

## ГЕОХІМІЧНА СПЕЦІАЛІЗАЦІЯ РУДОПРОЯВІВ ФЛЮОРИТУ СЕРЕДНЬОГО ПРИДНІСТРОВ'Я

Е.Я. Жовинський, ORCID 0000-0003-1601-5998

Н.О. Крюченко, ORCID 0000-0001-8774-9089

О.А. Жук, ORCID 0000-0002-5264-0750

О.А. Вишневський

М.В. Кухар, ORCID 0000-0003-3572-5194

І.Д. Швайка, ORCID 0000-0002-1908-6639

К.Е. Дмитренко, ORCID 0000-0003-1001-3457

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, просп. акад. Палладіна, 34, м. Київ, Україна*

Висвітлено результати вивчення рудопоявів флюориту для встановлення їхньої геохімічної спеціалізації. На основі фондових матеріалів та власних робіт (польові геологічні дослідження, відбір проб флюориту, рудовмісних порід та їх аналіз) побудовано схеми розташування зруденіння (флюоритового, свинцево-цинкового, пірит-халькопіритового, зон окварцювання). Визначено геохімічні особливості флюоритів із пісковиків (села Сказинці та Джуржівка) та жильних флюоритів зеленого та білого кольору (м. Могилів-Подільський). За результатами мікрозондового аналізу виявлено мінеральний та елементний склад флюоритовмісної породи. У пісковиках виявлено заміщення польових шпатів та кварцу флюоритом, на контакті з флюоритом зафіксовано акцесорні циркон та пірит, щодо жильних флюоритів – у них виявлено домішки ітрію та включення зерен піриту з вмістом нікелю, монациту та флогопіту. За результатами *ICP-MS* аналізу визначено, що жильні флюорити збагачені рідкісноземельними елементами, тоді як флюорити у пісковиках – збіднені. Установлено, що у флюоритах пісковиків вміст суми рідкісноземельних елементів не перевищує 0,001 %, що властиво флюоритам як оптичній сировині. Це дає підстави для виявлення на території Середнього Придністров'я рудопоявів флюориту як сировини для штучного оптичного флюориту.

*Ключові слова:* флюорит, Середнє Придністров'я, рудопояв, геохімічна спеціалізація.

**Вступ.** На території Середнього Придністров'я (р. Дністер і його ліві притоки) комплексні роботи (геологічні, геофізичні, геохімічні) з виявлення флюоритової мінералізації тривають від 1962 року [5]. Тут виявлено Бахтинське родовище флюориту, яке є найбільшим в Україні родовищем з розвіданими запасами руди понад 10 млн тонн і прогнозними ресурсами близько 100 млн тонн. Крім флюориту, за умови комплексної розробки родовища, супутніми корисними компонентами можуть бути кварц та лужний польовий шпат [2].

За літературними та фондовими матеріалами нами була складена карта флюоритоносності Середнього Придністров'я та виділено одне родовище, 26 рудопоявів, 35 мінеральних знахідок, 20 площ поширення флюориту як акцесорного мінералу [7]. Щодо геохімічних особливостей флюоритів, дослідження ґрунтувалися, головним чином, на результатах спектрального аналізу. Нині є можливість виконання принципово нових аналітичних

досліджень з використанням мікрозондового та *ICP-MS* методів аналізування флюориту, що дає можливість визначати геохімічну спеціалізацію рудопоявів на новому рівні.

**Метою досліджень** є виявлення геохімічної спеціалізації рудопоявів флюориту Середнього Придністров'я.

**Методи досліджень.** Визначення особливостей хімічного складу флюориту Середнього Придністров'я проведено методом мікрозондового аналізу за допомогою: растрового електронного мікроскопа *JSM6700F*, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300* (*JEOL*, Японія), в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГМР НАН України), аналітик О.А. Вишневський. Мікроелементний склад флюоритів (вміст рідкісних та рідкісноземельних елементів у монофракціях флюориту) визначено методом *ICP-MS* в ІГМР НАН України, аналітик І.А. Швайка. Статистичну обробку результатів аналізів виконано за допомогою статистичних програм (*Statistica 8*).

**Геологічна позиція рудопоявів Середнього Придністров'я.** Середнє Придністров'є приуроче-

но до вузлової тектонічної структури (Подільської тектонічної зони), утвореної перетином разноорієнтованих розломів наскрізного типу, що зберігають риси мобільності тектонічних швів протягом докембрію і фанерозою. У предвендський час глибина основної структури території Подільського палеорифта, заповненого в подальшому метаморфічними і ультраметаморфічними утвореннями, досягала 10 км [8].

Докембрійський етап розвитку цієї своєрідної структури характеризувався неодноразовою активізацією глибинних розломів із формуванням у зонах розтягнення невеликих масивів інтрузивних тіл основного, лужно-ультраосновного складу [10]. Магматизм платформного етапу розвитку належить до середнього рифею (палеобазальти Придністров'я) і розвинений у межах Подільського палеорифта, вік синхронний флюоритовому рудоутворенню. Розривні порушення північно-східного напрямку простежуються у вигляді системи зближених розривних дислокацій, закладених у ранньому докембрії, вони зазнали неодноразової активізації [12] та є січними як до загального про-

стягання верств венда, так і до розломів північно-західного простягання Подільського палеорифта (рис. 1, а). Це визначило появу в місцях їх перетинів відокремлених зон підвищеної проникності вендського чохла.

