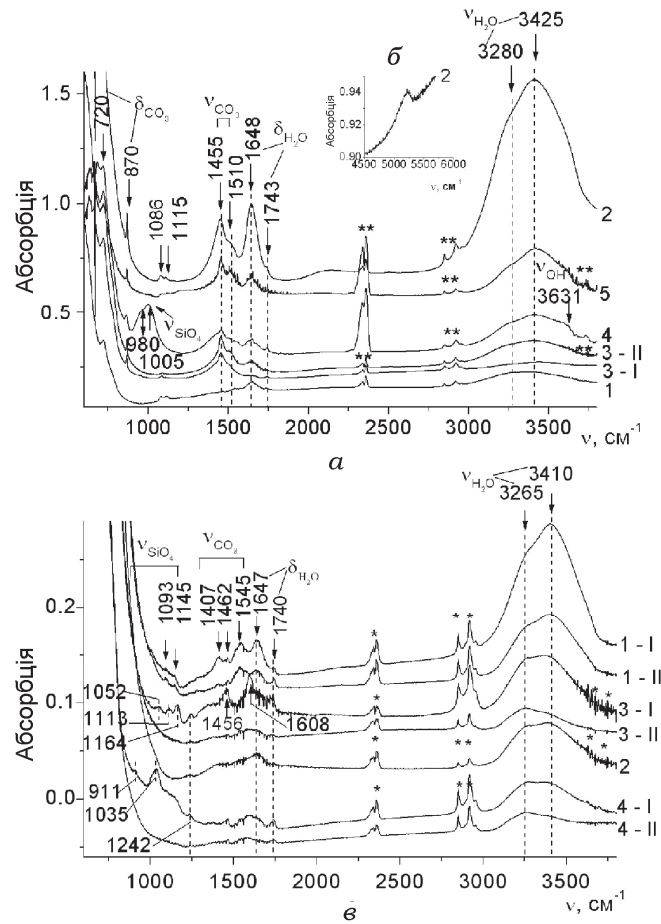


Рис. 4. ІЧ-спектри флюориту Яструбецького рудопрояву:

a і *б* – діапазон 600–3 800 cm^{-1} ; *б* – ближня ІЧ-ділянка, діапазон 4 500–6 000 cm^{-1} ; *a*, *б* – сієніти зі св. 23с: 1 – інт. 1 494–1 494,6 м; 2 – 1 302,5–1 302,8 м; 3 – 363,4–363,9 м; 4 – 183,0–185,5 м; 5 – 50,5–53,6 м; *в*: 1 – гніздо в тектонічній брекчії по сієніту; 2–4 – гнізда у відслонених кварцових брилах; I, II – різні зони одного кристала; ** – паразитне поглинання.

Обмежене входження йонів натрію в структуру флюориту зумовлено, вірогідно, зниженням активності натрію в мінералоутворювальному середовищі на завершальних стадіях формування родовища за умов значного зниження температури. Однак для флюориту з метасоматитів і значної частини його взірців із гнізд та прожилків у них (див. рис. 1, *a*, 4, 5), як і для кристалів з егірин-рибекітових парагенезисів пержанських гранітів (див. рис. 1, *a*, 1), характерні також центри Ce^{3+} та Sm^{3+} .

У спектрах РЛ флюориту з пержанських гранітів (див. рис. 1, *a*, 1) і сієнітів (див. рис. 1, *б*, 1, 2) інтенсивність лінії $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{OH}^-$ (573 нм) фіксують на межі чутливості приладу, натомість вона досить помітна в спектрах кристалів із граніт-порфірів (див. рис. 1, *a*, 3). А у флюориті із гнізд у кварцових брилах (відсло-

нення кислотних кварцових грейзенів у Яструбецькому масиві) вона взагалі домінує, що цілком змінює конфігурацію спектрів (див. рис. 1, б, 3). Це комплементується з наявністю в ІЧ-спектрах цих кристалів чітких смуг поглинання валентних (смуга з 265–3 280 см⁻¹) і деформаційних (~1 740 см⁻¹) коливань структурно зв'язаної води (див. рис. 4, в, 2–4), концентрація якої, зазвичай, достатньо висока, інколи навіть перевищує концентрацію вакуольної води. Натомість, про високий вміст молекулярної вакуольної води, яку зафіксовано (див. рис. 4, а) у взірцях флюориту з сієнітів (центральна частина масиву, kern св. 23с), свідчать інтенсивні смуги з частотою 3 425 см⁻¹ і плечем з 280 см⁻¹ (ν_{H2O}) та слабші з частотою 1 648 см⁻¹ (δ_{H2O}).

