КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ДЕФЕКТЫ В СПЕКТРАХ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФЛЮОРИТА САФЬЯНОВСКОГО МЕДНО-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ИХ ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Ю. В. Глухов¹, В. П. Лютоев¹, Е. И. Сорока², М. Е. Притчин²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Glukhov@geo.komisc.ru

²Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, elsoroka@yandex.ru

Приводятся результаты изучения флюорита Сафьяновского медно-колчеданного месторождения (Средний Урал), полученные при помощи рентгенолюминесцентного метода. В спектрах рентгенолюминесценции флюорита выявлены интенсивные полосы собственных дефектов и примесных Eu^{2+} -ионов, а также системы линий разнообразных примесных изоморфных TR^{3+} -ионов с различными типами компенсатора. Впервые приведены данные о наличии кислородсодержащих (тригональных) $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ -дефектов в структуре флюорита Сафьяновского месторождения. По мнению авторов, наличие кислородсодержащих дефектов во флюорите указывает на его кристаллизацию из гидротермальных растворов, имеющих связь с гидросферными приповерхностными водами, содержащими свободный кислород.

Ключевые слова: флюорит, спектры рентгенолюминесценции, примесные TR^{3+} -ионы, типы зарядовой компенсации, $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ -дефекты, Сафьяновское колчеданное месторождение, генезис.

OXYGEN-BEARING DEFECTS IN X-RAY EXCITED LUMINESCENCE SPECTRA OF FLUORITE FROM MASSIVE SULFIDE ORES OF SAFYANOVSKOE DEPOSIT AND ITS TYPOMORPHIC SIGNIFICANCE

Yu. V. Glukhov¹, V. P. Lutoev¹, E. I. Soroka², M. E. Pritchinn²

¹Institute of geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Institute of geology and geochemistry Ural Branch RAS, Ekaterinburg

Study results of fluorite from Safyanovskoe massive sulfide ores deposit, obtained by X-ray excited luminescence methods, are presented. Intensive bands of own lattice defects and impurity Eu^{2+} -ions, and also line systems of variable impurity isomorphic TR^{3+} -ions with different types of charge compensators were found out in X-ray excited luminescence spectra. For the first time data about presence of oxygen-containing (trigonal) $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ -defects in structure of fluorite of Safyanovskoe deposit are showed. In the opinion of the authors, the occurrence of oxygen-bearing defects in fluorite indicate its crystallization from hydrothermal solutions, having relation with hydrospheric subsurface waters, that were containing a free oxygene.

Keywords: fluorite, X-ray excited luminescence spectra, impurity TR^{3+} -ions, types of charge compensators, $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$ -defects, Safyanovskoe massive sulfide ores deposit, genesis.

Введение

Генезис колчеданных месторождений Урала остаётся дискуссионным. В ряду таких объектов находится и Сафьяновское месторождение, эксплуатируемое в настоящее время (рис. 1). Один из ключевых вопросов происхождения уральских колчеданных месторождений связан с природой рудообразующих гидротермальных растворов [1]. Нам удалось выяснить, что ценным рудоиндикаторным минералом в этой связи может быть гидротермальный флюорит, который характерен для руд Сафьяновского месторождения.

Для природного флюорита всех генетических типов без исключений обычны изоморфные примеси элементов-лантаноидов, многие из которых (Ce, Nd, Gd, Dy, Eu, Sm, Er, Tb) проявляются в виде разнообразных центров люминесценции. В частности, в сложных поликомпонентных спектрах рентгеностимулированной люминесценции (РЛ) флюорита активны примеси трёхвалентных редкоземельных ионов, замещающих ионы кальция в решетке минерала [6]. Известно, что реализация тех или иных спо-

собов компенсации избыточного локального положительного заряда, появляющегося при гетеровалентном изоморфизме $\text{Tr}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$, зависит от параметров кристаллизации флюорита — температуры, давления, радиационного фона, химизма, включая режим кислотности-щелочности и редокс-потенциал [7]. По этой причине характеристики структурной дефектности природного флюорита типоморфны, что подтверждается примерами их успешного применения в задачах изучения генезиса различных месторождений, достигнутого в том числе и методами люминесценции [6].

