

УДК 549.06+549.08+550.4

І. Лазарєва, канд. геол. наук, доц.
E-mail: lazareva@mail.univ.kiev.ua,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ННІ "Інститут геології", вул. Васильківська, 90, м. Київ, 03022, Україна

ГЕОХІМІЯ ТА ЗАБАРВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ФЛЮОРИТІВ: ЕФЕКТИВНІСТЬ І ПРОСТОТА ЗАСТОСУВАННЯ В ПРАКТИЦІ МІНЕРАЛОГО-ГЕОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

(Рекомендовано членом редакційної колегії д-ром геол. наук, доц. С.Є. Шнюковим)

Дослідження щодо індикаторних особливостей флюориту в першу чергу зорієнтовані на з'ясування формаційної приналежності рудопроїв з метою прогнозування та пошуків родовищ плавикового шпату. Зараз з'являються роботи, які розширюють індикаторні можливості властивостей (розподіл REE, ізотопні співвідношення, колір та люмінесцентні властивості і, навіть, морфологія) флюориту. Інформативність перелічених ознак є різною, а поле їхнього застосування має певні обмеження. Мета роботи – з'ясування індикаторних можливостей забарвлення та розподілу найбільш типових елементів-домішок акцесорного флюориту (Sr, Y) для оптимізації методології масового ("рутинного") вивчення мінералу. Об'єктом дослідження слугував великий блок даних щодо мікроелементного складу та кольору зерен флюориту, вилучених з різноманітних метасоматитів Суцано-Пержанської зони (СПЗ) та гранітоїдів Коростенського плутону (КП) Українського щита, з яким вони просторово асоціюють та генетично пов'язані. При цьому розв'язувалися такі задачі: (1) типізація зерен флюориту за геохімічними ознаками; (2) типізація зерен флюориту за забарвленням; (3) геохімічне моделювання мікроелементного складу флюориту з метасоматитів, спрямоване на підтвердження результатів проведеної геохімічної типізації; (4) встановлення парагенетичних відносин між флюоритом та цирконом у різних мінеральних типах метасоматитів; (5) встановлення залежності розподілу Y в парагенних парах флюорит-циркон від температур їх утворення; (6) порівняльна оцінка ступеня інформативності геохімічних ознак та забарвлення флюориту. В результаті встановлено геохімічні типи мінералу, які відображають поліетапність формування СПЗ, та виокремлено той із них, що відповідає головному етапу формування метасоматитів. Результати геохімічної типізації підтверджено шляхом моделювання мікроелементного складу флюориту, що генетично пов'язаний з магматогенно-гідротермальною системою КП. Геохімічне моделювання дозволило: запропонувати критерії вибору парагенних пар флюорит-циркон; встановити лінійну залежність коефіцієнту розподілу ітрію ($\ln K_Y^{F/Zm}$) в обраних парагенезисах від зворотної температури ($1000/T$) та апробувати її шляхом розв'язання зворотної задачі. Доведено, що мінімально достатній набір досліджуваних елементів у флюориті може обмежуватись найбільш типовими елементами-домішками (Sr, Y), які характеризуються простотою аналітичного визначення та потенційно не менш високою генетичною інформативністю, ніж REE. Особливості забарвлення флюоритів загалом підтверджують результати проведеної геохімічної типізації, однак, порівняно з мікроелементним складом, можуть відігравати лише другорядну роль.

Ключові слова: флюорит, індикаторні ознаки, геохімічний тип, метасоматити, геохімічне моделювання, забарвлення.

Вступ. Одним з пріоритетних напрямків прикладних мінералогічних досліджень справедливо вважається пошук та вивчення типоморфних (індикаторних) властивостей мінералів. Як відомо, вони здатні зберігати інформацію про умови рудоутворення, які, в свою чергу, визначають формаційний тип, масштаб, особливості зруденіння та умови його виникнення. На сьогоднішній день виявлено безліч статистично значимих емпіричних залежностей, що, за умови коректного вибору, успішно використовуються як з метою вирішення генетичних завдань, так і в геологорозвідувальній практиці. При виборі ознак, що закладаються в основу комплексу пошукових або дослідницьких заходів (особливо при масових дослідженнях), не останню роль, крім, звичайно, інформативності, відіграють вартість та технологічність одержання інформації.

Дослідження індикаторних особливостей флюориту, в першу чергу, зорієнтовані на з'ясування формаційної приналежності рудопроїв з метою прогнозування та пошуків родовищ плавикового шпату [4, 6, 12, 13, 15, 16, 26 та ін.], який широко використовується в багатьох сучасних галузях народного господарства (металургія, медицина, оптика, атомна енергетика, хімічна промисловість тощо [5 та ін.]). Але дедалі частіше з'являються роботи, які ілюструють можливості застосування властивостей флюориту (розподіл REE [4, 5, 6, 9, 12, 14-16, 26 та ін.], ізотопні співвідношення [8, 9, 25], колір та люмінесцентні властивості [4, 7, 11, 13, 14 та ін.] і, навіть, морфологія [4, 24]) як індикаторів: глибини та температурного режиму утворення родовищ [3, 9, 14], етапності та стадійності їхнього формування [9, 11, 14 та ін.], кислотності-лужності середовища та еволюції флюїдного режиму в процесі мінералоутворення [3, 5, 14, 23 та ін.], характеру та масштабу впливу мантіїної речовини [8, 9, 25 та ін.] тощо. Але проблема полягає в тому, що, на жаль, інформативність перелічених ознак є, безперечно, різною, а поле їхнього засто-

сування має певні обмеження. Так, низька твердість та досконала спайність флюориту практично унеможливають застосування в практиці наукових досліджень та геологорозвідувальних робіт морфологічних критеріїв [3], а питання щодо природи кольору, надійності та однозначності одержаних за цією ознакою висновків поки що залишається відкритим. Геохімічні дослідження у переважній більшості випадків обмежуються детальним вивченням розподілу повного спектра REE [4, 5, 6, 9, 10, 14-16, 26 та ін.]. Такий підхід загалом дає надійні результати, але його застосування при масових дослідженнях обмежується високою вартістю відповідних аналітичних методів. Названі причини зумовлюють відсутність комплексу характеристик флюориту, оптимального для практичних досліджень. Ця робота спрямована на часткове вирішення сформульованої проблеми щодо акцесорного флюориту.

Мета роботи: з'ясування індикаторних можливостей забарвлення та розподілу найбільш типових елементів-домішок акцесорного флюориту (Sr, Y) для оптимізації методології масового ("рутинного") дослідження цього мінералу.

