

УДК 549.454.2 (477)

Д.К. Возняк¹, О.М. Пономаренко¹, А.І. Самчук¹,
С.М. Стрекозов², В.М. Бельський¹, О.О. Косоруков¹

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: dkvoznyak@ukr.net, belskyi_vm@ukr.net

² Приазовська КГРЕ, КП "Південьукргеологія"
85700, м. Волноваха, Донецька обл.,
Україна, вул. Центральна, 20
E-mail: ssss21161@gmail.com

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ПОКРОВО-КИРІЇВСЬКОГО РОДОВИЩА ПЛАВИКОВОГО ШПАТУ В ПРИАЗОВ'І (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

Наведено результати вивчення плавикового шпату, виявленого у відносно недавно пробуреній свердловині. Потужність його покладів на глибині 160—170 м дорівнює орієнтовно 5 і 2 м. За даними рентгенофазового аналізу, вміст флюориту у породі часто складає $\geq 65\%$, тобто порода відповідає металургійному сорту руди. Родовище належить до рідкісного типу метасоматичних утворень, що проявилися в карбонатних породах турнейського віку нижнього карбону внаслідок привнесення до них переважно одного елемента — флуору. Флюїдні потоки з флуором відповідають кінцевим продуктам дегазації магми, що брала участь у становленні, найімовірніше, порід Покрово-Киріївського масиву габро-сієнітової формації. Температура утворення флюориту за результатами дослідження декрепітації газиво-рідких (рідина ~ 90 — 95%) включень складає $\leq (120$ — $160)$ °С. Вміст REE у флюориті визначено методом *ICP-MS* за допомогою аналізатора *ELEMENT-2*. Хондритнормовані спектри REE флюориту Покрово-Киріївського родовища й апатиту Покрово-Киріївського сієнітового масиву характеризуються значною перевагою легких REE над важкими, а значення Eu-мінімуму подібні: Eu/Eu*, відповідно, дорівнює 0,6—0,8, та 0,9.

Ключові слова: Покрово-Киріївське флюоритове родовище, мінеральний склад, флюорит, кальцит, доломіт, хондритнормовані спектри REE.

Вступ. Плавиковий шпат в Україні належить до такого виду мінеральної сировини, родовища якого на даний час не розробляються і недостатньо вивчені, але в перспективі можуть стати важливими для економіки держави, оскільки флюорит є необхідною сировиною для різних галузей промисловості. Він потрібен заводам для виробництва феросплавів й зварних флюсів, металургійним комбінатам, заводам важкого машинобудування, суднобудівним та алюмінієвим підприємствам. Україна, за експертними оцінками зарубіжних фахівців, ви-

користувала недавно менше 60 тис. т флюориту (у 1992 р. 122 тис. т) [14].

Для забезпечення промисловості країни власним флюоритом "Загальнодержавна програма розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року" серед інших заходів передбачає оцінку запасів плавикового шпату Покрово-Киріївського родовища. Державним балансом запасів корисних копалин враховані два родовища плавикового шпату — Бахтинське в Придністров'ї й Покрово-Киріївське у Східному Приазов'ї. Запаси першого родовища, затверджені ДКЗ України, складають (тис. т) за категорією C_1 — 4257,5 руди (CaF_2 — 589,7), C_2 — 13710,3 (CaF_2 — 1920,8). Виявлені перспективні ресурси руди категорії P_1 склада-

© Д.К. ВОЗНЯК, О.М. ПОНОМАРЕНКО,
А.І. САМЧУК, С.М. СТРЕКОЗОВ,
В.М. БЕЛЬСЬКИЙ, О.О. КОСОРУКОВ, 2017

ють 10,8 млн т. Запаси другого родовища, затверджені ДКЗ СРСР, дорівнюють за категорією C_1 — 1927 (CaF_2 — 1231), C_2 — 300 (CaF_2 — 167). Обидва родовища мають певні переваги й недоліки. Бахтинське має значні запаси руди, але з низьким вмістом у ній флюориту (~14 %); Покрово-Кириївське характеризується високим вмістом (~60 %) плавикового шпату у руді: деякі руди можна використовувати в металургії без збагачення [14], але невеликими запасами (щоправда, вони можуть бути збільшені), й досить складними гірничо-технічними умовами розробки родовища.

Порівняно недавно за результатами двох свердловин виявлено нові поклади флюоритової руди в районі Покрово-Кириївського родовища. Керновий матеріал однієї з них (св. 904) став об'єктом цього дослідження.

Загальні відомості про родовище. Покрово-Кириївське флюоритове родовище знаходиться поблизу с. Кумачове (стара назва — Покрово-Киреево) Старобешівського району Донецької області. Територія, на якій воно розташоване, належить до Приазовського мегаблоку Українського щита. Вона має складну грабено-горстову будову [14, 15] і приурочена до перетину субширотного Південно-Донбаського й субмеридіонального Єланчик-Ровеньківського глибинних розломів. Родовище складене породами трьох геолого-структурних ярусів. Нижній ярус представлений докембрійськими кристалічними утвореннями, середній — осадововулканогенними девонськими та нижньокарбонівими породами, верхній — осадовими мезо-кайнозойськими відкладами. Рудні тіла, що пов'язані переважно з вапняками турнейського ярусу, залягають на глибині 90—192 м. Вони перекриті осадовими мезо-кайнозойськими породами верхнього ярусу — глинами з домішкою вулканогенної речовини, конгломератами, вапняками, глауконітовими пісковиками, пісками тощо.