Флюоритоносними є осадові утворення – ольчедаєвські та ямпільські верстви могилівської світи верхнього венду. Підшва ольчедаєвського горизонту залягає на глибині 21–130 м. Ці відклади розділяються на три пачки – нижня представлена крупно- і грубозернистими пісковиками польовошпатово-кварцового складу, середня – рівномірно-середньозернисті пісковики; верхня – середньозернисті, добре відсортовані пісковики. Вище за розрізом залягають ломозівські горизонти (загальна потужність 11–14 м), у складі яких переважають шаруваті аргіліти, слюдяні сланцеві алевроліти і глинисті сланці з малопотужними прошарками дрібнозернистих пісковиків. Поверхня цих відкладів загалом повторює форму поверхні ольчедаєвських пісковиків, але має ще плавніші контури [10]. Ямпільські горизонти могилівської світи завершують розріз венду в районі Середнього

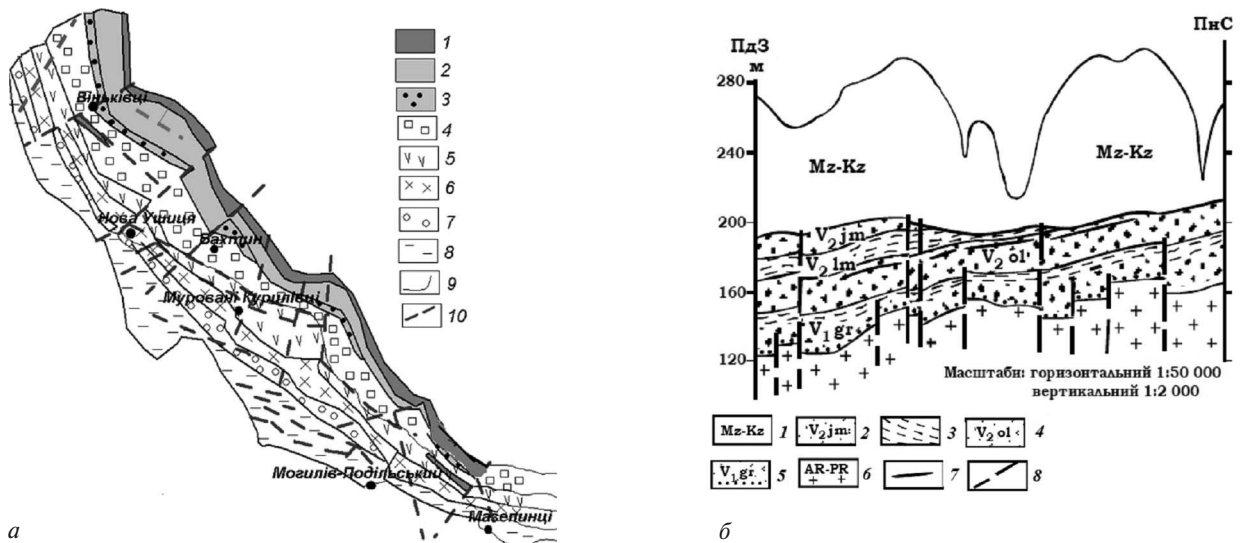


Рис. 1. Схема геологічної будови Подільської тектонічної зони, за [12] (а): 1 – породи кристалічного фундаменту (AR–PR), 2 – ольчедаєвські верстви (польовошпат-кварцові різнозернисті пісковики, конгломерати), 3 – ломозівські верстви (алевроліти, польовошпат-кварцові пісковики), 4 – ямпільські верстви (польовошпат-кварцові пісковики), 5 – лядівські верстви (різнобарвні аргіліти), 6 – бернашевські шари – пісковики, алевроліти, аргіліти, 7 – зінківські верстви (аргіліти, алевроліти), 8 – джуржівські верстви (польовошпат-кварцові пісковики, алевроліти), 9 – границі між верствами, 10 – тектонічні порушення; б [2] – розріз Бахтинського родовища: 1 – мезокайнозойські відклади, 2 – ямпільські пісковики, 3 – ломозівські аргіліти, 4 – ольчедаєвські пісковики, 5 – грушківська світа, алевроліти, пісковики, гравеліти, 6 – кристалічний фундамент, 7 – рудні тіла, 8 – розломи

Fig. 1. Scheme of the geological structure of the Podilsk tectonic zone, according to [12] (a): 1 – rocks of the crystalline foundation (AR–PR), 2 – Olchedaev layers (feldspar-quartz variegated sandstones, conglomerates), 3 – Lomoziv layers (siltstones, feldspar-quartz sandstone) quartz sandstones), 4 – Yampil layers (feldspar-quartz sandstone), 5 – Lyadiv layers (multicolored mudstone), 6 – Bernashev layers (sandstone, siltstone, mudstone), 7 – Zinkiv layers (mudstone, siltstone), 8 – Jurdgiv layers (feldspar-quartz sandstone, siltstones), 9 – boundaries between layers, 10 – tectonic faults; б [2] – section of Bakhtin deposit: 1 – Meso-Cenozoic deposits, 2 – Yampil sandstones, 3 – Lomoziv mudstone, 4 – Olchedaev sandstone, 5 – Grushevsk layers (siltstone, sandstone, gravelite), 6 – crystalline foundation, 7 – ore bodies, 8 – tectonic faults

Придністров'я. Вони складені переважно середньозернистими аркозовими пісковиками з прошарками грубозернистих пісковиків і гравелітів [3].