Целью настоящего исследования было выявление методом рентгенолюминесценции типоморфных редкоземельных дефектов во флюорите Сафьяновского месторождения.

Объект исследования

Сафьяновское колчеданное месторождение локализовано на Среднем Урале в пределах Восточно-Уральского поднятия в южной части Режевской структурно-фор-

Рис. 1. Расположение Сафьяновского рудного поля

Fig. 1. Location of the Safyanovskoe ore field

мационной зоны [10]. Рудовмещающая толща месторождения мощностью около 500 метров представлена средне-девонскими измененными и брекчированными вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами базальтриолитовой формации [5]. Главные промышленные минералы массивных и прожилково-вкрапленных руд — халькопирит и сфалерит. На месторождении флюорит встречен в массивных халькопирит-пиритовых рудах и подрудных метасоматитах при подземной отработке южного фланга месторождения. Окрашенный в голубовато-зелёные тона разной насыщенности (вплоть до бесцветных, молочно-белых) флюорит заполняет трещины отрыва и мелкие сантиметровые пустоты в кварц-халькопирит-пиритовых рудах (рис. 2). Внутри агрегатных выделений флюорита встречаются как чистые прозрачные области, так и с микровыделениями сульфидов (рис. 3). Пробы флюорита для исследований отбирались из шахты (глубина 245 и 290 м).

Методы

Исследования проводились на базе оборудования ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Спектры РЛ регистрировались в спектральном диапазоне 800—240 нм с помощью монохроматора AAS-1 Karl Zeiss Jena (дифракционная решетка 1300 штр/мм, дисперсия 1.5 нм/мм) и электронного блока на основе ФЭУ-106. Коррекция спектров на спектральную чувствительность установки не производилась. Для возбуждения люминесценции использовался рентгеновский аппарат УРС-1.0, рентгеновская трубка БСВ-23 (Мо-антикатод, напряжение ~ 50 кВ, ток 12 мА). В работе использовались порошковые препараты, осажденные из спиртовой суспензии растертого образца; температура регистрации спектров комнатная.

Результаты исследования

Спектры РЛ флюорита Сафьяновского месторождения интенсивны и представлены проявлениями собственных и примесных TR^{3+} -, TR^{2+} -дефектов (рис. 4). В коротковолновой ультрафиолетовой спектральной области доминирует интенсивная колоколообразная широкая F_2^- -полоса с максимумом 280—290 нм. Происхождение данной полосы в

Рис. 2. Гнездо флюорита в пирит-халькопиритовой руде Сафьяновского месторождения

Fig. 2. Nest aggregation of fluorite in the pyrite-chalkopyrite ore, Safyanovskoe deposit

Рис. 3. Тонкая сульфидная вкрапленность во флюорите

Fig. 3. Fine sulfidic impregnation in the fluorite

спектрах флюорита связывают с рекомбинационным свечением на собственных структурных дефектах, аннигиляцией автолокализованных экситонов [4]. На длинноволновом крыле F_2^- -полосы выделяется интенсивный узкий пик с максимумом около 312 нм, обусловленный излучением на Gd^{3+} -дефектах. На длинноволновом крыле F_2^- -полосы также имеются два сравнительно уширенных диффузных максимума ~ 315 и ~ 340 нм, которые принадлежат Se^{3+} -дефектам. Во всём диапазоне видимой спектральной области присутствуют узкие и уширенные пики различных систем, связанных с переходами в TR^{3+} -ионах: Tb^{3+} (353, 380, 382 нм), Sm^{3+} (567, 605, 642 нм), Dy^{3+} (478, 484, 670, 759 нм).