Родовище представлено двома типами руд [14]: корінними (основний поклад, 95 % запасів) й делювіально-пролювіальними. Остання — це пухка порода, збагачена уламками флюориту, що утворює шапку потужністю до 20 м і залягає в нижній частині туфогенних глин верхньоюрського-нижньокрейдового віку. Корінні руди діляться на два підтипи: 1) карбонат-флюоритовий, що утворився внаслідок заміщення флюоритом карбонатних порід; верхня частина головного рудного покладу, вміст

CaF_2 до 95 %, в середньому 65 %; 2) карбонат-польовошпат-флюоритовий, що сформувався в результаті флюоритизації ортофірів, кератофірів та інших магматичних порід. Він знаходиться в нижній частині головного покладу, середній вміст CaF_2 — 45 %.

Мета досліджень: доповнити інформацію про Покрово-Кириївське родовище результатами вивчення покладу плавикового шпату, виявленого св. 904.

Методи дослідження. Склад породи визначено рентгенофазовим аналізом (РФА) за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М. Використано дві методики кількісного фазового аналізу з внутрішнім стандартом [19] та за допомогою програмних пакетів *ICSD* та *PowderCell*. Як внутрішній стандарт застосовано ZnO . Уламки породи керна масою 15—20 г розтирали, після чого необхідну для аналізу кількість речовини наносили на кювету.

Вміст лантанодів у флюориті визначено методом *ICP-MS* за допомогою аналізатора *ELEMENT-2* у Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України [5]. Напівкількісне визначення REE та інших рідкісних елементів у породі виконано у Спектральній лабораторії ІГМР.

Температуру утворення флюориту оцінювали за значеннями температур декрепітації включень у мінералі за допомогою вакуумного декрепітографа ВД-4 (геологічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка).

Результати вивчення. Текстура породи досліджуваного керна масивна. Флюоритова руда представлена щільною масою дрібнозернистого (≤ 1 мм) прозорого і напівпрозорого флюориту світло-фіолетового кольору, рідше зеленкуватого. Візуально флюоритова руда відрізняється від вмісної породи (вапняку) більш темним, іноді майже чорним забарвленням. Св. 904 на контакті блоків вапняку, що розміщувалися, дала змогу зафіксувати зону брекчії потужністю ~4 см (рис. 1). У ній серед уламків карбонату трапляються уламки прозорого різновиду флюориту фіолетового кольору розміром до ~1 см. Вони вказують на існування в покладах руди й більш крупнозернистого різновиду мінералу.

Основний мінеральний склад порід достатньо простий (табл. 1). Виявлено два інтервали багатой флюоритової руди потужністю орієнтовно 5 і 2 м, що містять домішки переважно

Таблиця 1. Вміст основних мінеральних фаз (мас. %) та REE (ppm) у породі керна св. 904 (160,9—176,0 м) Покрово-Киріївського родовища
 Table 1. Content of main mineral phases (wt. %) and REE (ppm) in rock core borehole 904 (160.9—176.0 m) of Pokrovo-Kyryiv deposit