Об'єктом дослідження слугував великий блок даних щодо мікроелементного складу та кольору зерен флюориту, вилучених з різноманітних метасоматитів Суцано-Пержанської зони (СПЗ) та гранітоїдів Коростенського плутону (КП) Українського щита, з яким вони просторово асоціюють та генетично пов'язані [10, 20].

При цьому розв'язувалися **такі задачі:** (1) типізація зерен флюориту за геохімічними ознаками; (2) типізація зерен флюориту за забарвленням; (3) геохімічне моделювання мікроелементного складу флюориту з метасоматитів, спрямоване на підтвердження результатів проведеної геохімічної типізації; (4) встановлення парагенетичних відносин між флюоритом та цирконом у різних мінеральних типах метасоматитів; (5) встановлення залежності розподілу Y в парагенних парах флюорит -

циркон від температур їх утворення; (6) порівняльна оцінка ступеня інформативності геохімічних ознак та забарвлення флюориту.

Методика досліджень. Застосовано комплекс методів і методик одержання первинних мінералогічних та мінерало-геохімічних даних:

1. Методики підготовки та вивчення репрезентативних мінерало-геохімічних проб, які, за рахунок застосування магнітогідростатичної сепарації та сучасних інструментальних діагностичних засобів (електронно-зондовий мікроаналіз, рентгено-флуоресцентний (XRF) та рентгеноструктурний (XRD) аналізи), забезпечили: надійну діагностику фаз, мінімальні втрати акцесорних мінералів при виділенні мономінеральних фракцій, відбір репрезентативних вибірок зерен та мінімізацію зараження їх домішками (Bg, Tl), що заважають елементному аналізу. Колір зерен досліджувався стандартними методами оптичної мікроскопії;

2. Методи дослідження елементного складу акцесорних мінералів. Кількісне визначення концентрацій го-

ловних індикаторних елементів-домішок у поодиноких зернах флюориту ($n=390$), а також циркону ($n=554$) та монациту ($n=602$), проводилось за допомогою спеціалізованого варіанту енергодисперсійного рентгено-флуоресцентного методу [1, 19] (milliprobe/single grain X-ray fluorescence analysis: XRF-MP/SG).

Геохімічна типізація флюоритів. Флюорит у складі метасоматично змінених порід СПЗ розповсюджений досить широко. Цей мінерал спостерігається в кожному з розглянутих мінеральних типів метасоматитів СПЗ переважно у досить значних концентраціях (у ppm: "пержанські граніти" – 491, "пержанські граніти" з накладеними зміними – 2065, "пержанські граніти" зі зливним кварцом – 133, кварц-польовошпатові метасоматити – 1490, альбітити – 131, сидерофіліт-польовошпатові метасоматити – 592, сидерофілітові метасоматити – 70897). Геохімічну типізацію вилучених з кожного мінерального типу метасоматитів зерен флюориту здійснено в координатах Sr-Y (рис. 1, а-г), що привело до виділення трьох дискретних композиційних груп [10].

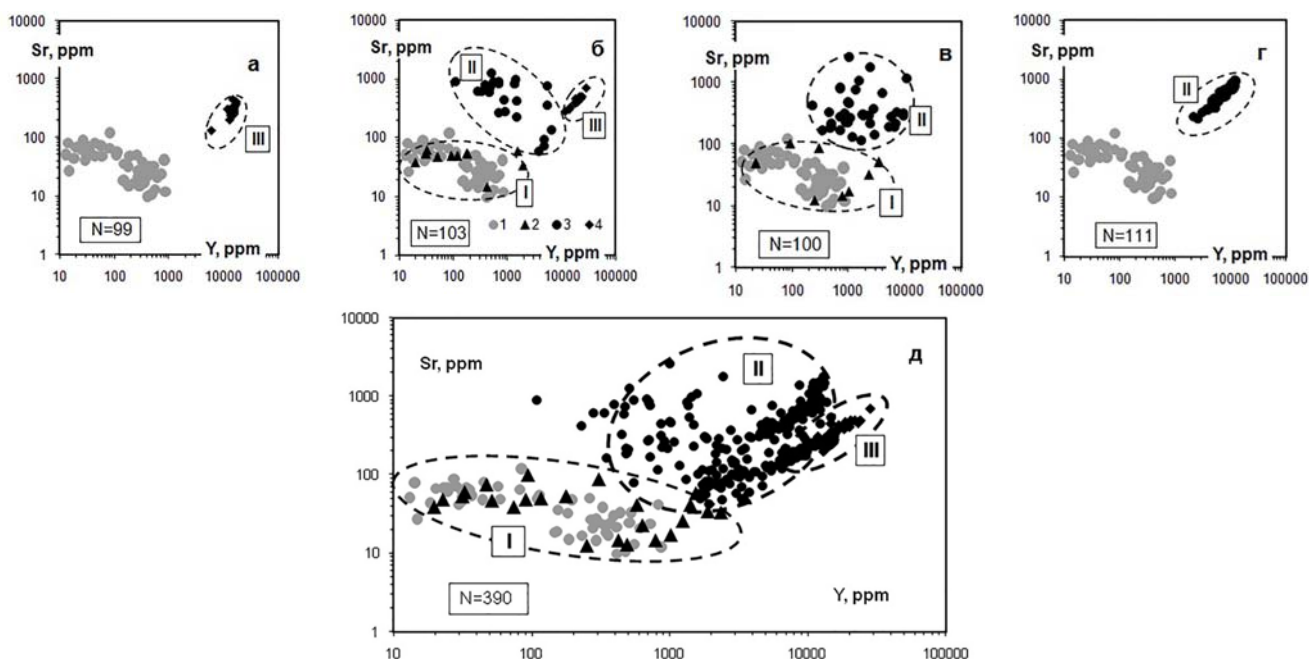


Рис. 1. Геохімічна типізація флюоритів з метасоматитів СПЗ у координатах Sr-Y:

а – "пержанські граніти" з накладеними зміними; б – кварц-польовошпатові; в – сидерофіліт-польовошпатові;

г – сидерофілітові метасоматити; д – повна вибірка всіх вивчених флюоритів.

Умовні позначки: 1 – флюорити з гранітоїдів КП; 2, 3 та 4 – флюорити, віднесені до I, II, та III геохімічних типів відповідно.