Аналіз спектрів РЛ флюориту виявив зворотну кореляцію між інтенсивністю $Dy^{3+}\cdot F_i^-$ і $Dy^{3+}\cdot OH^-$, яка чітко виявлена на Пержанському родовищі у вкрапленому флюориті з пержанських гранітів і гентгельвіновмісних метасоматитів та вкрапленому і гніздово-жильному флюориті в граніт-порфірах, а на Яструбецькому рудопрояві – у мінералі, вкрапленому в сієнітах, та із гнізд у кварцових брилах. Значення параметра $Dy^{3+}\cdot F_i^-/Dy^{3+}\cdot OH^-$ у флюориті змінюється від $\gg 1$ до ≤ 1 , що свідчить про еволюційну зміну водного режиму флюїдів у процесі його кристалізації. Для мінералу ж із тріщин у гентгельвіновмісних метасоматитах значення цього параметра > 1 . Вірогідно, найпізніший, тріщинно-жильний морфологічний тип флюоритової мінералізації, значно поширений у Пержанському родовищі, формувався за умов підвищеної активності фтору і більш низькотемпературного режиму флюїдно-гідротермальної системи.

За наближеною оцінкою вмісту вакуольної і структурно зв'язаної води, зробленою на підставі порівняння інтегральної інтенсивності валентних коливань відповідних смуг поглинання в ІЧ-спектрах, максимальний сумарний вміст обох типів води виявлено у флюориті з вкраплень, гнізд і прожилків у гентгельвіновмісних метасоматитах Пержанського родовища (див. рис. 3, б). У п'ять–десять і більше разів нижчою є концентрація води у флюориті з егірін-рибекітових пержанських гранітів (див. рис. 3, а) і яструбецьких сієнітів (див. рис. 4, а, в).

Тенденція до нагромадження Mn у флюориті пізніх генерацій притаманна обом досліджуваним рідкіснометалевим об'єктам. Особливо чітко вона виявлена у кристалах із тріщин у метасоматитах Пержанського родовища (див. рис. 1, а, б) та кварцових брил і грейзенів Яструбецького рудопрояву (див. рис. 1, б, 4, 5). Примітно, що між концентрацією Mn^{2+} (480 нм) і центрів на власних дефектах структури (V_k -центрів та M -центрів ($2V_F^-$)) є пряма кореляція (див. рис. 1, а, б і 1, б, 4, 5), у цьому разі зменшується сумарна концентрація ОАЦ на рідкісноземельних іонах.

Яскраво-зелене випромінювання йонів U^{6+} у прожарених кристалах флюориту може бути суцільним, крапчастим або зональним (розподілене в окремих зонах). Це, на наш погляд, засвідчує накладений характер ізоморфного входження урану в структуру флюориту, що підтверджене нерівномірним розподілом урановмісного флюориту в геологічних розрізах свердловин 21с (1 500 м) і 23с (1 500 м), у відвалах метасоматитів шахти № 2 та цілковитою його відсутністю в сієнітах (kern св. 3113, гл. 1 500 м). У пержанських гранітах св. 21с найбільшу концентрацію U^{6+} у флюориті зафіксовано на глибині 8 м і 1 341,3–1 505,4 м, а в сієнітах св. 23с – в інтервалі 111–300 м, дещо меншу – в інтервалах

50–183 та 363,0–375,6 м. За даними ICP-MS для флюориту Пержанського родовища, які є в нашому розпорядженні, вміст урану в окремих взірцях із граніт-порфірів становить 3,5 частини на мільйон, із пержанських гранітів – 22,3, із тріщин гідротермального виповнення в метасоматитах – 112–208 частин на мільйон. Транспортування урану, імовірно, пов'язане з висхідними глибинними фтор-карбонатними флюїдами в зонах тектонічної тріщинуватості. Наслідком дії таких флюїдів може бути, по-перше, заміщення колумбіту U-пірохлором в інтенсивно альбітізованих і окварцьованих егіринових пержанських гранітах, що зафіксовано у св. 21с на гл. 1 172, 2 м [2], по-друге, – формування глобул кальциту на поверхні урановмісних кристалів флюориту, що відбувалося за різної температури.