Номер зразка	Глибина, м	CaF ₂	CaCO ₃	Кварц	Санідин	Примітки
Па 34/10 темний	160,9	95 (88)	5 (9)	Сл. (3)	0 (0)	Багата флюоритова руда; La — 30; Y — 6
Па 34/10 світлий	160,9	— (73)	— (20)	— (4)	— (3)	Багата флюоритова руда
Па 35/10	161,3	95 (96)	5 (3)	Сл. (1)	0 (0)	" " "
Па 36/10	162,1	90 (95)	10 (4)	0 (1)	0 (0)	Багата флюоритова руда; Се — 100; La — 80; Y — 5
Па 37/10	163,8	90 (78)	10 (16)	0 (6)	0 (0)	Багата флюоритова руда
Па 38/10	165,1	>65 (51)	<5 (2)	20 (43)	10 (4)	Багата флюоритова руда; Се — 100; La — 100; Y — 6
Па 39/10	165,8	80 (48)	10 (29)	10 (23)	0 (0)	Багата флюоритова руда; La — 20; Y — 5; Ba > 1 %
Па 40/10	166,1	0 (0)	100 (98)	0 (2)	0 (0)	Вапняк; La — 30; Y — 4; Ba > 1 %
Па 41/10	166,3	0 (0)	15 (11)	10 (13)	65 (76)	Кварц-кальцит-калішпатовая порода; Се — 100; La — 60; Y — 20
Па 42/10	167,6	0 (0)	15 (17)	0 (0)	85 (83)	Кальцит-калішпатовая порода; Се — 300; La — 200; Y — 10
Па 43/10	167,9	65 (—)	20 (—)	0 (—)	15 (—)	Багата флюоритова руда; Се — 200; La — 500; Y — 30
Па 44/10	168,5	55 (60)	15 (13)	0 (0)	30 (27)	Багата флюоритова руда
Па 45/10	169,5	>85 (67)	10 (16)	<5 (0)	Сл. (17)	Багата флюоритова руда; Ba до 1 %
Па 46/10	169,6	0 (—)	40 (—)	20 (—)	0 (—)	Каолініт-монтморилоніт-кварц-кальцитова порода; Се — <100; La — 30; Y — 10
Па 47/10	170,4	0 (—)	10—15 (—)	30 (—)	0 (—)	Кальцит-кварц-монтморилоніт-каолінітова порода; Се — 2000; La — 1000; Y — 20
Па 48a/10	171,2	0 (—)	<90 (—) Доломіт <5	<5 (—)	0 (—)	Вапняк; Се — 500; Се — 300; Y — 30
Па 48b/10	171,2	0 (—)	10 (—)	30 (—)	0 (—)	Кальцит-каолініт-плагіоклаз-кварц-монтморилонітова порода; Се — 100; La — 40; Y — 8
Па 49/10	173,0	0 (—)	100 (—)	0 (—)	0 (—)	Вапняк; Се — 100; La — 40; Y — 20
Па 50/10	173,5	<5 (—)	40 (—)	20 (—)	20 (—)	Монтморилоніт-кварц-калішпат-карбонатна порода; Се — 350; La — 300; Y — 50
Па 51/10	176,0	0 (0)	90 (96) Доломіт <5 (0)	<5 (4)	<5 (0)	Вапняк; Се — 200; La — 80; Y — 10

Примітка. Вміст мінеральних фаз у породі, що подані без дужок, отримано методом [19]. Числа в дужках відповідають концентрації мінеральних фаз у породі, що визначені з допомогою програмних пакетів ICSD та PowderCell. Прочерк — РФА не виконували, Сл. — сліди. Аналізи виконали О.О. Косоруков і А.В. Степаненко.

Note. The content of mineral phases in rock, submitted without parentheses, was obtained by [19]. The numbers in parentheses correspond to concentrations of mineral phases in rock that are determined by using software packages ICSD and PowderCell. Dash — RFA was not carried out, Сл. — tracks. Analyses were performed by O.O. Kosorukov and A.V. Stepanenko.

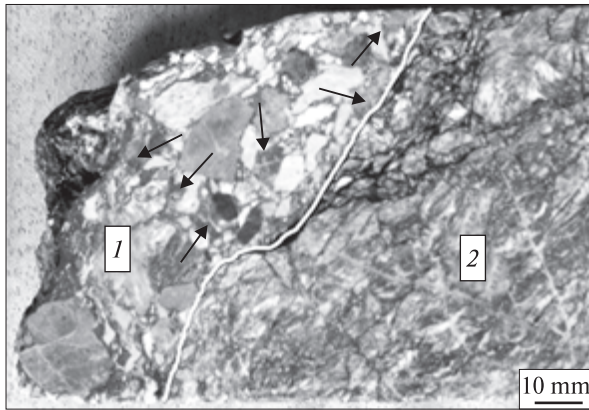


Рис. 1. Вигляд розрізаного навпіл керна із тектонічною брекчією (1). Представлена вона уламками переважно вапняку різного кольору й рідкісними виділеннями прозорого фіолетового флюориту (позначено стрілками). Контакт брекчії й вапняку (2) виділено суцільною білою лінією. Покрово-Кириївське родовище плавикувального шпату, св. 904, зр. Па 50/10, гл. 173,5 м

Fig. 1. Appearance of cuted in half core sample of fault breccia (1). It is represented mainly different colors limestone fragments and rare secretions transparent purple fluorite (arrow). White line separated breccia (1) and limestone (2). Pokrovo-Kyryivvo fluorspar deposit, borehole 904, sample Па 50/10, depth 173.5 m

карбонату (кальциту, доломіту). Крім зазначених у табл. 1 фаз у породі виявлені, %: монтморилоніт — Па 46/10 — 20, Па 47/10 — 30, Па 48б/10 — 35, Па 50/10 — 10; каолінит — Па 46/10 — <10, Па 47/10 — 10, Па 48а/10 — 10, Па 48б/10 — 10; плагіоклаз — Па 46/10 — <5, Па 47/10 — 10, Па 48 б/10 — 15; слюда — Па 41/10 — 10, Па 50/10 — <5; гематит — Па 47/10 — <5, Па 50/10 — <5.

Верхній поклад (Па 34/10 (160,9 м) — Па 39/10 (165,8 м)) за мінеральним складом відповідає багатій карбонат-флюоритовій руді. Глибше розташований шар флюоритової руди (Па 43/10 (167,9 м) — Па 45/10 (169,5 м)), що містить до 30 % санідину, подібний до карбонат-польовошпат-флюоритового підтипу корінних флюоритових руд.