Пунктирними лініями обмежено композиційні поля виділених геохімічних типів

Паралельно з дослідженнями зерен флюориту, проводились аналогічні дослідження зерен монациту та циркону [10], вилучених з тих самих мінеральних типів метасоматитів. Проведена для них геохімічна типізація привела до виділення трьох геохімічних типів кожного мінералу. Для кожного з виділених типів монациту методом "загального свинцю" [1] одержано орієнтовні оцінки віку. Вони підтвердили результати геохімічної типізації й складають: I геохімічний тип – 1850 ± 80 та 2000 ± 60 млн р (реліктові); II – 1675 ± 20 та 1660 ± 60 млн р (відповідає віку утворення СПЗ [21]); III – 1540 ± 20 млн р ("пержанські граніти" з накладеними зміними) [10]. Достатня для виконання геохімічної типізації зерен коректність оцінок віку підтверджується відповідністю оцінки, одержаної для монациту з гранітоїдів КП тим самим методом (1770 ± 30 млн р), результатам ізотопного датування (1770 ± 15 млн р, U-Pb метод по циркону) [21]. Оцінки віку зерен цирконів кожного геохімічного типу методом "загального свинцю" не є однозначними внаслідок високого ступеня порушеності їхніх Th-U-Pb систем. Однак, спостерігається за-

кономірне зниження вікових оцінок у ряду I-II-III тип [10]. Виділені геохімічні типи монациту та циркону корелюють між собою і відповідають різним етапам мінералоутворення. При цьому циркони та монацити II геохімічного типу можна вважати синпетрогенними по відношенню до метасоматитів.

Як видно з рис. 1, серед досліджених вибірок флюориту з різних мінеральних типів метасоматитів спостерігається наявність окремих груп зерен, що істотно відрізняються за складом і утворюють композиційні поля у вказаних координатах. Аналогічно попереднім розглянутим випадкам (монацит, циркон), до першого геохімічного типу віднесено флюорити, що за складом відповідають флюоритам з гранітоїдів КП. Композиційне поле третього геохімічного типу відповідає складу зерен, що присутні серед "пержанських гранітів" із накладеними зміними (рис. 1а). Для цих порід дослідження монациту й циркону вже продемонструвало [10] значний вплив етапів подальшої активізації СПЗ на вже сформовану асоціацію акцесорних мінералів. Другий тип

відповідає композиції флюоритів з тих різновидів метасоматитів, у яких не зафіксовано присутності зерен монациту та циркону третього типу (рис. 1в, г). Звичайно, така типізація не може вважатися однозначною, оскільки навіть приблизні оцінки віку флюориту одержати на сьогодні неможливо. Але вона прийнята у роботі, оскільки підтверджується результатами подальшого геохімічного моделювання. В узагальненому вигляді результати типізації репрезентовані на рис. 1д для всіх **трьох геохімічних типів** мінералу, які, ймовірно, **відповідають різним етапам мінералоутворення** (I – об'єднує реліктові зерна; II – відповідає провідній стадії формування метасоматитів; III – відповідає етапам активізації зони) та синхронні за часом утворення відповідним типам циркону та монациту.

Моделювання мікроелементного складу флюориту. Вихідні дані для моделювання складу рудоносних гідротермально-метасоматичних утворень надала геохімічна модель формування гранітоїдної серії КП (Український щит) [17], в якій за основний механізм магматичної еволюції прийнято фракційну кристалізацію гранітоїдного розплаву в глибинній магматичній камері. Використано також: (1) дані про розподіл петрогенних і мікроелементів у серії гранітоїдів КП; (2) експериментальні дані щодо розчинності апатиту, циркону й монациту, а також H_2O у розплавах [22, 24, 27]; (3) температурну залежність [18] розподілу Y між парагенними апатитом і цирконом. У процесі моделювання оцінено: ефективні комбіновані

коефіцієнти розподілу кристалізація/розплави для більшості мікроелементів, температурний та флюїдний (H_2O) режими магматичної еволюції, умови відокремлення магматогенного флюїду, значення коефіцієнтів розподілу флюїд/розплави ($K_i^{F/L} = C_i^F / C_i^L$, де C_i^F і C_i^L – концентрації елемента i у флюїді та розплаві відповідно) для мікроелементів [20]. У результаті розраховано повний склад модельного флюїду, а також модельні концентрації мікроелементів у продуктах функціонування магматогенно-гідротермальної системи КП (метасоматитах і акцесорних мінералах [20]). Зіставлення модельних і модальних композицій флюориту (рис. 2а) дало позитивний результат – до модельного поля потрапили лише зерна його II геохімічного типу, які вважаються синпетрогенними метасоматитам СПЗ. Це свідчить про коректність та ефективність запропонованої процедури геохімічної типізації зерен флюориту та підтверджує наявність генетичного зв'язку метасоматитів СПЗ з магматогенно-гідротермальною системою КП. Застосування запропонованого комплексу процедур і для інших наскрізних акцесорних фаз даної мінеральної асоціації дозволяє також впевнено встановлювати парагенетичні взаємовідносини між ними, що буде продемонстровано на прикладі пари флюорит – циркон для різних мінеральних типів метасоматитів СПЗ.