Збільшення параметра елементарної комірки a кристалів флюориту прямо корелює з умістом домішкових іонів, а значення ділянки когерентного розсіяння L – з кристалічністю; це визначене ступенем гідратації та особливостями гетеро-валентного ізоморфізму, у тім числі урану.

На потрійній діаграмі (рис. 5, а) у координатах співвідношення концентрації $Dy^{3+}\cdot F_i^- - Dy^{3+}\cdot OH^- - Er^{3+}\cdot Na^+$ фігуративні точки взірців флюориту пізніх генерацій Пержанського родовища зміщені в напрямі зростання концентрації $Dy^{3+}\cdot F_i^-$, а Яструбецького рудопрояву – у бік $Dy^{3+}\cdot OH^-$ (див. рис. 5, б).

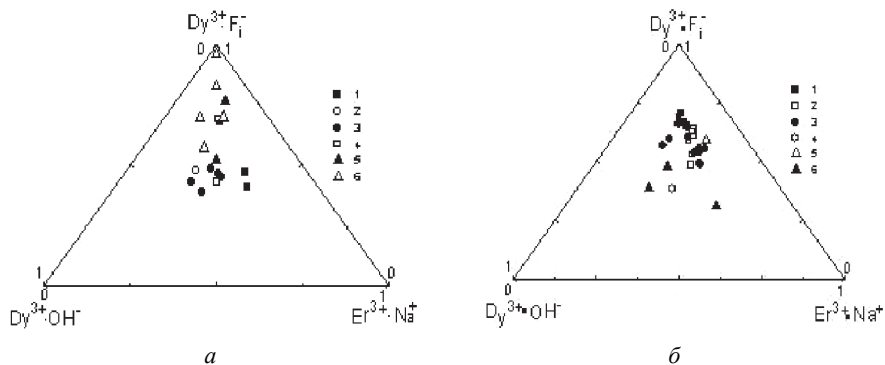


Рис. 5. Співвідношення концентрації центрів РЛ – $Dy^{3+}\cdot F_i^-$, $Dy^{3+}\cdot OH^-$ та $Er^{3+}\cdot Na^+$ – у флюориті Суцано-Пержанської зони:

а – флюорит Пержанського родовища: 1 – вкраплення в пержанських гранітах; 2 – із тріщини в пержанському граніті з голубим кварцом; 3 – із прожилка в граніт-порфірі; 4 – вкраплення в гентгельвіновмісних метасоматитах; 5 – із гнізд у метасоматитах; 6 – із прожилків у метасоматитах; б – флюорит Яструбецького рудопрояву: 1 – із лейкократових сієнітів верхньої розшарованої серії; 2 – із рибекіт-егіринових сієнітів центрального ядра (за [8]); 3 – із лейкократових сієнітів головної розшарованої серії; 4 – із пегматоїдного сієніту, св. 510, гл. 23 м; 5 – із гнізда в біотитовому грейзені, св. 23с, гл. 10 м; 6 – із гнізд і прожилків у відслонених кварцових брилах.

Це свідчить про різні співвідношення структурної води і фтору в кристалічній структурі мінералу та про особливості складу легких компонентів флюїдів під час його кристалізації. Варіації значення параметра $Dy^{3+}\cdot F_i^- / Dy^{3+}\cdot OH^-$ відображають еволюційну послідовність кристалізації флюориту; їх можна використовувати як структурний зонд зміни водного режиму флюїдів кожного з об'єктів під час їхнього формування. Ще раз зазначимо, що, за результатами ІЧ-

спектроскопічних досліджень, вміст вакуольної води включень у флюориті з гентгельвіновмісних метасоматитів Пержанського родовища значно вищий, ніж у мінералі Яструбецького рудопрояву. Вкраплений флюорит в егірин-рибекітових сієнітах центрального ядра цього рудопрояву – це найбільш ранній продукт магматичної кристалізації фторовмісного розплаву, який відокремився від силікатного внаслідок ліквідаційних процесів [5]. Флюорит із гнізд у кварцових брилах (кварцовий грейзен) Яструбецького масиву утворився наприкінці кристалізаційної диференціації на найбільш кислотній її стадії; на нашу думку, він не зазнав автотасоматичної переробки, на відміну від флюориту з сієнітів.

Варіації співвідношень концентрації ОАЦ у флюориті Пержанського родовища, зокрема, параметрів $\sum TR^{3+}_Y / \sum TR^{3+}_{Ce}$, $Du^{3+} \cdot F_i^- / Du^{3+} \cdot OH^-$ та $\sum_{ломш} / \sum_{деф}$, відображають характерні особливості магматичних і післямагматичних процесів його кристалізації, а саме – тривалість і багатостадійність.