Концентрація REE (переважно Се, La) у флюоритовій руді, за результатами спектрального аналізу, складає від 0,00п до 0,1 мас. %. Розподіл REE (табл. 2) та хондритнормовані спектри REE (рис. 2) у флюориті Покрово-Кириївського родовища й апатиту Покрово-Кириївського сієнітового масиву габро-сієнітової формації (ГСФ), дає можливість оцінити вірогідне джерело надходження фтору у процесі формування флюоритового родовища.

У флюориті рідко трапляються дрібні (~5 мкм) газово-рідкі включення, що характеризуються значним наповненням — близько 90—95 % рідини. Оскільки через дрібний розмір включень не вдалося зафіксувати момент їх гомогенізації, то температуру утворення флюориту оцінили за температурою декрепітації включень. У флюориті зразків Па 36/10, Па 39/10, Па 44/10 (5 аналізів) виявлено два піки декрепітації: 120 і 160 °С.

Обговорення результатів. Джерелом флюору в процесі формування земної кори вважають породи мантії. Індикаторами процесів тектономагматичної активізації (ТМА) регіонів є флюоритові родовища, а необхідними складовими їх формування — глибинні розломи [1, 13, 15, 17, 18]. Вони завжди утворюються в континентальну стадію розвитку земної кори. Вважають, що флюоритові родовища пов'язані з лужно-основним магматизмом.

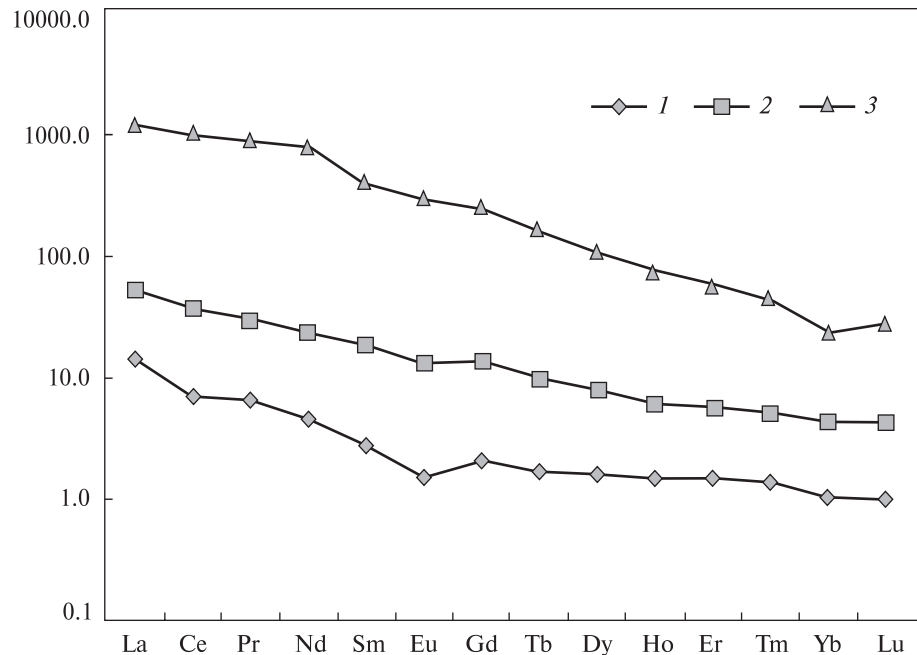
Флюїдні потоки з високим вмістом F, що потрапляють у середовище формування плавикувального шпату, відповідають кінцевим продуктам дегазації магматичного розплаву [2]. Відомо, що продукти дегазації магми у процесі зниження *PT*-параметрів змінюють хімічний склад від важко- до легкорозчинних таким чином: $CO_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2O \rightarrow P_2O_5 \rightarrow HF \rightarrow Li_2O \rightarrow V_2O_3$ [9, 10]. Тому стає зрозумілим, чому флюоритові родовища переважно належать до найбільш молодих ендегенних утворень регіонів [18].

Таблиця 2. Реєстр зразків: флюориту Покрово-Кириївського родовища (1, 2), апатиту Покрово-Кириївського масиву (3)
Table 2. Register of samples: fluorite of Pokrovo-Kyryivvo deposit (1, 2), apatite of Pokrovo-Kyryivvo array (3)

Номер		Місце знаходження	Мінерал	Колекція
з/п	зразка			
1	Па 36/10	Покрово-Кириївське флюоритове родовище, св. 904, гл. 162,1 м	Світло-фіолетовий флюорит	Возняк Д.К.
2	Па 44/10	Те саме, св. 904, гл. 168,5 м	Те саме	Возняк Д.К.
3	153/323	Покрово-Кириївський сієнітовий масив	Апатит	[5]

Рис. 2. Хондритнормований розподіл рідкісноземельних елементів у флюориті Покрово-Киріївського родовища (1, 2), апатиті Покрово-Киріївського масиву (3). Номери спектрів відповідають номерам зразків, вказаним у табл. 2

Fig. 2. Chondrite-normalized REE patterns in the fluorite of Pokrovo-Kyryivno deposit (1, 2), apatite of Pokrovo-Kyryivno array (3). Sequence number of spectra are as in the Table 2