Рис. 4. Спектры рентгенолюминесценции (300 K) образцов флюорита Сафьяновского месторождения: а — Ш1/16б; б — Ш1/16а; в — Ш4/17; г, г' — Ш3/17 (г — сходный, г' — предварительный отжиг в течение 1 часа при 950 °C)

Fig. 4. Spectra of X-ray excited luminescence (300 K) of fluorite samples from Safyanovskoe deposit: а — Ш1/16б; б — Ш1/16а; в — Ш4/17; г, г' — Ш3/17 (г — initial, г' — preparatory annealing during 1 hour at 950 °C)

В видимом диапазоне имеется также относительно интенсивный широкий пик с максимумом ~ 420 нм, принадлежащий Eu^{2+} .

Расшифровка спектров РЛ флюорита с различными типами зарядовой компенсации TR^{3+} в центрах свечения требует использования техники регистрации, позволяющей наблюдать тонкую структуру таких спектров [8]. Для этого нами был выбран диапазон 310—320 нм, в котором проявлена система, принадлежащая примесным ионам Gd^{3+} , с интенсивными пиками РЛ, обусловленными переходами в данных ионах — ${}^6\text{P}_{7/2} - {}^8\text{S}_{7/2}$ (${}^6\text{P}_{7/2}$ — основные уровни, ${}^8\text{S}_{7/2}$ — возбуждённые уровни). Данный участок со спектром Gd^{3+} находится вблизи спектрального максимума аппаратурной чувствительности, что дало возможность провести здесь регистрацию спектров РЛ флюорита при максимально возможном для используемой люминесцентной аппаратуры спектральном разрешении (спектральная щель ~ 0.15 нм).

У флюоритов всех без исключения проб в диапазоне 310—320 нм наблюдался тонкоструктурированный спектр Gd^{3+} (рис. 5), состоящий практически из одной и той же группы узких и интенсивных линий (пиков). Самые яркие из них — линии 310.6, 311.1, 311.7, 313.4, 314.4 нм. Две последние линии (313.4 и 314.4 нм), обнаруженные во всех образцах, уверенно относятся к спектру кислородсодержащего дефекта $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Согласно исследованиям [9], спектр данного центра, полученный при использовании искрового флуороскопа, представлен квартетом линий

311.5, 312.3, 313.55, 314.65 нм и характерен для искусственного флюорита, кристаллизующегося в окислительных условиях (без добавления графита), или для искусственных или природных флюоритов, прокалённых в открытом тигле при температуре 900—1000 °C. Имеющийся у нас в распоряжении эталонный образец природного флюорита Сафьяновского месторождения, прокалённый в течение 1 часа при 950 °C в открытой стеклянной пробирке, имеет аналогичный спектр, состоящий из субэквидистантных узких линий (311.4, 312.2, 313.4, 314.4 нм), кратно спадающих по интенсивности от длинноволновых к коротковолновым. Присутствие тригональных (кислородсодержащих) дефектов во флюорите Сафьяновского месторождения подтверждается данными ЭПР [3].

Три другие линии — 310.6, 311.1 и 311.7 нм, судя по результатам работы [2], полностью соответствуют спектральным регистраграммам РЛ диапазона 310—320 нм у природных флюоритов, спектры которых представляют собой суперпозицию спектров тетрагональных центров

Рис. 5. Линии переходов ${}^6\text{P}_{7/2} - {}^8\text{S}_{7/2}$ кубических (Gd^{3+}), тетрагональных ($\text{Gd}^{3+}-\text{F}_2^-$) и тригональных ($\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$) центров трехвалентных ионов гадолиния в спектрах рентгенолюминесценции (300 K) образцов флюорита: а — Ш1/16а; б — Ш4/17; в, в' — Ш3/16 (в — исходный, в' — предварительный отжиг в течение 1 часа при 950 °C); г — Ш1/16б

Fig. 5. Lines of transitions ${}^6\text{P}_{7/2} - {}^8\text{S}_{7/2}$ of cubic (Gd^{3+}), tetragonal ($\text{Gd}^{3+}-\text{F}_2^-$) and trigonal ($\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$) centers of trivalent gadolinium ions in the spectra of X-ray excited luminescence (300 K) of fluorite samples: а — Ш1/16а; б — Ш4/17; в, в' — Ш3/16 (в — initial, в' — preparatory annealing during 1 hour at 950 °C); г — Ш1/16б

$Gd^{3+}-F_i^-$ (310.6 и 311.1 нм), а также центров кубической симметрии — Gd^{3+} (311.4 и 311.7 нм). Наличие данных дефектов также подтверждено при помощи ЭПР [3].