Найліпше вивченим є Бахтинське родовище флюориту, мінеральний склад руд якого – флюорит, кварц, польові шпати, кальцит, діккіт, пірит [3, 8]. У ранньому венді (грушкінський час) площа родовища була відокремлена западиною, конфігурація якої не зазнала істотних змін і в подальші геологічні епохи (рис. 1, б).

**Результати та обговорення.** Вивчення мінеральних асоціацій флюориту в рудах Середнього Придністров'я показують, що зруденіння формувалося в два етапи. Протягом першого відбулося заміщення цементу пісковика флюоритом і утворення флюоритових руд стратиформного типу, другого – утворились флюорит-кальцитові прожилки з вкрапленнями сульфідів, що мають круте падіння та локалізуються в породах фундаменту і осадового чохла.

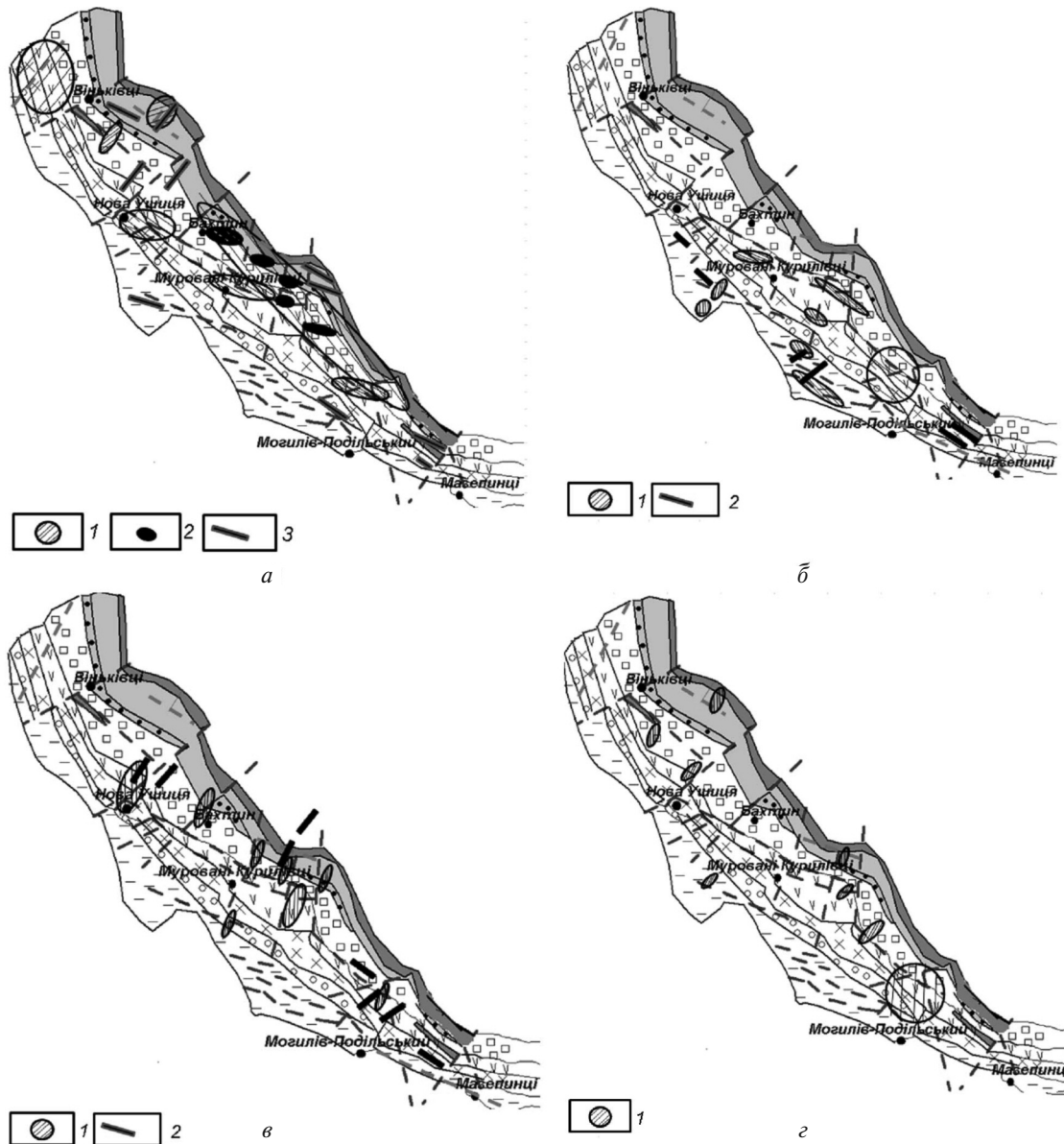


Рис. 2. Схема розташування мінералізації у породах Середнього Придністров'я, за [8, 10, 12]: а – флюорит у пісковиках: 1 – 1–4 %, 2 – 5–30 %, 3 – кальцит-флюоритові прожилки; б – свинцево-цинкові прояви (галеніт, сфалерит): 1 – у пісковиках, 2 – у вигляді прожилків, в – пірит-халькопіритові прояви: 1 – у пісковиках, 2 – у вигляді прожилків, г – окварцьовані породи у пісковиках: 1 – ореоли розповсюдження