Отже, виявлені варіації кристалохімічних особливостей флюориту з порід двох різних магматичних систем у межах Суцано-Пержанської тектонічної зони свідчать про неоднорідність складу рідкісних і легких компонентів їхніх материнських джерел та багатостадійність умов кристалізації цього мінералу, що для Пержанського берилієвого родовища пов'язано з інфільтраційними метасоматичними процесами, а для Яструбецького цирконій-рідкісноземельно-ітрієвого рудопрояву – з процесами кристалізаційної диференціації глибинної магми.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Безпалько Н. А. Петрологія і акцесорні мінерали гранітів та метасоматитів Північної Волині / Н. А. Безпалько. – К. : Наук. думка, 1970. – 164 с.
2. Бучинская К. М. Тантал-ниобиевая минерализация Пержанского рудного узла (Украинский щит) / К. М. Бучинская, С. В. Нечаев // Минерал. журн. – 1994. – Т. 16, № 1. – С. 15–29.
3. Галецький Л. С. Геолого-геохімічні умови формування Пержанського родовища гентгельвіну / Л. С. Галецький, Л. С. Романюк // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2011. – Т. 8. – С. 41–44.
4. Гинзбург А. И. Минералы-индикаторы оруденения / А. И. Гинзбург // Междунар. геол. конгр. 24 сессия. – М. : Наука, 1980. – С. 176–182.
5. Два генетичні типи флюориту в породах з рідкіснометальною мінералізацією / Т. М. Лупашко, К. О. Ільченко, Г. О. Кульчицька, Т. М. Шурига // Геохімія та рудоутворення. – 2009. – № 27. – С. 77–80.
6. Красильщикова О. А. Окраска и люминесценция природного флюорита / О. А. Красильщикова, А. Н. Таращан, А. Н. Платонов. – Киев : Наук. думка, 1986. – 224 с.
7. Кривдик С. Г. Петрологія щелочных пород Украинского щита / С. Г. Кривдик, В. И. Ткачук. – Киев : Наук. думка, 1990. – 408 с.
8. Кривдик С. Г. Новые данные об амфиболах сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) / С. Г. Кривдик, С. В. Нечаев, В. И. Ткачук // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1985. – № 10. – С. 16–19.

9. Лукс Р. К. Кислородные центры в системах $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}$ и $\text{SrCaF}_2:\text{Dy}^{3+}$ / Р. К. Лукс, Л. Д. Ливанова, А. Л. Столов // Физика твердого тела. – 1969. – Т. 11, вып. 8. – С. 2241–2247.
10. Лукс Р. К. Оптические спектры монокристалла CaF_2 , активированного Dy^{3+} / Р. К. Лукс, И. Г. Сайткулов, А. Л. Столов // Физика твердого тела. – 1969. – Т. 11, вып. 2. – С. 261–264.
11. Металиди С. В. Суцано-Пержанская зона / С. В. Металиди, С. В. Нечаев. – Киев : Наук. думка, 1983. – 136 с.
12. Распределения спектроскопически активных центров во флюорите редкометалльных месторождений как отражение эволюции процессов рудообразования / Т. Н. Лупашко, Т. Н. Шурига, В. И. Силаев [и др.] // Минерал. журн. – 2007. – Т. 29, № 3. – С. 82–92.
13. Смолянський П. Л. Ромбічні центри $\text{Er}^{3+}\cdot\text{Na}^+$ в кристалах флюорита / П. Л. Смолянський // Зап. Всесоюз. мінерал. об-ва. – 1975. – № 1. – С. 74–79.
14. Смолянський П. Л. Принципи типизації і інтерпретації спектрів рентгенолюмінесценції природного флюорита / П. Л. Смолянський // Зап. Всерос. мінерал. об-ва. – 2002. – № 3. – С. 97–105.
15. Таращан А. Н. Люмінесценція мінералів / А. Н. Таращан. – Киев : Наук. думка, 1978. – 296 с.
16. Юхневич Г. В. Інфрачервона спектроскопія води / Г. В. Юхневич. – М. : Наука, 1972. – 208 с.