Изучение спектров РЛ флюорита с нескольких точек пробоотбора продемонстрировало значительную вариацию соотношений интенсивностей центров свечения в спектрах, принадлежащих различным редкоземельным ионам. Заметное различие соотношения вкладов парциальных спектров оказалось и у центров Gd^{3+} с различной симметрией ближайшего окружения. К примеру, вариация отношения наиболее яркой линии кубических центров (311.7 нм) к интенсивности самой яркой линии мультиплета тригональных центров (314.4 нм) составила примерно 1.5–4.0.

Обсуждение результатов исследований

Проведённое исследование позволяет утверждать, что кристаллизация гидротермального флюорита Сафьяновского месторождения, в структуре которого обнаружено присутствие редкоземельных дефектов с кислородным типом компенсатора, происходила в среде, в которой, по-видимому, имелся свободный кислород. Это выглядит несколько необычным, так как в большом числе примеров условия кристаллизации природного гидротермального флюорита имеют отчётливо выраженный восстановительный характер. В подтверждение этого, по данным работы [8], долевого вклад кислородсодержащих спектров $TR^{3+}-O^{2-}$ в общий совокупный спектр люминесценции у флюоритов различных месторождений, как правило, незначителен.

Однако всё же имеются примеры, не получившие исчерпывающего объяснения, когда данные кислородные центры вносят ощутимый вклад в спектрах люминесценции низко- и среднетемпературных гидротермальных флюоритов. К числу таких редких исключений, например, относится флюорит Гарсунуйского месторождения (Восточное Забайкалье) [8]. По данным этой же работы, флюориты с такими особенностями содержали небольшие концентрации редких земель. Случай с Сафьяновским месторождением на этом фоне выглядит по-иному. Судя по невысокой интенсивности F_2^- -полосы, которая подавляется с ростом концентрации TR^{3+} -дефектов [4], содержания редкоземельных элементов во флюорите Сафьяновского месторождения ожидаемо должны быть высокими. Действительно, в нём установлено заметно повышенное содержание иттрия (109–124 г/т). Флюорит в целом характеризуется сильным разбросом сумм РЗЭ (от десятков до нескольких тысяч г/т) со значительным преобладанием лёгких лантаноидов, с выраженной положительной аномалией Eu. При этом интенсивные проявления кислородсодержащих центров удавалось обнаруживать во всех спектрах люминесценции, независимо от концентраций примесей во флюорите и интенсивности проявления центров люминесценции редкоземельных ионов.

В попытке объяснения полученных данных мы пришли к заключению о кристаллизации флюорита в условиях повышенного редокс-потенциала и участия в процессе рудообразования Сафьяновского месторождения (по крайней мере, в момент флюоритообразования) обогащённых кислородом гидротермальных растворов. Основная причина данного феномена, по-видимому, обусловлена специфичной формационной особенностью Сафьяновского месторождения и ему подобных колчеданных объектов — их формированием на аэробных, самых верхних горизонтах земной коры. В числе наиболее близких гипотез,

объясняющих происхождение дискуссионных уральских колчеданных месторождений, уместно упомянуть популярное представление об их генезисе, в котором взаимодействующие с продуктами вулканической деятельности источники рудоносных гидротермальных растворов тесно связаны с притоком приповерхностных вод [1]. В то же время нельзя исключить, что кристаллизация флюорита явилась результатом более поздней стадии минералообразования, эпигенетической по отношению к основному колчеданному этапу и обусловленной метаморфическими или иными процессами активизации региона (см., например, [11]).