Fig. 2. Scheme of mineralization in the Middle Transnistrian rocks, according to [8, 10, 12]: a – fluorite in sandstones: 1 – 1–4 %, 2 – 5–30 %, 3 – calcite-fluorite veins; б – lead-zinc ore-formation (galenite, sphalerite): 1 – in sandstones, 2 – in the form of veins, в – pyrite-chalcocopyrite ore-formation: 1 – in sandstones, 2 – in the form of veins, г – silicified rocks in sandstones: 1 – distribution halos

Проаналізувавши фондові дані геологічних робіт [8, 10, 12] та результати власних досліджень ми виокремили площі поширення флюоритової та поліметалевої мінералізації (рис. 2).

**Флюоритова мінералізація** (рис. 2, а). Рудовмісними флюоритоносними породами є пісковики могилівської світи венду та, частково, кристалічні породи архей-протерозойського фундаменту. Незначні рудопрояви зафіксовані у відкладах нижнього кембрію, верхнього ордовіку, нижнього девону та силуру. Найкращими рудними колекторами є пісковики, потім – аргіліти й карбонатні породи [11]. Флюорит присутній у пісковиках у вигляді вторинного цементу заміщення, вкраплень, прожилок і жил; заміщує також зерна кварцу та польового шпату. Текстура руди кокардова, очково-сферолітова, місцями плямиста і вкраплена. Прожилки флюориту пронизують шари й мають довжину до 1,0–1,5 м [10].

Побудовано схему розповсюдження флюориту (рис. 2, а) у пісковиках (вміст 1–4 і 5–30 % та кальцит-флюоритових прожилків, пов'язаних з системою розломів, видовжених зон мілонізації, дроблення і брекчіювання порід фундаменту [12]. Найперспективніші флюоритові руди (5–30 % і вище) розташовані на південний захід від Бахтинського родовища флюориту.

**Поліметалева свинцево-цинкова мінералізація** (рис. 2, б) представлена цементом, вкрапленістю і малопотужними прожилками галеніту та сфалериту в пісковиках верхнього протерозою і породах кристалічного фундаменту (в кальцитових і кальцит-флюоритових прожилках). Поліметалеве зруденіння цементує пісковик, заповнюючи його поровий простір. Серед найліпше вивчених свинцево-цинкових рудопроявів – Золотогорське, Сказинське, Ломозівське, Озаринське, Немійське, Карпівське, Воеводчинське, коротка характеристика яких подана нижче [4, 10].

**Прожилковий тип зруденіння.** У породах кристалічного фундаменту відмічено прожилковий тип зруденіння в пісковиках. Потужність жил досягає 10–15 см, вміст у них цинку – до 12 %, свинцю – до 30 % (Виножський рудопрояв) [10]. Теригенно-уламкові відклади містять численні прояви галеніту, сфалериту, часто разом із халькопіритом, флюоритом, баритом, карбонатами, уздовж Подільської зони розломів і простежені на 200 км.

Сказинський рудопрояв – у відслоненні зафіксовано кальцитовий прожилок потужністю до 2 см з рідкісними вкрапленнями галеніту. Приурочена кальцит-поліметалева жилка до тектоніч-

ного порушення північно-східного простягання з вертикальним кутом падіння в пісковиках ямпільських верств [12]. Навколо кальцит-поліметалевої жилки спостерігається висока концентрація флюориту (до 25 %).

Ломозівський прояв галеніту виявлено на правому березі р. Лядова в с. Ломозів (відслонення), представлений кальцитовою жилкою потужністю до 2,5 см з вкрапленнями галеніту до 1 мм. Кальцитова жилка з галенітом північно-західного простягання з вертикальним кутом падіння приурочена до тріщини у пісковиках [3].

Немійський прояв галеніту виявлено [10] на північній окраїні с. Немія, спостережений у відслоненні на правому березі р. Немія. Представлений він серією кальцитових жил потужністю 1–1,5 см з вкрапленнями галеніту. Кальцитові жили з галенітом приурочені до тріщин північно-західного простягання 315–320° з вертикальним кутом падіння в пісковиках ямпільських верств. Вкраплення галеніту – до 1,5–2 мм.

Карпівський прояв галеніту розташований на південній околиці с. Карпівка на правому березі р. Дерло (відслонення) [10]. Представлений кальцитовими прожилками з вкрапленнями галеніту. Потужність кальцитових прожилків з галенітом – до 1 см. Кальцит-поліметалева мінералізація приурочена до пісковиків ямпільських верств.