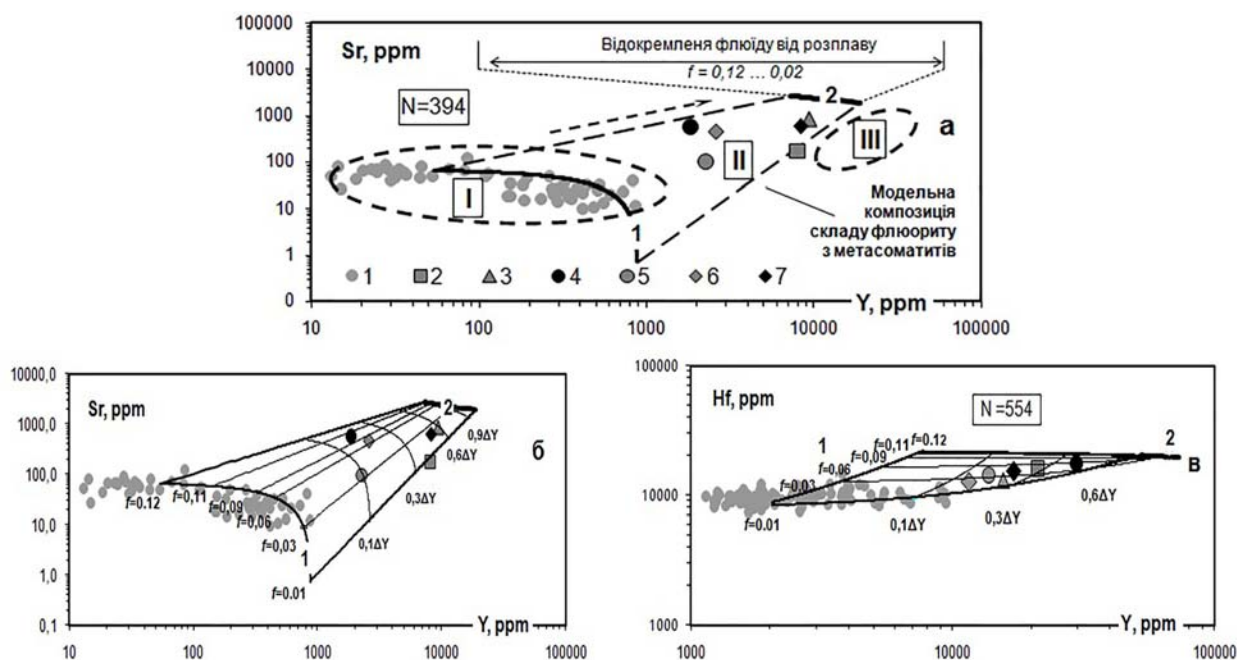


Рис. 2. Зіставлення модальних композицій досліджених флюоритів (СПЗ, КП) (а, б) та цирконів (в) з розрахованими композиціями цих мінералів як продуктів функціонування модельної магматогенно-гідротермальної системи КП у координатах Sr-Y (а, б) та Hf-Y (в)

Розташування середніх композицій модальних флюориту (б) та циркону (в) II (синпетрогенного) геохімічного типу в умовах координат $[f]$ – [частка ΔY] модельного композиційного поля.

Мінерали з: 1 – гранітоїдів КП; 2-7 – відповідно, "пержанських гранітів", "пержанських гранітів" з накладеними змінами, кварц-польовошпатових, польовошпатових, слюдисто-польовошпатових та сидерофілітових метасоматитів.

Лінії 1 та 2 – графіки зміни модельного складу мінералів з високо- та низькотемпературних метасоматитів відповідно виокремлюють модельні поля складу мінералів, які генетично пов'язані з магматичною системою КП та є синпетрогенними СПЗ.

f – частка залишкового розплаву в магматичному осередку. Стрілка показує напрямок зниження температури формування метасоматитів. Овалами обмежені композиційні поля цирконів I та III геохімічних типів

Виявлення парагенетичних відносин між флюоритом і цирконом. Розглянемо розподіл Y між флюоритом і цирконом (моделювання мікроелементного складу циркону попередньо проведене в координатах Hf – Y [20]) II геохімічного типу. Обидва мінерали присутні в кожному з вивчених мінеральних типів метасома-

титів. Завдання полягало у визначенні тих мінеральних типів метасоматитів СПЗ, де б мало місце синхронне формування та рівноважний розподіл елементів між названими мінералами II геохімічного типу. Для цього застосовано такий штучний прийом: модельні композиційні поля кожного з мінералів розглянуто як умовні

координати, де однією з осей слугують лінії 1 і 2 (тренди змінення модельного складу мінералу з високо- та низькотемпературних метасоматитів у процесі їх формування відповідно; для кожної точки на кожному з них відомі значення частки залишкового розплаву в магматичному осередку – f , яке й приймається як умовна одиниця), а другою – лінії, що поєднують модельні графіки 1 і 2. Умовною одиницею в останньому випадку слугує $0, n \times \Delta Y$, де ΔY – різниця між концентраціями Y , що задані кривими 1 і 2 для заданого значення f (рис. 2б, в). Свідченням парагенності має бути повний збіг (близька відповідність) значень цих параметрів. У розглянутому випадку зіставлення одержаних значень f та $0, n \times \Delta Y$, які відповідають середнім модальним композиціям флюориту та циркону II типу з одного

й того ж мінерального типу метасоматитів, наведено на рис. 3а, б. Як видно, для трьох випадків відповідність є дуже високою (з урахуванням похибок виміру й моделювання – фактично ідеальне). Для двох випадків спостерігається принципова невідповідність за обома параметрами, що дозволяє зробити висновок про відсутність парагенетичних взаємовідносин у даному випадку. Третій випадок характеризується близькою відповідністю за параметром f , однак помітні відмінності для параметра $0, n \times \Delta Y$. Однак, автор вважає, що спостережені відмінності за параметром $0, n \times \Delta Y$ не надто значимі, щоб умовно не віднести цю асоціацію до категорії парагенних. Таким чином, 4 парні композиції флюориту й циркону можна вважати такими, що пройшли тест.

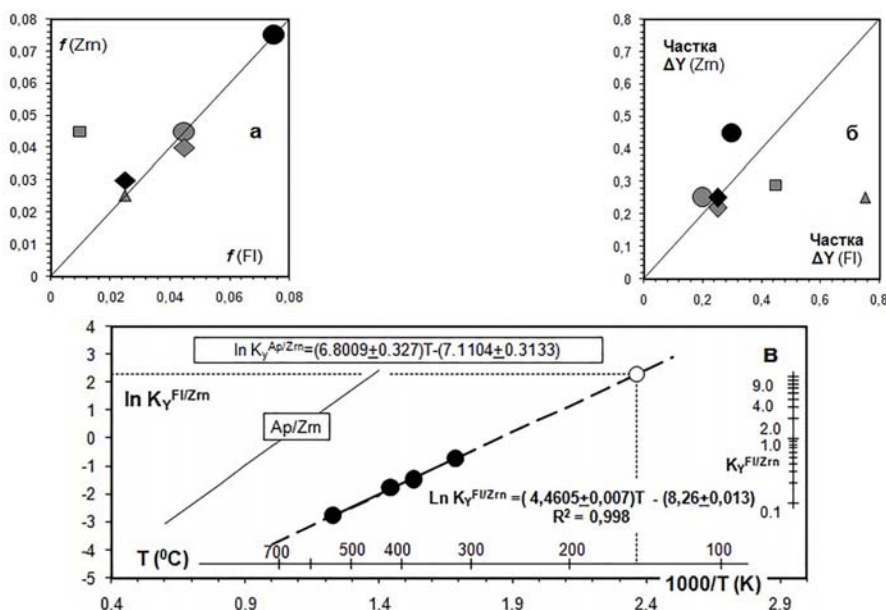


Рис. 3. Зіставлення значень f (а) і частки ΔY (б), які відповідають середнім модальним композиціям флюориту та циркону II типу з одного й того самого мінерального різновиду метасоматитів СПЗ (умовні позначки див. на рис. 2), та залежність $\ln K_{Fl/Zrn} - 1000/T$ (в) для парагенних, згідно з результатами моделювання,

пар FI – Zrn II геохімічного типу (чорні позначки)

Крупні позначки (а, б) відповідають парам мінералів, що розглядаються далі як парагенні.

