

М. А. ПЛЕСКОВА

РЕДКИЕ ЗЕМЛИ ВО ФЛЮОРИТЕ
ИЗ ПЕГМАТИТОВЫХ ТЕЛ
ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

Для пегматитовых тел Центрального Казахстана, связанных с герцинскими гранитоидными интрузивами, характерен флюорит. Он встречается в большом количестве, разнообразен по окраске и характеру кристаллов и образует несколько четко различимых генераций. В настоящей работе рассматривается флюорит из пегматитов трех массивов Казахстана: Кент, Бектау-Ата и Каиб, являющихся характерными представителями субщелочных аляскитовых гранитов. Пегматитовые тела располагаются преимущественно в апикальных частях интрузивов, имеют небольшие размеры и относятся к группе камерных хрусталоносных пегматитов.

Гранитоиды и связанные с ними пространственно и генетически пегматиты достаточно детально описаны многими исследователями (Перекалина, 1966; Зарянов, 1965; Ермаков, 1964; Захарченко, 1964; Мельников, 1965 и др.), и мы этого вопроса касаться не будем.

Флюорит в пегматитовых телах часто образует крупные, хорошо огранные и четкосонозные кристаллы, располагающиеся в полостях различного происхождения. Чаще всего такой полостью является погреб растворения под кварцевым ядром или погреб остаточного характера, где флюорит находится вместе с крупными кристаллами кварца. Основная масса флюорита во всех пегматитовых телах (а крупные кристаллы исключительно) связана именно с этими погребами. Более мелкие выделения плохо образованных кристаллов находятся в небольших полостях растворения среди блокового микроклина. К редким случаям относятся образования флюорита в полостях секущих трещин внутри пегматита, в сводовых трещинах и т. п.

Флюорит в рассматриваемых пегматитах образуется в гидротермальную стадию процесса вслед за образованием дымчатого кварца. Самый поздний бесцветный или белый кварц кристаллизуется в основном уже после окончания роста кристаллов флюорита.

Флюорит в погребах пегматитовых тел представлен несколькими генерациями, различающимися между собой многими свойствами (цветом, мозаичностью, люминесценцией и т. п.). Отдельные генерации встречаются в виде самостоятельных кристаллов либо представляют собой последовательные четко различающиеся зоны роста крупных кристаллов. Их образование происходило при постепенно снижающейся температуре и постепенном уменьшении концентрации минералообразующих растворов. Температура была определена по снижению температур гомогенизации газозо-жидких включений (от 380 до 150°С), концентрация — по относительному количеству NaCl и KCl в виде твердых фаз во включениях.

В ранних генерациях всех пегматитовых полей постоянной примесью являются Sr и Mn, отсутствующие в позднем флюорите. Стронций определяли методом фотометрии пламени (ВИМС), наибольшие количества его (0,2%) обнаружены в раннем флюорите Кента. Наличие марганца установлено методом парамагнитного резонанса (М. С. Самойлович, ВНИИСИМС) и подтверждается характерным цветом термолюминесценции. Характерной примесью во всех генерациях является иттрий и элементы группы редких земель. Как известно, эта группа элементов — хороший индикатор условий образования минералов. В настоящей работе сделана попытка установить закономерности изменения количества и соотношения редкоземельных элементов в составе флюоритов последовательного ряда генераций из погребов пегматитовых тел.

Количество редкоземельных элементов определено спектральным методом в лаборатории ВИМС К. В. Бурсук. Пробы, кроме одной, вследствие низкого содержания редких земель подвергались предварительному, химическому обогащению. Одну пробу (№ 680) с высоким содержанием редких земель исследовали без химической обработки. Результаты анализов, пересчитанные на сумму лантаноидов, равную 100%, приведены в таблице. Анализы проведены на материале, отобранном из чистых крупных кристаллов, и охватывают все основные генерации флюорита изученных месторождений. Они показали, что флюорит разных генераций содержит неодинаковое количество примесей иттрия и лантаноидов.