У лівому березі р. Дерло виявлені також кальцит-поліметалеві прожилки з вкрапленнями галеніту і піриту. Кальцитові жилки потужністю 0,5 см містять близько 50 % вкраплення галеніту і піриту, подеколи кальцит має другорядне значення [12]. Кальцит-поліметалева мінералізація приурочена до пісковиків ямпільських верств і локалізується в тріщинах північно-східного і північно-західного простягання.

Воеводчинський прояв галеніту [10] розташований на південній околиці с. Воеводчинці, на лівому і правому березі р. Дерло (відслонення). Поліметалеве зруденіння у вигляді прожилків потужністю від 0,5 до 10 см приурочено до кварцитових пісковиків верхнього протерозою і локалізується у вигляді тонких прожилків галеніту у тріщинах північно-східного 40–60° і північно-західного 310–320° простягання з вертикальними кутами падіння. У північно-східній частині відслонення виявлено зруденіння за тріщинуватістю північно-західного простягання, потужністю 20 м, у межах якого є галенітовий прожилок потужністю 5–10 м з умістом свинцю 22,3 %. Крім галеніту в прожилку є кальцит, пірит і сфалерит.

*Пластово-вкраплений тип мінералізації* [8]. Ця мінералізація переважає на Бахтинському флюоритовому родовищі. У пластових рудних тілах потужністю 4–7 м зустрінуто вкраплені зерна, вміст свинцю – до 2,05 %, цинку – до 6,17 %.

Золотогорський рудопрояв (7 км на південний захід від Бахтинського родовища) – у пісковиках вміст свинцю становить, %: 0,08–0,025, цинку – 0,04–12,85 %, міді – 0,01–0,05.

Озаринський прояв галеніту (кристали) виявлено у західній околиці с. Озаринці (інтервал 94,2–102,0 м) у пісковиках ольчедаєвських верств.

Інші свинцево-цинкові прояви розташовані в пісковиках верхнього протерозою і кристалічному фундаменті.

*Пірит-халькопіртова мінералізація* приурочена до пісковиків верхнього протерозою у вигляді цементу, вкраплення і тонких прожилків, розвинених по тріщинах північно-західного і північно-східного простягання. Представлена мідна мінералізація халькопіритом і окисненими мінералами – азуритом, малахітом, ковеліном, борнітом.

*Мінералізація у вигляді цементу.* Виявлено підвищений вміст халькопіриту у зонах мілонізованих пегматоїдних гранітів, а також у районі розвитку складчастості в межах Винозького підняття в кристалічному фундаменті.

Бахтинське й інші мідні прояви виявлено в межах родовища флюориту у вигляді спорадичного вкраплення халькопіриту і окиснених мінералів азуриту і малахіту у пісковиках ямпільських верств і в гранітах [8, 9, 12].

Ряд проявів халькопіриту встановлено у відслоненнях – р. Тереміж у с. Бахтин, р. Батиг у с. Вербовець, р. Лядова у с. Вінож, в районі сіл Юрківці і Садова, по річках Дерло і Серебря [10]. Численні прояви халькопіриту, куприту, малахіту і азуриту встановлені уздовж течії р. Дністер. Ореол міді (халькопірит, куприт) зафіксований у гирлі р. Немія. Вище від цієї ділянки халькопірит і куприт трапляються на території всього Озаринського мідного прояву в корінних виходах кварцитових пісковиків.

В районі Новоушицької дислокації в пісковиках ольчедаєвських верств виявлена рідкісна (спорадична) вкрапленість халькопіриту і окиснених мінералів малахіту і азуриту [5].

*Мінералізація у вигляді тонких прожилків* (рис. 2, в). Озаринський мідний прояв (відслонення, в 2 км на південь від с. Озаринці, на правому березі р. Немія) приурочений до тріщин північно-східного і північно-західного простягання з вертикальними кутами падіння в кварцитових пісковиках. Зруденіння має вигляд малопотужних зон (до 0,3 м), перетнутих тонкими прожилками халькопіриту з кірочками окиснених мінералів малахіту і азуриту. Брекчіювані зони з халькопіритом найчастіше помічені у тріщинах північно-східного (60°) простягання, вміст міді – 0,2–0,3 % [12].

Воєводчинський прояв – у пегматоїдних гранітах установа пирит-халькопіртова зона потужністю 0,3 м, у якій спостерігається кілька генерацій флюориту, що вказують на надходження розчину в кілька етапів. Поліметалевий прояв розташований у тектонічній зоні північно-західного простягання [10].

Немійське мідне зруденіння тяжіє до зон підвищеної тріщинуватості пісковиків і розташовується у північній частині Немійського підняття, у кристалічному фундаменті, з численними тектонічними розломами північно-західного простягання. Локалізація мідного зруденіння в кварцитових пісковиках подібна до Воєводчинського поліметалевого прояву [8].

*Окварцьовані породи у пісковиках* (рис. 2, г). На території досліджень зафіксовано невеликі за розмірами зони окварцьовання у пісковиках. Найбільше поширені окварцьовані породи на південь від м. Могилів-Подільський [12].