Выводы

Проведённое исследование спектров рентгенолюминесценции флюорита из руд Сафьяновского месторождения позволяет сделать ряд следующих заключений.

1. Флюорит Сафьяновского месторождения обогащён примесями редкоземельных элементов, которые образуют в структуре минерала три основных типа примесных дефектов, различающихся по симметрии ближайшего окружения — кубические, тетрагональные и тригональные.

2. Присутствие в структуре флюорита тригональных (кислородсодержащих) дефектов является генетической меткой кристаллизации флюорита в условиях повышенного редокс-потенциала среды из гидротермальных растворов, имеющих тесную связь рудоносных гидротерм с гидросферными приповерхностными водами, содержащими кислород.

Авторы благодарят Т. Н. Бушеневу (рутинная пробоподготовка, регистрация и обработка спектров рентгенолюминесценции).

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИГ Коми НЦ УрО РАН (ГР № АААА-А17-117121270036-7), а также ИГГ УрО РАН (ГР № АААА-А18-118052590028-9).

Литература

1. Викентьев И. В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Научный мир, 2004. 344 с.
2. Глухов Ю. В. Спектр рентгенолюминесценции Gd^{3+} как индикатор механизмов гидротермальной кристаллизации флюорита в карбонатных отложениях Пай-Хоя и Таймыра // Сыктывкарский минералогический сборник № 27. Сыктывкар, 1998. С. 110–124. (Тр. Ин-та геологии Коми научного центра УрО Российской академии наук. Вып. 98).
3. Глухов Ю. В., Лютов В. П., Сорока Е. И., Притчин М. Е. Кислородные центры во флюорите Сафьяновского медно-колчеданного месторождения — метка генетической связи рудоносных гидротерм с поверхностными водами // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2018): Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018. С. 27–28.
4. Еришов Н. Н., Смолянский П. Л. Время жизни автолокализованного экситона — возможный типоморфный признак флюорита // Минералогический журнал. 1982. Т. 4. № 3. С. 72–74.
5. Контарь Е. С. Геолого-промышленные типы месторождений меди, цинка, свинца на Урале (геологические условия размещения, история формирования, перспективы). Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2013. 199 с.

6. Красильщикова О. А., Таращан А. Н., Платонов А. Н. Окраска и люминесценция природного флюорита. Киев: Наукова думка, 1986. 224 с.

7. Пишибрам К. Окраска и люминесценция минералов / Пер. с англ. А. М. Егорова; под ред. и с предисл. Г. Ф. Комовского. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 458 с.

8. Смолянский П. Л., Борзенков Ю. Т. Новые данные о кислородных TR^{3+}_{Ca} -центрах в природном флюорите (результаты рентгенолюминесцентных исследований) // ЗВМО. 1989. № 1. С. 101—109.

9. Степанов И. В., Феофилов П. П. О двух типах спектров люминесценции редких земель в искусственных кристаллах флюорита // ДАН СССР. 1956. Т. 108. № 4. С. 615—618.

10. Язева Р. Г., Молошаг В. П., Боцкарев В. В. Геология и рудные парагенезисы Сафьяновского месторождения в среднеуральском ретрошарьяже // Геол. рудн. месторожд. 1991. Т. 33. № 4. С. 47—58.

11. Vikentyev I. V., Belogub E. V., Novoselov K. A., Moloshag V. P. Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. Ore geology // Ore Geology Reviews. 2017. V. 85. P. 30—63.

References

1. Vikentev I. V. *Usloviya formirovaniya i metamorfizm kolchedannyh rud* (Formation Conditions and Metamorphism of Massive Sulfide Ores). Moscow: Nauchnyi Mir, 2004, 344 pp.