*Стаття: надійшла до редакції 01.07.2016
прийнята до друку 05.09.2016*

**FLUORITE FROM RARE-METAL DEPOSITS
OF SUSHCHANO-PERZHANSKA TECTONIC ZONE
(UKRAINIAN SHIELD): CRYSTAL CHEMISTRY
AND GENETIC FEATURES**

T. Lupashko, K. Ilchenko, O. Grechanovska

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., 03680 Kyiv, Ukraine
E-mail: K_Ilchenko@hotmail.com*

Fluorite from two rare-metal objects of Sushchano-Perzhanska tectonic zone (Volyn block, Ukrainian shield) has been investigated: from Perzhanske Be deposit (genthelvite, phenacite) and Yastrubetskyi Zr-REE-Y ore occurrence (zircon, britholite, orthite etc.). The nature and, if necessary, annealed (1173 K, 20 min) crystals were studied by means of X-ray luminescence (RL) and photoluminescence (PhL), IR-spectroscopy and X-ray analysis.

Fluorite of different colour and morphological features has been sampled from perzhanski granites (including those with blue quartz) and granite-porphyrries, genthelvite-bearing siderofilite-albite-microcline-perthite and albite-microcline-perthite metasoma-

tites and greisens (Perzhanske deposit) and from leucocratic syenites (with ferroedenite hornblende and biotite) of the upper layered series and meso-, leucocratic syenites (amphibole-biotitic and biotitic) of the main layered series, aegirine-riebeckite syenites of the central core of the Yastrubetskyi massif and also from exposed quartz blocks in the south-eastern part of the Yastrubetskyi ore occurrence.

Fluorite crystals from Perha syenites and aegirine-riebeckite varieties of granites are almost identical to each other by the bands and lines of different optically active centres ratio intensity of in RL-spectra. The high concentration of $\text{Er}^{3+}\cdot\text{Na}^+$, $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{Na}^+$, $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{F}_i^-$, Ce^{3+} and Sm^{3+} -centres are typomorphic for them, as like as for fluorites from aegirine-arfvedsonite-annite syenites of Nb-Ta-Zr-REE Katuginske deposit (Russia). The ratio $\text{TR}^{3+}_Y/\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}}$ is 1.5–2.5. Fluorites from granite-porphyrries and leucocratic syenites of the Yastrubetskyi massif are also similar to each other. They are characterized by less concentration of Sm^{3+} and lack of Ce^{3+} ; $\text{TR}^{3+}_Y/\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}} = 2.6\text{--}3.6$.

Intensity of $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{OH}^-$ line (573 nm) in RL-spectra of fluorite from Perha granites and syenites is very weak. But it is more intensive in spectra of crystals from granite-porphyrries. Its dominating intensity totally changes the spectra configuration of fluorite from veinlets in quartz blocks. In IR-spectra of this fluorite, the clear bands of stretching (3 265–3 280 cm^{-1}) and banding ($\sim 1\,740\text{ cm}^{-1}$) vibrations of structurally bounded water are observed.

Tendency to accumulate Mn in the fluorite of late generations is inherent to both rare-metal objects. Decrease of the total impurity centres concentration (parameter $\Sigma_{\text{imp.}}:\Sigma_{\text{def}}$) and increase of TR^{3+}_Y -ions content are also observed.

Lines of U^{6+} -ions in spectra of some annealed (1173 K, 20 min.) crystals in PhL-spectra were observed. Bright green radiation of ions U^{6+} in crystals can be continuous, distributed by zones or have dotted character. This indicates the superimposed character of uranium isomorphic entrance to the fluorite structure.

The red gleam of visually dark purple crystals and high concentration of M-centres ($2V_F^-$) are the peculiarities of U-bearing fluorite. Transportation (migration) of uranium perhaps is due to some late rising deep fluor-carbonate fluids in zones of tectonic fracturing. Increasing of a unit cell parameter directly correlates with the impurity ion content and low values of the coherent scattering area L – with crystallinity. They are defined by the hydration degree and by the isomorphic features of impurity elements including uranium.

The revealed variations in fluorite crystal chemistry features from the deposits of two different magmatic systems within Sushchano-Perzhanska tectonic zone indicates heterogeneity of rare and volatile components of their maternal sources and is the evidence of the many stages of this mineral crystallization conditions. For Perzhanske Be deposit they are connected with the processes of infiltration metasomatism and for Yastrubetskyi Zr-REE-Y ore occurrence – with crystal differentiation of deep magma.

Key words: fluorite, crystal chemistry, X-ray-luminescence, photoluminescence, infrared spectra, optical active centres, rare metal mineralization, metasomatism, Sushchano-Perzhanska tectonic zone, Ukrainian shield.