За флюїдними включеннями у мінералах можна безпосередньо оцінити вміст фтору в магматичних розплавах. Отримано численні дані про концентрацію фтору в склі магматичних включень у мінералах із інтрузивних порід, що розрізняються за хімічним складом і геодинамічними умовами формування [12]. В ультраосновних й основних розплавах (SiO_2 — 40—52 %) середній вміст (мас. %) фтору у склі включень більш-менш постійний і становить $\sim 0,1$. Лише в базальтах внутрішніх континентальних рифтів визначено суттєву високу концентрацію ($\sim 0,4$ %). У породах за різних геодинамічних умов формування розплави включень середнього складу (SiO_2 — 50—63 %) мають середній вміст фтору — $\sim 0,4$ %, але в породах із внутрішніх континентальних рифтів він сягає $\sim 1,6$ %. Вміст фтору в розплавах кислого складу ($\text{SiO}_2 > 63$ %) коливається в діапазоні від $\sim 0,1$ до $0,8$ мас. %. У первинних включеннях скла природного загартування у кристалах циркону Азовського Zr-REE родовища, генетично пов'язаного з гіперсольвусними сієнітами ГСФ, концентрація фтору — $0,0$ — $2,4$ % [3].

Таким чином, концентрація фтору в будь-якому магматичному силікатному розплаві може бути достатньою для утворення родовищ плавикового шпату за сприятливих умов — належного об'єму магми та шляхів надходження кінцевих продуктів її дегазації (тобто флюїду, збагаченого фтором) до місць мінерального

осадження його у формі флюориту. Так, втрата магмою об'ємом 1 км^3 $0,1$ — $0,2$ % своєї маси, що належатиме фтору, може утворити маси плавикового шпату, достатні для формування великих (5—10 млн т) і надвеликих (> 10 млн т) родовищ.

Вміст органічної речовини у вапняках досягає 5 % [4]. Вона є також обов'язковою складовою флюоритової руди. У вапняках виявлено сім амінокислот, а у флюоритовій руді — три. Ця різниця зумовлена руйнуванням багатьох амінокислот у процесі метасоматичного формування руди й вказує на його відносно високу температуру. За газово-рідкими включеннями визначено температуру утворення флюориту — 235 — 122 °C.

Результати декрепітації включень у флюориті, відібраних зі зразків ядра Покрово-Киріївського родовища, вказують, що отримані значення (120 і 160 °C) не набагато вищі від температури водних розчинів, які брали участь у формуванні мінералу (через велике наповнення включень водним розчином).

Покрово-Киріївське родовище флюориту належить до порівняно рідкісного типу метасоматичних утворень, що проявилися в карбонатних породах у результаті привнесення до них переважно одного елемента — фтору. Його формування пов'язане з палеозойською ТМА Приазов'я: найімовірніше, зі становленням порід Покрово-Киріївського сієнітового масиву, вік якого визначено як девонський

Таблиця 3. Вміст REE (ppm) у флюориті Покрово-Київського родовища (1, 2), апатиті Покрово-Київського масиву (3)

Table 3. Content of REE (ppm) in fluorite Pokrovo-Kyryiwo deposit (1, 2), apatite Pokrovo-Kyryiwo array (3)

Номер зразка	1	2	3
La	5,079	19,26	431,5
Ce	6,56	35,807	980,5
Pr	0,874	4,101	122,3
Nd	3,224	16,555	555,4
Sm	0,623	4,283	93,6
Eu	0,127	1,107	25,0
Gd	0,621	4,181	76,5
Tb	0,096	0,566	9,29
Dy	0,599	2,947	41,77
Ho	0,121	0,512	6,37
Er	0,362	1,41	14,30
Tm	0,048	0,181	1,58
Yb	0,246	1,063	5,73
Lu	0,037	0,161	1,03
Σ REE	18,617	92,134	2364,87
Eu/Eu*	0,62	0,80	0,90
Ce/Ce*	0,73	0,94	1,00
(La/Yb) _N	13,952	12,244	50,89

Примітка. Номери зразків відповідають вказаним у табл. 2.

Note. Non samples marked in the Table 2.

(300—410 млн рр.) [11]. Такі умови формування флюоритових родовищ передбачаються й в інших місцях регіону [8]. Зазначимо, що територія Східного Приазов'я має багате рудне навантаження, сформоване у фанерозої [16]. Час утворення родовища є молодшим за турнейський вік нижнього карбону (359—345 млн рр.) — час осадження вапняків. Під час узгодження віку формування порід Покрово-Київського сієнітового масиву й родовища флюориту треба брати до уваги, що привнесений у середовище кристалізації флюор належить до кінцевих продуктів дегазації магми.

Вміст REE (табл. 3) в апатиті Покрово-Київського масиву [5] відносно флюориту Покрово-Київського родовища більший на два порядки, а хондритнормований розподіл рідкісноземельних елементів (рис. 2) у мінералах подібний (спектри 1—3, рис. 2): характеризується малими значеннями негативних Eu-аномалій ($Eu/Eu^* = 0,6—0,8$ у флюориті та $0,9$ в апатиті). Проте співвідношення вмісту легких і важких REE у них різне: флюорит — $(La/Yb)_N = 12,24—13,95$; апатит — $(La/Yb)_N = 50,89$.