Поява окварцьованих порід у пісковиках має геохімічний сенс [10, 12] – розчини глибоких частин докембрійського розрізу мали істотно лужний склад і були близькими до вуглеводнево-лужно-хлоридного розсолу з метаном. Це зумовило утворення мінеральних асоціацій, властивих умовам підвищеної лужності монтморилоніту і

Таблиця 1. Реєстр зразків флюориту для проведення мікрзондового та ICP-MS аналізу

Table 1. Register of fluorite samples for microprobe and ICP-MS analysis

Місце знаходження	Вмісна порода	Флюорит (колір)
с. Сказинці	Пісковики	Фіолетовий
с. Джуржівка		
м. Могилів-Подільський	Кальцит-флюоритові жили у пісковиках	Зелений
		Білий

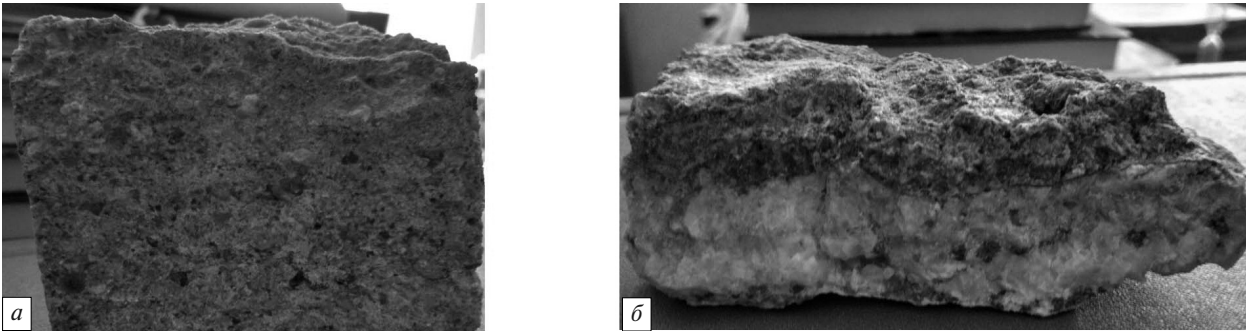


Рис. 3. Зразки флюориту для проведення мікрозондового та ICP-MS аналізу: *a* – флюорит у пісковиках (с. Сказинці), *б* – кальцит-флюоритова жила у пісковиках (м. Могилів-Подільський)

Fig. 3. Fluorite samples for microprobe and ICP-MS analysis: *a* – fluorite in the sandstones (Skazyn village), *b* – calcite-fluorite veins in the sandstones (Mogilev-Podolsk city)

хлориту (наколотріщинний метасоматоз); сульфатно-гідрокарбонатні розчини, проникаючи в відклади венду (ділянки ближче до поверхні), набували кислого складу, обумовлюючи появу в пісковиках зон окварцювання, дикітізації (каолінізації) і кальцитізації. Слабкий розвиток процесів навколорудних змін можна пояснити тим, що пісковики, завдяки своєму складу, мають відносно слабку реакційну здатність. Навколорудно змінені пісковики, як і стратиформні рудні поклади, характеризуються порівняно простою будовою. Формування аргілітів відбувалося в заключну стадію кислотного вилуговування і в стадію слабого лужного метасоматозу під впливом тих самих гідротермальних розчинів, які утворюють зруденіння.

**Результати дослідження флюориту за допомогою мікрозондового аналізу.** Мікрозондовий аналіз є сучасним методом визначення речового складу мінералів. Для мікрозондового аналізу та визначення особливостей речовинного складу було обрано декілька зразків флюориту (табл. 1): фіолетового кольору у пісковиках (відслонення, с. Сказинці Могилів-Подільського району Вінницької області та свердловина, гл. 90–92 м, с. Джуржівка Новоушицького району Хмельницької області), зелені та білі різновиди з кальцит-флюоритової жили (м. Могилів-Подільський Вінницької області). Зразки з відслонень (с. Сказинці та м. Могилів-Подільський) було відібрано під час наших польових робіт 2018 року (рис. 3).

Зерна флюориту в зразках с. Сказинці (рис. 3, *a*) мають фіолетове забарвлення різної інтенсивності. Флюорит виконує роль цементу в пісковиках, частково або повністю заміщаючи зерна кварцу і польового шпату. Розмір зерен флюориту змінюється – від 0,02 до 1 мм.

Прожилок флюориту (відслонення) у пісковиках м. Могилів-Подільський (рис. 3, *б*) має зеле-

не, фіолетове та біле забарвлення (слабкої інтенсивності). Для аналізу обрано зелений та білий флюорит (рис. 4).

**Фіолетові флюорити у пісковиках (с. Сказинці).** Флюорит цементує уламкові зерна округлої, неправильної, часто майже повністю порушеної форми, роз'їдаючи зерна кварцу, польового шпату та інших мінералів (рис. 4, *a*). Він характеризується незначним вмістом ітрію – до 0,08 %. На контакті з флюоритом в пісковнику трапляються акцесорні зерна циркону (рис. 4, *б*), піриту (рис. 4, *в*).