Біла позначка на рис. 3в відповідає парі флюорит–циркон третього геохімічного типу з "пержанських гранітів" з накладеними змінами. Ap/Zrn – аналогічна залежність для коефіцієнта розподілу Y між апатитом і цирконом [18 та ін.]

Температурна залежність розподілу Y в парагенній парі флюорит – циркон. Як відомо, коефіцієнти розподілу мікроелементів між парагенними мінералами ($K_i^{Min1/Min2} = C_i^{Min1} / C_i^{Min2}$, де C_i^{Min1} і C_i^{Min2} – концентрації елемента i в мінералах 1 і 2) залежать від температури їх кристалізації (T) [18 та ін.], при цьому залежність $\ln K_i^{Min1/Min2} - 1/T$ часто має лінійний характер.

Для проб, в яких одержані дані дозволяють припустити синхронне формування сингенетичних флюоритів і цирконів II типу (за розташуванням у модельних полях), побудовано графік (рис. 3в) у координатах $\ln K_{Fl/Zrn} - 1000/T$ (FI – флюорит, Zrn – циркон). При цьому використано незалежні оцінки температур мінералоутворення для метасоматитів СПЗ за даними досліджень газиво-рідинних включень [2 тощо]. Як бачимо, ця залежність має лінійний характер, що підтверджує коректність виконаних модельних побудов і дозволяє використовувати одержану залежність для вирішення зворотного завдання. Так, зроблено спробу оцінки температури мінералоутворення для пари флюорит-циркон

третього геохімічного типу, що утворився на етапі пізнішої гідротермальної переробки порід. Одержана оцінка – $\approx 150^\circ\text{C}$ (рис. 3в) – узгоджується з термобарогеохімічними дослідженнями температури кристалізації алюмофторидів ($150-200^\circ\text{C}$) і флюориту ($140-170^\circ\text{C}$) з метасоматитів СПЗ, що може розглядатися як підтвердження поліетапності її формування [2 та ін.].

Типізація зерен флюориту за особливостями забарвлення. Враховуючи низьку стійкість флюориту в умовах механічної обробки проб, дослідження морфології зерен мінералу не проводились. Флюорити з метасоматитів СПЗ, так само, як і циркони, не виявляють жодних ознак фотолюмінесценції, крім невеликої кількості зерен (приблизно 20%), віднесених до першого геохімічного типу, для яких характерною є фотолюмінесценція блакитного кольору, подібна до флюоритів з гранітоїдів КП. Спостереження ж особливостей забарвлення виділених груп флюориту (рис. 4) загалом підтверджує висновки, одержані в результаті проведеної геохімічної типізації (природа кольору не досліджувалась):

1. Флюорити першого геохімічного типу та флюорити з гранітоїдів КП за кольором подібні. В них загалом переважають зерна фіолетового кольору різної інтенсив-

ності (58 та 67% відповідно). В значній кількості (відповідно, 34 та 20%) присутні також безбарвні зерна. Зерна, забарвлені в інші кольори (рожевий, жовтий та сірий), у сумі складають не більше 18%.

2. Серед новоутворених зерен (II і III геохімічні типи) переважають незабарвлені (55 і 89% відповідно). Зерна фіолетового кольору не характерні для флюориту III

геохімічного типу (1,7%), тоді як серед флюоритів II типу (синпетрогенних СПЗ) вони складають близько 30%. Крім того, серед зерен III типу (новоутворених) збільшується відсоток жовтих та рожевих флюоритів (по 3% замість 1 та 0,4% відповідно серед зерен II типу) та з'являються індивіди зеленого кольору (1%).

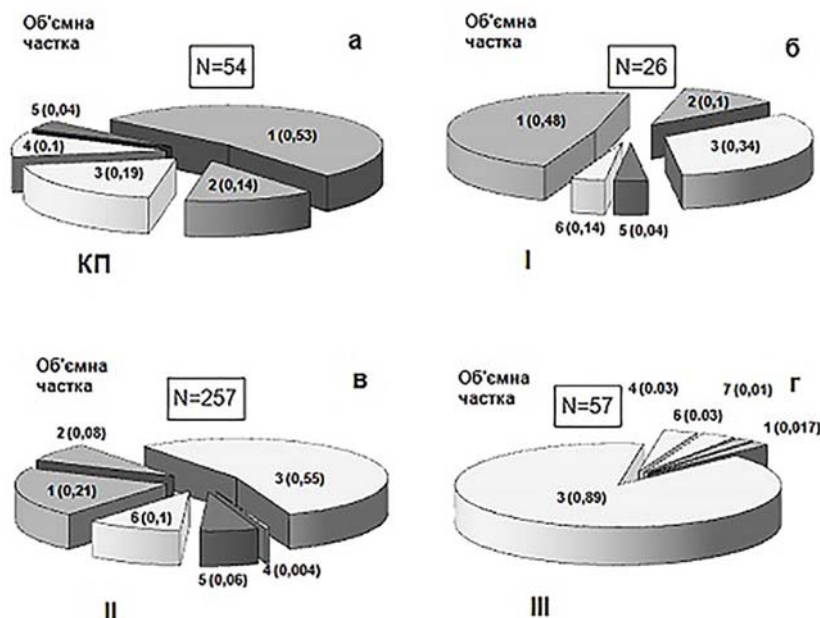


Рис. 4. Зіставлення зерен флюориту, що належать до виділених геохімічних типів (КП, I, II, III) за особливостями забарвлення (1 – блідо-фіолетові; 2 – насичено-фіолетові; 3 – безбарвні; 4 – рожеві; 5 – сірі; 6 – жовті; 7 – зелені): а – зерна з гранітоїдів КП; б, в та г – зерна I, II та III геохімічних типів відповідно. В круглих дужках наведено об'ємні співвідношення

Висновки:

1. Розроблені критерії геохімічної типізації флюоритів дозволили встановити геохімічні типи мінералу, які відображають поліетапність формування метасоматитів СПЗ (рис. 1). Виокремлений II геохімічний тип флюориту за співвідношенням найбільш типових елементів-домішок (Sr, Y), з урахуванням результатів досліджень мікроелементного складу та вікових оцінок інших акцесорних мінералів (циркону та монациту), слід вважати синпетрогенним по відношенню до метасоматитів СПЗ, тобто таким, що відповідає головному етапу їх формування.