Близькі значення європієвої аномалії свідчать, що обидва мінерали мають спільне магматичне джерело, а різниця у масовій кількості легких REE відносно важких, імовірно, визначена їхнім вмістом REE у сієнітовій магмі Покрово-Київського масиву й у водному розчині, що брав участь у кристалізації флюориту родовища, а також *PT*-умовами кристалізації апатиту й флюориту.

Розподіл REE у флюориті Покрово-Київського родовища та у апатиті Покрово-Київського масиву узгоджується з механізмом кристалізаційної диференціації формування масивів ГСФ [6]. Магматична діяльність у Приазовському мегаблоці в девоні є результатом диференціації сублужних і лужних базальтових розплавів, що вкорінювалися під час закладання Дніпровсько-Донецької западини [7].

Висновки. Св. 904 підсікла два підтипи корінних флюоритових руд, нині відомих у межах Покрово-Київського родовища: карбонат-флюоритовий (верхній поклад) і карбонат-польовошпат-флюоритовий (нижній). Утворення флюориту тут варто пов'язувати зі збагаченнями фтором кінцевими продуктами дегазації магми, що сформувала Покрово-Київський сієнітовий масив. Цей висновок ґрунтується на: а) близькому віці формування обох геологічних об'єктів; б) подібності хондритнормованих спектрів REE флюориту Покрово-Київського родовища й апатиту Покрово-Київського сієнітового масиву: значне переважання легких REE над важкими, подібні значення Eu-аномалій ($Eu/Eu^* = 0,6—0,8$ у флюориті та $0,9$ — в апатиті); в) близькому розташуванню об'єктів.

Вивчення нового покладу плавикового шпату показує, що запаси металургійного флюориту в районі Покрово-Київського родовища можуть бути збільшені. Проведення в регіоні пошукових і пошуково-оцінювальних робіт на флюорит актуалізує й та обставина, що металургійні сорти плавикового шпату є дефіцитною сировиною.

Автори вдячні А.В. Степаненку за визначення мінерального складу порід методом рентгенофазового аналізу, М.М. Тарану за визначення вмісту REE та інших рідкісних елементів у породі керна спектральним методом, І. Кончаківському — за дані про температуру декрепітації флюїдних включень у флюориті; автори висловлюють подяку С.Г. Кривдіку й рецензентам роботи за корисні поради та зауваження.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бауман Л., Леедер О., Вебер В. Роль глубинных разломов в формировании постмагматической минерализации и их значение для поисков и разведки флюорит-баритовых и других месторождений (на примере Средней Европы) / ВИЭМС. — М., 1975. — 16 с.
2. Возняк Д.К., Пономаренко О.М., Самчук А.І., Стрекозов С.М. Нові дані про Покрово-Киріївське родовище плавикового шпату в Приазов'ї // "Геохронологія та рудоносність докембрію та фанерозою" (до 110-річчя від дня народж. акад. АН УРСР М.П. Семененка), (Київ, 17—18 листоп., 2015 р.): 36. тез наук. конф. / ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України. — К., 2015. — С. 82—83.
3. Возняк Д.К., Соболев В.Б., Кульчицька Г.О., Бельський В.М., Галабурда Ю.А. Вміст цирконію і рідкісних земель у природно і експериментально загартованих стеклах первинних магматичних включень у цирконі Азовського Zr-REE родовища (Приазовський мегаблок Українського щита) // Доп. НАН України. — 2012. — № 3. — С. 110—117.
4. Дроздова Т.В., Якубович К.И., Константинов Е.Ф. Об органическом веществе из флюоритовых руд Покрово-Киреевского месторождения в Приазовье // Геохимия. — 1964. — № 6. — С. 573—576.
5. Дубина О.В., Кривдік С.Г., Самчук А.І., Красюк О.П., Амашукелі Ю.А. Закономірності розподілу REE, Y і Sr в апатитах ендегенних родовищ Українського щита (за даними ІСП-MS) // Мінерал. журн. — 2012. — 34, № 2. — С. 80—99.
6. Дубина О.В., Кривдік С.Г. Геохімія рідкіснометалевих сієнітів Українського щита // Мінерал. журн. — 2013. — 35, № 3. — С. 61—72.
7. Дубина О.В., Кривдік С.Г. Геохімічні та петрологічні особливості лужних гранітоїдів Українського щита // Геол. журн. — 2014. — № 3. — С. 83—94.
8. Зарицкий А.И., Стрёмовский А.М. О новых проявлениях плавикового шпата в Приазовье // Флюорит (ресурсы, закономерности образования и размещения) / Ред. В.П. Петров. — М.: Наука, 1976. — С. 212—216.
9. Кадик А.А., Луканин О.А. Поведение воды и углекислоты в магматических процессах, определяемое их растворимостью // Геохимия. — 1973. — № 2. — С. 163—180.
10. Косухин О.Н., Бакуменко И.Т., Чушин В.П. Магматический этап формирования гранитных пегматитов. — Новосибирск: Наука СО, 1984. — 137 с.
11. Кривдік С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1990. — 408 с.
12. Наумов В.Б., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Дорофеева В.А. Концентрация летучих (H₂O, Cl, F, S, CO₂) в магматических расплавах различных геодинамических обстановок // Геохимия. — 2000. — № 5. — С. 555—564.
13. Панов Б.С., Леедер О. Флюоритовая минерализация Донецкого бассейна и южной части ГДР // Региональная и генетическая минералогия: Республ. межвед. сб. — 1978. — Вып. 2. — С. 26—37.
14. Чумак Д.М. Флюорит // Металічні і неметалічні корисні копалини України. Т. II. Неметалічні корисні копалини. — Київ-Львів: Центр Європи, 2006. — С. 238—250.
15. Шаталов Н.Н. Покрово-Киреевский рудоносный структурный узел зоны сочленения Донбасса с Приазовским мегаблоком Украинского щита // Мінеральні ресурси України. — 2016. — № 2. — С. 22—28.
16. Шеремет Е.М. Фанерозойская рудоносность Восточного Приазовья // "Геохронологія та рудоносність докембрію та фанерозою" (до 110-річчя від дня народж. акад. АН УРСР М.П. Семененка), (Київ, 17—18 листоп., 2015 р.): 36. тез наук. конф. / ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України. — К., 2015. — С. 124—125.
17. Щеглов А.Д. Флюоритовые месторождения — индикаторы процессов тектоно-магматической активизации // ДАН СССР. — 1969. — 188, № 2. — С. 421—423.
18. Щеглов А.Д. Закономерности размещения и образования флюоритовых месторождений в областях тектоно-магматической активизации // Флюорит (ресурсы, закономерности образования и размещения) / Ред. В.П. Петров. — М.: Наука, 1976. — С. 40—54.
19. Šrodon J., Dritz V.F., McCarty P.K., Hsieh J.C.C., Eberl D.D. Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparatins // Clays and Clay Miner. — 2001. — 49, No 46. — P. 514—528.