Как видно из таблицы, во всех пегматитовых полях сохраняется единая закономерность. В ранней генерации содержание примесей максимальное, затем их количество сокращается и в самой поздней содержится обычно наименьшее количество редкоземельных элементов и иттрия.

Наибольшие значения для всех элементов устанавливаются во флюорите Кентского массива. В двух других массивах наивысшие значения на один-два порядка ниже, чем в Кенте. Во флюорите Бектау-Ата наблюдаются более высокие содержания тяжелых лантаноидов и более низкие — элементов цериевой группы, чем в каибском флюорите.

Изменение соотношения редкоземельных элементов во флюоритах от начального этапа кристаллизации в погребках до конечной стадии этого процесса иллюстрируют графики (см. рис. 1—3). На них изображены соотношения между содержанием четных лантаноидов в отдельных пробах флюорита. Содержания нечетных элементов этой группы ничтожно малы, за исключением лантана, который включен в число рассматриваемых элементов совместно с четными лантаноидами.

Для построения графиков по Кенту (рис. 1) использованы анализы одного крупного кристалла флюорита из пегматитового тела существенно кварцевого состава. В этом кристалле имелось пять хорошо различимых генераций, представленных последовательно сменяющимися зонами роста. Как видно из графика, в самом раннем флюорите (I) имеется один максимум на Dy. Во второй зоне роста (флюорит II) максимум в иттриевой группе перемещается на Sm. Кроме того, появляется равнозначный максимум на Ce. В следующих зонах роста Sm-максимум уменьшается (флюорит III), а затем совсем исчезает (флюорит IV—V), и остается один ярко выраженный максимум на Ce. Таким образом, на примере этого многозонального кристалла мы видим постепенное смещение составов редкоземельных элементов, входящих в виде изоморфной примеси, в сторону более основных лантаноидов от начальных стадий кристаллизации флюорита к поздним. Несколько отличается от флюорита этого ряда самый поздний флюорит (VI). В нем опять появляется небольшой максимум на Sm и несколько увеличивается содержание Yb.

Сходные результаты получены и для пегматитов другого массива — Бектау-Ата (рис. 2), где проанализированы различные генерации флюорита из полизонального пегматитового тела. В нем также обнаруживается сме-