2. Результати геохімічної типізації зерен флюориту і, насамперед, виділення їх II геохімічного типу дозволили залучити до оцінки інформативності запропонованих геохімічних ознак процедуру геохімічного моделювання мікроелементного складу флюориту, який генетично пов'язаний з магматогенно-гідротермальною системою КП. Позитивні результати зіставлення модельних і модальних композицій флюориту (рис. 2) підтверджують результати геохімічної типізації та конкретизують генетичний зміст виділених за геохімічними ознаками типів мінералу.

3. Виконане геохімічне моделювання дозволило не тільки показати генетичний зв'язок метасоматитів СПЗ з магматогенно-гідротермальною системою КП, але й: запропонувати критерії вибору парагенних пар для флюориту й циркону (рис. 3а, б); встановити для обраних парагенних пар лінійну залежність $\ln K_Y^{Fl/Zm} - 1000/T$; провести апробацію встановленої температурної залежності (рис. 3в) на прикладі вирішення зворотного завдання для низькотемпературних (накладених) генерацій циркону та флюориту (III геохімічний тип).

4. Спостереження за особливостями забарвлення виділених груп флюориту (рис. 4) загалом підтверджує

висновки, одержані в результаті проведеної геохімічної типізації.

Отже, автор вважає, що при дослідженні метасоматично змінених порід обов'язковим є позернове вивчення елементного складу великих за обсягом статистичних вибірок флюориту та інших наскрізних акцесорних мінералів. При цьому мінімально достатній набір досліджуваних елементів у флюориті може обмежуватись найбільш типовими елементами-домішками (Sr, Y), які характеризуються простотою аналітичного визначення та потенційно не менш високою генетичною інформативністю, ніж REE. Як додатковий засіб при масових рутинних дослідженнях може бути застосовано типізацію за візуально спостереженими ознаками (у випадку флюориту – забарвлення). В перспективі подібні дослідження доцільно провести на прикладі метасоматитів різних типів (феніти, альбітиту тощо). Це дозволить розробити критерії зональності, визначити етапи формування та умови утворення метасоматитів, а також остаточно прояснити питання про ступінь інформативності деяких типоморфних ознак, що спостерігаються візуально.

Список використаних джерел:

1. Андреев А.В., (1992). Современные возможности метода общего свинца в радиогеохронологических исследованиях. Геол. журнал, 6, 125–130.
2. Andreev A.V., (1992). Modern opportunities of general lead method in geochronological research. Geol. zhurn., 6, 125–130. (In Russian).
3. Вынар О.Н., Разумеева Н.Н., (1972). Особенности образования гидротермальной минерализации Сушано-Пержанской зоны. Минералогич. сб. Львовск. ун-та, 2, 26, 197–206.
4. Vyinar O.N., Razumeeva N.N., (1972). Suschano-Perzhansk zone hydrothermal mineralization generation features. Mineralogich. sb. Lvovsk. un-ta, 2, 26, 197–206. (In Russian).
5. Гликин А.Э., (2004). Полимнерально-метасоматический кристаллогенез. М.: Изд-во РФИ, 300 с.