**Флюорити жильного типу (м. Могилів-Подільський)** мають незначні домішки ітрію (до 0,2 %) та вмістом поодиноких зерен піриту (рис. 4, *г*). В останніх відмічено зерна мангану та флогопіту з підвищеним вмістом титану (рис. 4, *д*). На контакті з флогопітом жили кальциту характеризуються домішками мангану (рис. 4, *е*).

**Аналіз вмісту рідкісноземельних елементів у флюоритах.** Рідкісноземельні елементи (РЗЕ) є специфічною групою, що має яскраво виражені геохімічні особливості. Всі РЗЕ в природних магматичних системах перебувають у тривалентному стані. Виняток становить тільки європій, який (залежно від активності кисню) може існувати і в двовалентному стані.

Плавність змін властивостей у ряду РЗЕ призводить, зокрема, і до поступової зміни їхньої концентрації в мінералах, що кристалізуються, щодо материнського розплаву [11].

Недостатньо вивченими залишаються питання диференціації РЗЕ, їх залежності від складу вмісних порід, взаємозв'язку рівня накопичення і характеру розподілу елементів у флюоритонесних пісковиках і жилах. За експериментальними даними, РЗЕ в умовах рівноваги розплаву з флюїдом розсіюються у вигляді комплексних фторидів, фосфатів, галоїдних форм.

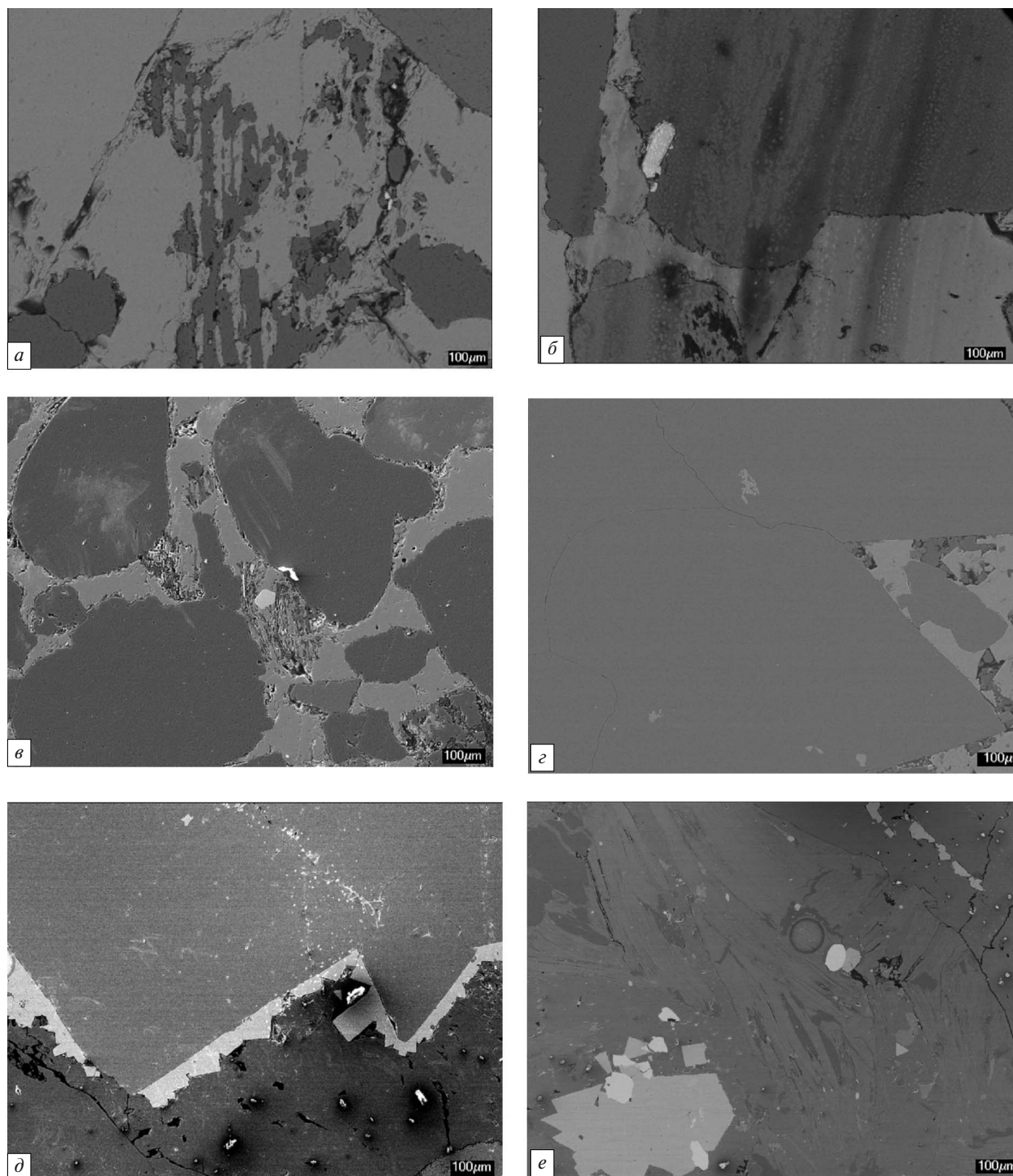


Рис. 4. Флюорит у пісковиках (с. Сказинці): *а* – заміщення польових шпатів та кварцу флюоритом, *б* – на контакті з флюоритом відмічено акцесорний циркон, *в* – кристал піриту; кальцит-флюоритова жила у пісковиках (м. Могилів-Подільський): *г* – домішки ітрію та марганцю у кальциті, *д* – домішка нікелю у піриті, *е* – в кристали піриту – монацит; флогопіт з підвищеним вмістом титану