Надійшла 17.10.2016

REFERENCES

1. Bauman, L., Leeder, O. and Veber, V.M. (1975), *Role glubinyh razlomov v formirovanii postmagmaticheskoy mineralizatsii i ih znachenie dlia poiskov i razvedki flyuorit-baritovyh i drugih mestorozhdeniy (na primere Sredney Evropy)*, VIEMS, Moscow, RU, 16 p.
2. Voznyak, D.K., Ponomarenko, O.M., Samchuk, A.I. and Strekozov, S.M. (2015), *Zb. tez nauk. mizhnar. konf., Kyiv, 17-18 lystop. 2015*, IGMOF of the NAS of Ukraine, Komprint, Kyiv, UA, pp. 82-83.
3. Voznyak, D.K., Sobolev, V.B., Kulchytska, H.O., Belsky, V.M. and Galaburda, Yu.A. (2012), *Dop. NAN Ukrainy*, No 2, Kyiv, UA, pp. 110-117.
4. Drozdova, T.V., Yakubovych, K.I. and Konstantinov, Ye.F. (1964), *Geokhimiya*, No 6, Moscow, RU, pp. 573-576.
5. Dubyna, O.V., Kryvdik, S.G., Samchuk, A.I., Krasnyuk, O.P. and Amashukeli, Yu.A. (2012), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 34, No 2, Kyiv, UA, pp. 212-216.

6. Dubyna, O.V. and Kryvdik, S.G. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 35, No 3, Kyiv, UA, pp. 61-72.
7. Dubyna, O.V. and Kryvdik, S.G. (2014), *Geol. Journ.*, No 3 (348), Kyiv, UA, pp. 83-94.
8. Zarytskyi, A.I. and Stremovskiy, A.M. (1976), *Flyuorit (resursy, zakonovernosti obrazovaniya i rozmeshcheniya)*, in Petrov, V.P. (ed.), Nauka, Moscow, RU, pp. 212-216.
9. Kadyk, A.A. and Lukanin, O.A. (1973), *Geokhimiya*, No 2, Moscow, RU, pp. 163-180.
10. Kosukhin, O.N., Bakumenko, I.T. and Chupin, V.P. (1984), *Magmaticheskiy etap formirovaniya granitnyh pegmatitov*, Nauka, SO, Novosibirsk, RU, 137 p.
11. Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1990), *Petrologiya shchelochnyh porod Ukrainskogo shchita*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 408 p.
12. Naumov, V.B., Kovalenko, V.I., Yarmolyuk, V.V. and Dorofeyeva, V.A. (2000), *Geokhimiya*, No 5, Moscow, RU, pp. 555-564.
13. Panov, B.S. and Leeder, O. (1978), *Regionalnaya i geneticheskaya mineralogiya, Respubl. mezhvedomstv. sb.*, No 2, pp. 26-37.
14. Chumak, D.M. (2006), *Metalichni i nemetalichni korysni kopalyny Ukrainy*, in 2 t., *Nemetalichni korysni kopalyny*, in Shcherbak, M.P. and Goshovskiy, S.V. (eds), Tsentr Evropy, Vol. II, Kyiv-L'viv, UA, pp. 238-250.
15. Shatalov, N.N. (2016), *Mineralni resursy Ukrainy*, No 2, Kyiv, UA, pp. 22-28.
16. Sheremet, Ye.M. (2015), *Zb. tez nauk. mizhnar. konf., Kyiv, 17-18 lystop. 2015*, IGMOF of the NAS of Ukraine, Komprint, Kyiv, UA, pp. 124-125.
17. Shcheglov, A.D. (1969), *DAN SSSR*, Vol. 188, No 2, RU, pp. 421-423.
18. Shcheglov, A.D. (1976), *Flyuorit (resursy, zakonovernosti obrazovaniya i rozmeshcheniya)*, in Petrov, V.P. (ed.), Nauka, Moscow, RU, pp. 40-54.
19. Šrodon, J., Dritz, V.F., McCarty, P.K., Hsies, J.C.C. and Eberl, D.D. (2001), *Clays and Clay Miner.*, Vol. 49, No 46, pp. 514-528.