- Glikin A.E., (2004). Polymineral-metasomatite crystallization. Moscow, Izd-vo RFFI, 300 p. (In Russian).
4. Глухов Ю.В., (1998). Спектр рентгенолюминесценции Gd³⁺ как индикатор механизмов гидротермальной кристаллизации флюорита в карбонатных отложениях Пай-Хоя и Таймыра. Тр. Ин-та геологии Коми научного центра Уро РАН., Сыктывкарский минералогический сборник, Сыктывкар, 98, 27, 110–124.
- Gluhov Yu.V., (1998). Gd³⁺ X-ray luminescence spectre as an indicator of hydrothermal crystallization of fluorite in carbonate sediments of Pai-Hoi mechanisms. Tr. In-ta geologii Komi nauchnogo tsentra Uro RAN. Syktyivkarskiy mineralogicheskii sbornik, Syktyivkar, 98, 27, 110–124. (In Russian).
5. Гореликова Н.В., Бортников Н.С., Гоневчук В.Г., Коростелев П.Г., Семеняк Б.И., Горбачева С.А., (2010). Редкометалльные элементы в минералах как индикаторы условий минералообразования. Современная минералогия от теории к практике: XI Съезд Российского минералогического общества и Федоровская сессия, Санкт-Петербург, Россия, 169–171.
- Gorelikova N.V., Bortnikov N.S. et al., (2010). Rare metals in minerals as indicators of mineralogenetic conditions. Modern mineralogy from theory to practice: XI congress of Russian mineralogical society and Fedorovskaya session, Sankt-Peterburg, Russia, 169–171. (In Russian).
6. Гусев А.И., (2013). К геохимии флюорита горного Алтая. Успехи современ. естествознания, 11, 103–107.
- Gusev A.I., (2013). Geochemistry of Altai fluorite. The success of modern science, 11, 103–107. (In Russian).
7. Красильщикова О.А., Тарашан А.Н., Платонов А.Н., (1986). Окраска и люминесценция природного флюорита. К.: Наукова думка, 224.
- Krasilschikova O.A., Taraschan A.N., Platonov A.N., (1986). Color and luminescence of natural fluorite. Kiev, Naukova dumka, 224. (In Russian).
8. Куприянова И.И., Беляцкий Б.В., Шпанов Е.П., Кукушкина О.А., Кувшинова К.А., Рассулов В.А., (2004). Роль типоморфизма минералов в интерпретации изотопных данных (на примере флюорита Вознесенского рудного района). Петрология, 12, 5, 530–546.
- Kupriyanova I.I., Belyatskiy B.V. et al., (2004). Role of the minerals typomorphism in interpretation of isotopic data (at example of Voznesensk ore district). Petrologiya, 12, 5, 530–546. (In Russian).
9. Куприянова И.И., Кукушкина О.А., Шпанов Е.П., Skorobogatova N.B., (2008). Типоморфизм минералов и геологические коллекции как вещественные модели месторождений бериллия. Типоморфные минералы и минеральные ассоциации – индикаторы масштабов природных и техногенных месторождений и качества руд: Матер. Всероссийской науч. конф., Екатеринбург, Россия (16–18 окт.), 60–63.
- Kupriyanova I.I., Kukushkina O.A., Shpanov E.P., Skorobogatova N.V., (2008). Typomorphism of minerals and geological collections as beryl deposits material models. Typomorphic minerals and associations of minerals – indicators of natural and technogenic deposits scale and ore quality: Materials of All-Russian scientific conference annual assembly RMO, Ekaterinburg, Russia (16–18 Oct. 2008), 60–63. (In Russian).
10. Лазарева И.И., Шнюков С.Е., Андреев О.В., Морозенко В.Р., (2006). Элементы-домішки цирконів, монацитів, флюоритів з метасоматитів Суцано-Пержанської зони (північно-західна частина Українського щита). Геохімія та рудоутворення, 24, 95–102. (In Ukrainian).
- Lazareva I.I., Shnyukov S.E., Andreev O.V., Morozenko V.R., (2006). Metasomatite zircons, monocytes and fluorites trace elements composition of Suschano-Perzhanska zone (north-western part of Ukrainian shield). Geohimiya ta rudoutvorenniya, 24, 95–102. (In Ukrainian).
11. Лупашко Т.Н., Тарашан А.Н., Ильченко Е.А., Гречановская Е.Е., Дерский Л.С., Вишневыский А.А., (2013). У-флюорит – индикатор дифференцированности рудных компонентов Пержанского фенакит-гентгельвинового месторождения (Украинский щит). Юшкинские чтения, ИнГео Коми НЦ Уро РАН, Сыктывкар, 228–231.
- Lupashko T.N., Taraschan A.N., Ilchenko E.A., Grechanovskaya E.E., Derskiy L.S., Vishnevskiy A.A., (2013). U-fluorite – indicator of ore components differentiation of Perzhansk phenacite-gentgelvin field (Ukrainian shield). Yushkinskie chteniya, InGeo Komi NTs Uro RAN, Syktyivkar, 228–231. (In Russian).
12. Моргунов К.Г., Быкова В.Г., (2009). Термодинамическое моделирование распределения редкоземельных элементов между флюоритом и рудообразующим флюидом в постмагматических месторождениях западного Забайкалья. Геология и геофизика, 50, 7, 778–785. (In Russian).
- Morgunov K.G., Bykova V.G., (2009). Thermodynamic modeling of REE distribution between fluorite and ore-forming fluid in western Baikal postmagmatic deposits. Geology and geophysics, 50, 7, 778–785. (In Russian).
13. Морозов М.В., (1998). Элементы-примеси (на оптически активные центры флюорита как генетические индикаторы (на примере грейзеновых месторождений вольфрама и олова): автор....канд. геол.–мин. наук: 27.03.1998. Санкт-Петербург, 22.
- Morozov M.V., (1998). Trace elements and optical active fluorite centers as genetic indicators (at example of greisen tungsten and tin deposits): abstract cand. Sci. (Geol.-Min.): 27.03.1998. Sankt-Peterburg, 22. (In Russian).
14. Попов М.П., (2014). Геолого-минералогические особенности редкометальной минерализации в восточном экзоконтакте Адуйского массива в пределах уральской изумрудноносной полосы: научная монография. Урал. гос. Горный ун-т. Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 136.
- Popov M.P., (2014). Geologic-mineralogical features of rare metal mineralization in eastern exocontact of Adui massive within Ural emerald band: scientific monography. Ural. gos. Gorniy un-t. Ekaterinburg: Izd-vo UGGU, 136. (In Russian).
15. Файзиев А.Р., (1989). Иттрий во флюорите из эндогенных проявлений СССР (Забайкалья, Приморья, северо-востока СССР, Якутии и других). Геохимия, 7, 1037–1042.
- Fayziev A.R., (1989). Yttrium in fluorites from endogenic deposits of USSR (Baikal, Primorye, north-eastern USSR, Yakutia etc.). Geochemistry, 7, 1037–1042. (In Russian).
16. Файзиев А.Р., (2002). Элементы-примеси как индикаторы генезиса флюоритов. Душанбе: Изд-во Девашич, 185 с.
- Fayziev A.R. (1989). The elements-impurities as indicators of the genesis of fluorite. Dushanbe, Izd-vo Devashchik, 185 p. (In Russian).
17. Шнюков С.Е., (2002). Геохимические модели эволюции магматических систем и земной коры: потенциальный источник петрофизической и рудогенетической информации. Геофиз. журнал, 24, 6, 201–219.
- Shnyukov S.E., (2002). Geochemical models of magmatic systems and Earth's crust evolution: potential source of petrophysical and mineralization information. Geophysical journal, 24, 6, 201–219. (In Russian).
18. Шнюков С.Е., (2001). Распределение иттрия в апатит-цирконовых парагенезисах: зависимость от температуры и возможность ее использования в геохимическом моделировании магматических процессов. Кристаллогенез и минералогия (памяти проф. Г.Г. Леммлейна): Матер. междунар. конф. (Санкт-Петербург, Россия, 17–21 сент. 2001 г.), 352.
- Shnyukov S.E., (2001). Yttrium distribution in apatite-zircon parageneses: dependence from temperature and its application ability in magmatic processes geochemical modeling. Crystallogenesis and mineralogy (memory of Prof. G.G. Lemmlein): international conference materials (Sankt-Peterburg, Russia, 17–21 Sept. 2001), 352. (In Russian).
19. Шнюков С.Е., Андреев А.В., Белоусова Е.А., Савенок С.П., (2002). Рентгено-флуоресцентный анализ микроколичеств вещества в геохимии акцессорных минералов: исследовательские возможности в сопоставлении с локальными аналитическими методами. Минерал. журн., 1, 80–95.
- Shnyukov S.E., Andreev A.V., Belousova E.A., Savenok S.P., (2002). Microquantity matter XRF analysis in geochemistry of accessory minerals: research opportunities in correlation with local analytical methods. Mineral. zhurn., 1, 80–95. (In Russian).
20. Шнюков С.Е., Лазарева И.И., (2004). Модельна оцінка мікроелементного складу акцесорних мінералів метасоматитів, пов'язаних з магматичними комплексами. Зб. наук. праць УкрДГРІ, 2, 116–122.
- Shnyukov S.E., Lazareva I.I., (2004). Model evaluation of trace elements composition of metasomatic through accessory minerals connected to magmatic complexes. Zb. nauk. prats UkrDGRi, 2, 116–122. (In Ukrainian).
21. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М., Пономаренко А.Н., Шумлянський Л.В., (2008). Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой. К.: Наук. думка, 239.
- Scherbak N.P., Artemenko G.V., Lesnaya I.M., Ponomarenko A.N., Shumlyanskij L.V., (2008). Early Precambrian Ukrainian shield geochronology. Proterozoic. Kiev, Nauk. Dumka, 239 p. (In Russian).
22. Harrison T.M., Watson E.B., (1984). The behavior of apatite during crustal anatexis: equilibrium and kinetic considerations. Geochim. et Cosmochim. Acta, 8, 7, 1467–147.
23. Hartman P., (1974). On the crystal habit of fluorite. Minerogenezis [Минерогенезис]. Sofiya: Izd-vo Blg. AN – София: Изд-во Блг. АН, 111–117.
24. Montel J.M., (1993). A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. Chemical Geology, 110, 127–145.
25. Salle R., Moritz R., Fontignie D., (2000). Fluorite 87Sr/86Sr and REE constraints on fluid-melt relation, crystallization time span and bulk DSR of evolved high-silica granites. Tabuleiro granites, Santa Catarina, Brazil. Chem. Geol., 164, 81–92.
26. Schonenberger J., Kohler J., Markl G., (2008). REE systematics of fluorides, calcite and siderite in peralkaline plutonic rocks from the Gardar Province, South Greenland. Chem. Geol., 247, 16–35.
27. Watson E.B., Harrison T.M., (1983). Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. Earth and Planetary Science Letters, 64, 295–304.