Содержание редкоземельных элементов во флюоритах

| Обра- зец | Пегмати- товое поле | Генерация, цвет флюорита | При $\Sigma Ln = 100\%$ | | | | | | | | | | ΣLn , % | Y, % | ΣTR , % | | |
|--------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------|------|------|------|-----|------|------|-----|------|------|--------------------|--------|--------------------|--------|-------|
| | | | La | Ce | Nd | Sm | Eu | Gd | Dy | Ho | Er | Tu | | | | Yb | |
| 680 | Кент | I, ярко-зеленый | 2,5 | 8,5 | 6,7 | 2,9 | 0,1 | 8,4 | 50,9 | 2,8 | 10,8 | 1,4 | 5,0 | 1,773 | 1,5 | 3,27 | |
| 11 | | II (?), голубовато-зеленый | 23,5 | 47,1 | 12,5 | 11,0 | — | 2,6 | — | — | 0,4 | 0,4 | 2,4 | 0,026 | 0,07 | 0,096 | |
| 8 | | II (?), светло-зеленый | 15,2 | 29,9 | 8,7 | 24,1 | — | 4,4 | — | — | 3,1 | 0,9 | 17,7 | 0,012 | 0,06 | 0,072 | |
| 1005 | | II—III, зеленый | 17,0 | 34,2 | — | 6,9 | — | 34,2 | — | — | 5,2 | 0,4 | 2,1 | 0,023 | 0,004 | 0,027 | |
| 1004 | | II, голубовато-зеленый | 19,8 | 36,9 | — | 29,3 | — | — | — | — | 7,6 | 0,6 | 5,8 | 0,017 | 0,011 | 0,028 | |
| 1003 | | III, голубой | 30,9 | 57,7 | — | 9,6 | — | — | — | — | — | 0,9 | 0,9 | 0,011 | 0,004 | 0,014 | |
| 9 | | III (?), бесцветный | 23,3 | 44,9 | 12,1 | 17,3 | — | — | — | — | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,012 | 0,006 | 0,018 | |
| 1002 | | IV—V, фиолетовый и бесцветный | 44,8 | 53,7 | — | — | — | — | — | — | — | 0,9 | 1,9 | 0,011 | 0,0014 | 0,013 | |
| 1001 | | VI, зеленый | 27,3 | 48,1 | — | 15,5 | — | — | — | — | — | — | 9,1 | 0,041 | 0,001 | 0,012 | |
| 1010 | | VI, светло-зеленый | 22,4 | 46,2 | 12,9 | 11,4 | — | 4,1 | — | — | 0,6 | 0,6 | 1,7 | 0,018 | 0,019 | 0,037 | |
| 1009 | | То же | 19,5 | 41,5 | — | 22,4 | — | 9,8 | — | — | 4,4 | 0,5 | 1,9 | 0,021 | 0,008 | 0,029 | |
| 1020 | Бектау- Ата | I, зеленый | 4,4 | 9,3 | — | 4,4 | — | 16,1 | 44,3 | — | 4,4 | 0,9 | 16,2 | 0,022 | 0,1 | 0,122 | |
| 1021 | | II, зеленый | 10,7 | 25,1 | — | 19,3 | — | — | 32,8 | — | 8,3 | 0,4 | 3,4 | 0,052 | 0,027 | 0,079 | |
| 1022 | | III, фиолетовый и бесцветный | 24,5 | 48,1 | — | 12,2 | — | — | — | — | 12,3 | — | 2,9 | 0,017 | 0,008 | 0,020 | |
| 1023 | | III, фиолетовый | 23,3 | 40,3 | 13,5 | 20,3 | — | — | — | — | — | 1,3 | 1,3 | 0,007 | 0,0018 | 0,009 | |
| 4 | То же | 19,2 | 38,4 | 19,2 | 19,2 | — | — | — | — | 1,9 | 1,9 | 0,2 | 0,005 | 0,0004 | 0,005 | | |
| 5004 | Канб | I, зеленый | 25,2 | 56,5 | 11,1 | — | — | 1,4 | — | — | — | 0,2 | 5,6 | 0,035 | 0,30 | 0,34 | |
| 418 | | I, голубовато-зеленый | 32,1 | 46,3 | 14,2 | — | — | — | — | — | — | 0,3 | 7,1 | 0,028 | 0,10 | 0,13 | |
| 5506 | | I, зеленый | 32,8 | 39,6 | 6,5 | — | — | — | — | — | 6,5 | 1,3 | 13,3 | 0,015 | 0,04 | 0,06 | |
| 377 | | II, серовато-зеленый | 18,1 | 63,1 | 8,9 | — | — | — | — | — | — | 0,9 | 9,0 | 0,011 | 0,04 | 0,05 | |
| 372 | | II, светло-зеленый | 13,6 | 19,2 | — | 22,4 | — | — | — | — | — | 22,4 | 11,2 | 0,009 | 0,046 | 0,056 | |
| 324 | | II, зеленый | 17,5 | 57,9 | 14,5 | — | — | — | — | — | — | — | 1,4 | 8,7 | 0,007 | 0,032 | 0,04 |
| 375 | | II, серовато-зеленый | 19,0 | 48,1 | 21,9 | — | — | — | — | — | — | — | 2,2 | 9,5 | 0,004 | 0,02 | 0,024 |
| 323 | | III, фиолетовый и бесцветный | 39,3 | 59,1 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,0 | 0,6 | 0,010 | 0,0004 | 0,01 |
| 455 | | III, фиолетовый | 41,8 | 55,8 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,4 | 1,0 | 0,007 | 0,001 | 0,009 |
| 376 | | III, фиолетовый и бесцветный | 37,1 | 49,6 | 6,2 | 6,2 | — | — | — | — | — | — | 0,6 | 0,3 | 0,016 | 0,0001 | 0,02 |
| 419 | | III, фиолетовый | 43,9 | 54,8 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,1 | 0,2 | 0,009 | 0,0001 | 0,01 |
| 5373 | | III, бесцветный | 40,0 | 56,1 | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,8 | 3,1 | 0,012 | 0,003 | 0,016 |
| 5374 | | III, фиолетовый | 43,0 | 54,6 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,1 | 0,5 | 0,009 | 0,0002 | 0,01 |
| 454 | | То же | 27,9 | 55,4 | — | 3,3 | — | — | — | — | — | — | 6,7 | 6,7 | 0,015 | 0,001 | 0,015 |
| 321 | | » | 42,1 | 56,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,7 | 0,7 | 0,014 | 0,0003 | 0,015 |
| 329 | | III, фиолетовый и бесцветный | 14,7 | 53,6 | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,9 | 0,8 | 0,011 | 0,0001 | 0,01 |
| 5379 | | III, бесцветный | 31,1 | 51,8 | 15,6 | — | — | — | — | — | — | — | 0,8 | 1,5 | 0,019 | 0,0003 | 0,02 |