Received 17.10.2016

Д.К. Возняк ¹, А.Н. Пономаренко ¹, А.И. Самчук ¹,
С.Н. Стрекозов ², В.Н. Бельский ¹, А.А. Косоруков ¹

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: dkvoznyak@ukr.net, belskiy_vm@ukr.net

² Приазовская КГРЭ, КП "Південукргеологія"
85700, г. Волноваха, Донецкая обл.,
Украина, ул. Центральная, 20
E-mail: ssss21161@gmail.com

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОКРОВО-КИРЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЛАВИКОВОГО ШПАТА В ПРИАЗОВЬЕ (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

Приведены результаты изучения плавикового шпата, выявленного в недавно пробуренной скважине. Мощность его залежей на глубине 160—170 м составляет примерно 5 и 2 м. По данным рентгенофазового анализа, содержание флюорита в породе обычно $\geq 65\%$, т. е. порода соответствует металлургическому сорту руды. Месторождение принадлежит к относительно редкому типу метасоматических образований, проявившихся в карбонатных породах турнейского возраста нижнего карбона в результате привноса в среду минералообразования преимущественно одного элемента — флуора. Флюидные потоки с флуором отвечают конечным продуктам дегазации магмы, принимающей участие в формировании, вероятнее всего, пород Покрово-Киреевского массива габбро-сиенитовой формации. Температура образования флюорита, по результатам декрепитации газовой-жидкой (жидкости ~90—95 %) включений составляет ≤ 120 —160 °С. Содержание REE во флюорите определено методом ICP-MS с помощью анализатора ELEMENT-2. Хондритнормированные спектры REE флюорита Покрово-Киреевского месторождения и апатита Покрово-Киреевского массива характеризуются значительным перевесом легких REE над тяжелыми, а значения Eu-минимума подобны: Eu/Eu*, соответственно, равны 0,6—0,8 и 0,9.

Ключевые слова: Покрово-Киреевское флюоритовое месторождение, минеральный состав, флюорит, кальцит, доломит, хондритнормированные спектры REE.

*D.K. Voznyak*¹, *O.M. Ponomarenko*¹, *A.I. Samchuk*¹,
*S.M. Strekozov*², *V.M. Belskyi*¹, *O.O. Kosorukov*¹

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine

34, Acad. Palladin Av., Kyiv-142, Ukraine, 03680

E-mail: dkvoznyak@ukr.net, belskyi_vm@ukr.net

² Priazov KGREKP "Pivdenukrgeology"

20, Central Str., Volnovaha, Donetsk region, Ukraine, 85700

E-mail: ssss21161@gmail.com

FORMATION PECULIARITIES OF POKROVO-KYRIYIVO FLUORSPAR DEPOSIT IN AZOV REGION (THE UKRAINIAN SHIELD)

The results of the study of fluor spar, found in the recently drilled borehole, are presented. Thickness of fluorite-bearing beds is approximately 5 and 2 m at the depths of 160–170 m. According to X-ray analysis the fluorite content in the rock is mainly $\geq 65\%$ that corresponds to metallurgical ore grade. The deposit belongs to a rare type of metasomatic formations that appeared in the carbonate rocks of Tournaisian age (C_1), owing to introduction into mineral formation medium of mainly one element — fluorine. Fluid flows with fluorine belong to the end products of magma degassing that participated in the development of Pokrovo-Kyryiyivo gabbro-syenite massif. The temperature of fluorite formation as a result of decrepitation of gas-liquid inclusions (liquid $\sim 90\text{--}95\%$) is $\leq 120\text{--}160^\circ\text{C}$. The contents of REE in fluorite were determined by ICP-MS analyzer using ELEMENT-2. Chondrite-normalized REE patterns in fluorite and apatite Pokrovo-Kyryiyivo deposit and massif are close to each other $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.6\text{--}0.8$ and 0.9 .

Keywords: Pokrovo-Kyryiyivo deposit, mineral composition, fluorite, calcite, dolomite, chondrite-normalized REE patterns.