I. Lazareva, Cand. Sci. (Geol.), Associate Prof.

E-mail: lazareva@mail.univ.kiev.ua,

Institute of Geology, Taras Shevchenko National University of Kyiv,
90 Vasylykivska Str., Kyiv, 03022 Ukraine

GEOCHEMISTRY AND COLOR OF NATURAL FLUORITES: EFFICIENCY AND SIMPLICITY OF PRACTICAL APPLICATION IN MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL STUDIES

Research on fluorite indicator properties primarily focuses on the formation processes and geological setting of ore occurrences in order to predict fluorspar deposits. Recent papers have suggested new data on fluorite properties (REE distribution, isotopic ratios, color and luminescent properties and even morphology) indicative of mineralization. These properties differ in information value, which limits the range of their application. The objective of the paper was to assess the indicator properties of color and distribution for the most common trace elements in accessory fluorites (Sr, Y) in order to enhance the methodology of extensive mineralogical research. Our study focused on a large set of data on trace-element composition and the color of fluorite grains extracted from various Suschano-Perzhansk zone (SPZ) metasomatites and the Korosten pluton (KP) granitoids of the Ukrainian shield that have spatial association and show genetic affinity. The following tasks have been accomplished: (1) fluorite grain typing based on geochemical characteristics; (2) fluorite grain typing based on color; (3) geochemical modeling of the trace element composition of metasomatic fluorite aimed at confirming the results of the geochemical typing; (4) identifying fluorite-zircon paragenesis in different mineral types of metasomatites; (5) determining the Y relationship for the fluorite-zircon paragenetic pairs and their formation temperatures; (6) analyzing the information value of the fluorite geochemical properties and color. Our research yielded data on the geochemical types of fluorite suggesting the multiphase formation of the SPZ metasomatites. There was also identified the type of fluorite relating to the major metasomatic phase (by the trace element ratios and the age estimation). Results of geochemical typing were confirmed by geochemical modeling of the trace element composition of fluorites that are genetically related to the KP magmatogene-hydrothermal system. Geochemical modeling allowed us to suggest selection criteria for the fluorite-zircon paragenetic pairs; to determine linear dependence for the selected pairs $\ln K_Y^{F/Zr} - 1000/T$; to test the temperature dependence by solving the inverse equation. The minimally sufficient set of the constitutive elements of fluorite under study may be reduced to the most typical trace elements (Sr, Y) characterized by simplicity of analytical assessment and genetic information value which is potentially equal to that of REE. Observations on the selected groups of fluorite color features generally confirm the results of geochemical typing.

Keywords: fluorite, geochemical type, metasomatites, geochemical modeling, indicator properties.

И. Лазарева, канд. геол. наук, доц.

E-mail: lazareva@mail.univ.kiev.ua,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, УНИ "Институт геологии",
ул. Васильковская, 90, г. Киев, 03022, Украина

ГЕОХИМИЯ И ОКРАСКА ПРИРОДНЫХ ФЛЮОРИТОВ: ЭФФЕКТИВНОСТЬ И ПРОСТОТА ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРАКТИКЕ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования индикаторных особенностей флюорита, в первую очередь, ориентированы на выяснение формационной принадлежности рудопроявлений с целью прогнозирования и поисков месторождений плавленого шпата. В настоящее время появляются работы, расширяющие возможности индикаторных свойств (распределение REE, изотопные соотношения, цвет и люминесцентные свойства, морфология) флюорита. Информативность перечисленных свойств различна, а поле их применения до некоторой степени ограничено. Цель работы – выяснение индикаторных возможностей окраски и распределения наиболее типичных элементов-индикаторов акцессорного флюорита (Sr, Y) для оптимизации методологии массового ("рутинного") изучения минерала. Объектом исследования послужил обширный блок данных о микроэлементном составе и окраске зерен флюорита, извлеченного из разнообразных метасоматитов Суцано-Пержанской зоны (СПЗ) и гранитоидов Коростенского плутона (КП) Украинского щита, с которыми они пространственно ассоциируют и генетически связаны. При этом решались следующие задачи: (1) типизация зерен флюорита по геохимическим признакам; (2) типизация зерен флюорита по окраске; (3) геохимическое моделирование микроэлементного состава флюорита из метасоматитов, направленное на подтверждение результатов геохимической типизации; (4) определение парагенетических взаимоотношений между флюоритом и цирконом в разных минеральных типах метасоматитов; (5) установление зависимости распределения Y в парагенетических парах Флюорит – циркон от температур их образования; (6) сравнительная оценка степени информативности геохимических признаков и окраски флюорита. В результате выделены геохимические типы минерала, отображающие полиэтапность формирования метасоматитов СПЗ, и выделен тот из них, который отвечает главному этапу формирования метасоматитов. Результаты геохимической типизации подтверждены путем геохимического моделирования. Предложены критерии выбора парагенетических пар флюорит - циркон, а также установлена линейная зависимость коэффициента распределения иттрия ($\ln K_Y^{F/Zr}$) в выбранных парагенезисах от обратной температуры ($1000/T$). Проведена апробация полученной температурной зависимости на примере решения обратной задачи. Доказано, что минимально достаточный набор исследованных элементов во флюорите может ограничиться наиболее типичными элементами-примесями (Sr, Y). Особенности окраски флюоритов, в целом, подтверждают результаты проведенной геохимической типизации, однако, в сравнении с микроэлементным составом, могут играть лишь второстепенную роль.

Ключевые слова: флюорит, индикаторные особенности, геохимический тип, метасоматиты, геохимическое моделирование, окраска.