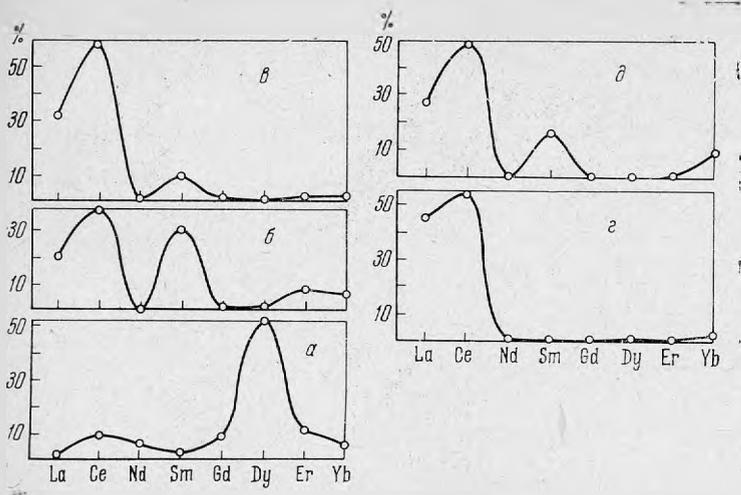


Рис. 1. Соотношения между La и четными лантаноидами во флюорите Кента

а — I генерация, зеленый флюорит, обр. 680; б — II генерация, зелено-голубой флюорит, обр. 1004; в — III генерация, голубой флюорит, обр. 1003; г — IV — V — генерации, бесцветный и фиолетовый флюорит, обр. 1002; з — VI генерация, зеленый флюорит, обр. 1001

щение составов редкоземельных элементов при переходе к поздним стадиям кристаллизации в сторону легких лантаноидов. Особенно обращает на себя внимание сходство в распределении лантаноидов самого раннего флюорита Бектау-Ата и Кента.

Распределение лантаноидов во флюоритах Каибского массива отличается от приведенных выше графиков для Кента и Бектау-Ата. Результаты по нескольким пегматитовым телам (рис. 3) показывают, что здесь ни в одной генерации нет четкого максимума на каком-либо элементе иттриевой подгруппы. Цериевый максимум в составе лантаноидов характерен и для поздних и для ранних флюоритов. Можно лишь отметить, что в ранних генерациях наблюдается несколько повышенное содержание Nd и Yb (интересно, что Nd здесь ведет себя подобно элементу иттриевой подгруппы).

Из приведенного материала выявляются следующие закономерности поведения редкоземельных элементов и иттрия во флюорите из пегматитовых тел.