2. Glukhov Yu. V. *Spektr rentgenolyuminesentsii Gd^{3+} kak indikator mekhanizmov gidrotermal'noy kristallizatsii flyuorita v karbonatnyh otlozheniyah Pay-Hoya i Taymyra* (X-ray excited luminescence spectrum of Gd^{3+} as mechanism indicator of the hydrothermal crystallization of fluorite in carbonate sediments of Pay-Khoy and Taymyr). *Syktvykarskiy mineralogicheskiy sbornik № 27* [Syktvykar mineralogical collected volume № 27]. Proceedings of Institute of geology of Komi scientific centre of Ural division of Russian academy of sciences (Proc. of Inst. of geol. of Komi sc. cent. of Ural div. of Rus. acad. of sc.). 1998, Issue 98, pp. 110—124.

3. Glukhov Yu. V., Lutoev V. P., Soroka E. I., Pritchinn M. E. *Kislородnye centry vo flyuorite Saf'yanovskogo medno-kolchedannogo mestorozhdeniya — metka geneticheskoy svyazi rudonosnyh gidroterm s poverhnostnymi vodami* (Oxygenous centres in fluorite from massive sulfide ores of Safyanovskoe deposit — the note of genetic relation of ore-bearing hydroterms with surface waters). Modern problems of theoretical, experimental, and applied mineralogy (Yushkin Memorial

Seminar — 2018). Proceedings of mineralogical seminar with international participation. Syktvykar, IG Komi SC UB RAS Publ., 2018, pp. 27—28.

4. Ershov N. N., Smolyansky P. L. *Vremya zhizni avtolokalizovannogo eksitona — vozmozhnyy tipomorfnyy priznak flyuorita* (Lifetime of self-trapped exciton — probable typomorphic characteristic of fluorite). *Mineralogicheskiy zhurnal* (Mineralogical Journal (Ukraine)). Kiev, 1982, V. 4, No. 3, pp. 72—74.

5. Kontar E. S. *Geologo-promyshlennyye tipy mestorozhdeniy medi, tsinka, svintsa na Urale (geologicheskie usloviya razmeshcheniya, istoriya formirovaniya, perspektivy)* (Geological—industrial types of copper, zinc, lead deposits in the Urals (geological conditions of setting, history of formation, perspectives)). Ekaterinburg: UGGU Publ., 2013, 199 p.

6. Krasilshchikova, O. A., Tarashchan, A. N., Platonov, A. N. *Okraska i lyuminesentsiya prirodnogo flyuorita* (Color and luminescence of natural fluorite). Kiev: Naukova dumka, 1986, 224 p.

7. Pshibram K. *Okraska i lyuminesentsiya mineralov* (Color and luminescence of minerals). Translated from English by A. M. Egorov; under red. and with introd. G. F. Komovsky. Moscow, Publisher: Izd-vo inostr. lit, 1959, 458 p.

8. Smolyansky P. L., Borzenkov Yu. T. *Novye dannye o kislородnyh TR^{3+}_{Ca} -tsentrah v prirodnom flyuorite (rezul'taty rentgenolyuminesentsnyh issledovaniy)* (New data about oxygenous TR^{3+}_{Ca} -centres in natural fluorite (X-ray excited luminescence investigation results)). *Zapiski Vserossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva* (Proceedings of the Russian Mineralogical Society). 1989, No. 1, pp. 101—109.

9. Stepanov I. V., Feofilov P. P. *O dvuh tipah spektrov lyuminesentsii redkih zemel' v iskusstvennykh kristallakh flyuorita* (On two types of luminescence spectra of rare earths in artificial crystals of fluorite). *Doklady Akademii Nauk SSSR* (Proceedings of the USSR Academy of Sciences), 1956, V. 108, No. 4, pp. 615—618.

10. Yazeva R. G., Moloshag V. P., Bochkarev V. V. *Geologiya i rudnye paragenезисы Saf'yanovskogo mestorozhdeniya v sredneuralskom retroshar'yazhe* (Geology and Ore Mineral Assemblages of the Safyanovskoe Deposit in the Central Ural Back Thrust Sheet). *Geol. rudn. mestorozhd.* 1991, V. 33, No. 4, pp. 47—58.

11. Vikentyev I. V., Belogub E. V., Novoselov K. A., Moloshag V. P. Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. Ore geology. Ore Geology Reviews. 2017, V. 85, pp. 30—63.