1. Как видно из данных количественного спектрального анализа, приведенных в таблице, максимальное содержание иттрия наблюдается в ранних генерациях флюорита всех пегматитовых полей и резко сокращается к поздним. Из той же таблицы видно, что содержание лантаноидов во флюорите также обнаруживает тенденцию к уменьшению при переходе от ранних генераций к поздним; однако колебания не так велики, как для иттрия.

2. В пегматитовых телах массивов Кент и Бектау-Ата при переходе от ранних генераций к поздним одновременно с уменьшением количества элементов группы редких земель в составе флюорита максимум в составе лантаноидов сдвигается в сторону основных редких земель (с диспрозия на самарий, а затем в поздних генерациях на церий). Таким образом, в ранних флюоритах преобладает иттриевая группа редких земель, а в поздних — цериевая.

3. Во флюоритах из пегматитов Каиба максимум лантаноидов всегда приходится на церий, хотя уменьшение количества элементов иттриевой группы от ранних генераций к поздним наблюдается и здесь.

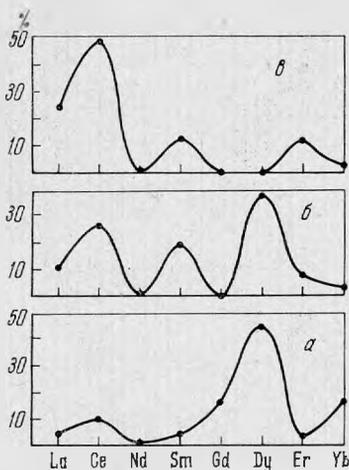


Рис. 2. Соотношение между La и четными лантаноидами во флюорите Бектау-Ата

а — I генерация, зеленый флюорит, обр. 1020; б — II генерация, светло-зеленый флюорит, обр. 1021, в — III генерация, фиолетовый флюорит, обр. 1022

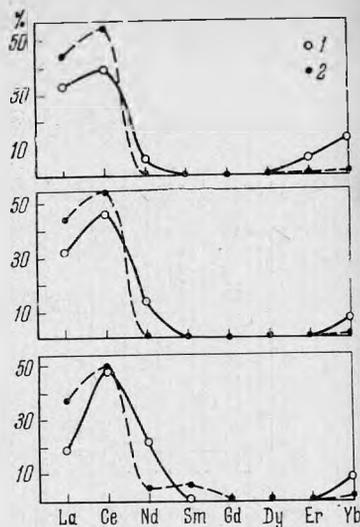


Рис. 3. Соотношение La и четных лантаноидов во флюорите Каибекского массива. Приведены графики для трех пегматитовых тел

1 — ранние генерации флюорита, 2 — поздние генерации флюорита

Работами многих исследователей (В. В. Щербина, Д. А. Минеев и другие) установлено, что в минералах с изоморфной примесью лантаноидов смещение максимума в сторону основных членов ряда редких земель связано с увеличением щелочности среды. Таким образом, из приведенных выше закономерностей поведения редкоземельных элементов в последовательных генерациях флюорита можно сделать вывод о постепенном повышении щелочности минералообразующих растворов в период кристаллизации этого минерала. Вероятно, этот процесс в полостях хрусталеносных пегматитов рассмотренных массивов является частью поздней щелочной стадии пегматитового процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- Ермаков Н. П. Состояние и деятельность флюидов в пегматитах камерного типа. — В сб.: «Минералогия и генезис пегматитов». Изд-во «Недра», 1964.
- Зарянов К. Б. О петрохимических особенностях некоторых гранитных интрузий Казахстана. — Геохимия, 1965, № 5.
- Захарченко А. И. О физико-химических условиях и процессах формирования гранитных пегматитов. — Геохимия, 1964, № 11.
- Мельников Ф. П. О строении и генезисе пегматитовых жил Центрального Казахстана. — Вестн. МГУ, серия геол., 1965, № 3.
- Перекалина Т. В. Геология герцинских гранитоидных интрузий Центрального Казахстана. Изд-во ЛГУ, 1966.