Fig. 4. Fluorite in sandstones (Skazin village), *a* – fluorite substitution of feldspars and quartz, *b* – contact with fluorite marked accessory zircon, *v* – pyrite crystal; calcite-fluorite veins in the sandstones (Mogilev-Podolsk city): *г* – yttrium and manganese impurities in calcite, *д* – nickel impurity in pyrite, *e* – the inclusion of monazite in a pyrite crystal; phlogopite with high titanium content

За допомогою ICP-MS аналізу було визначено вміст РЗЕ у досліджуваних флюоритах. За результатами статистичної обробки отриманих

даних вираховано середній вміст (медіанне значення) РЗЕ у флюоритах пісковику і жильних утворень, наведений у табл. 2.

Для порівняльної характеристики вмісту РЗЕ, значення їх концентрації були згруповані за зростанням. За розподілом РЗЕ спостерігається досить контрастна відмінність між зразками флюориту в пісковиках (села Сказинці і Джурівка) та жильних утвореннях. Характер графіків вмісту РЗЕ у флюориті пісковиків досить рівний, тоді як в жильних флюоритах він інший. Найбільший вміст РЗЕ виявлено у жильному білому флюориті м. Могилів-Подільський.

Для порівняльної характеристики вмісту елементів у флюориті різних типів було використано коефіцієнт Кс (відношення вмісту рідкісноземельних елементів у жильному білому флюориті до інших різновидів). Зелений флюорит, Кс: Nd (30),

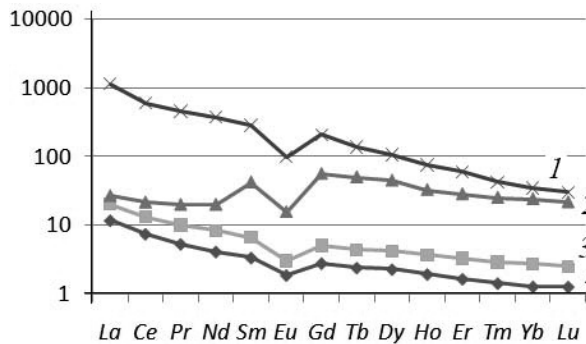


Рис. 5. Графік розподілу рідкісноземельних елементів (нормований на хондрит) у пісковиках та жильних флюоритах: жильний (м. Могилів-Подільський) – 1 – білий, 2 – зелений; фіолетовий – 3 – с. Сказинці, 4 – с. Джуржівка

Fig. 5. Scheme of distribution of rare earth elements (normalized to chondrite) in sandstones and vein fluorites: 1 – white vein (Mogilev-Podolsky city), 2 – green vein (Mogilev-Podolsk city), 3 – violet (Skazintsi village), 4 – purple (Dzhudzhiv village)

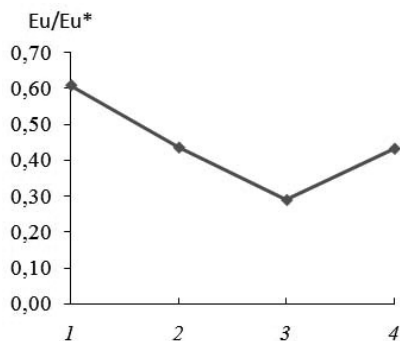


Рис. 6. Графік за величиною європейської аномалії у флюоритах: фіолетовий – 1 – с. Сказинці, 2 – с. Джуржівка; жильний (м. Могилів-Подільський) – 3 – зелений, 4 – білий

Fig. 6. Graph by magnitude of European anomaly in fluorites: 1 – violet (village Skazintsi), 2 – purple (village Dzhudzhiv), 3 – green vein (Mogilev-Podolsk city), 4 – white vein (Mogilev-Podolsk city)

Pr (43), Eu, Sm (6); флюорит у пісковиках, Кс: Pr, Nd, Sm, La, Ce (70–100), Gd, Tb, Eu, Dy (30–60), Ho, Tm, Dy (12–25), Lu, Yb (6–8).

Узагальнюючи результати досліджень, можна зазначити, що жильні флюорити Середнього Придністров'я збагачені на РЗЕ, а флюорити пісковиків збіднені.

Якщо проаналізувати профілі вмісту РЗЕ у флюоритах по відношенню до хондритів (рис. 5),

Таблиця 2. Середній вміст рідкісноземельних елементів у флюоритах Середнього Придністров'я

Table 2. Average content of rare earth elements in the fluorites of Middle Transnistria

Хімічний елемент	Флюорит у пісковиках		Жильний флюорит (м. Могилів-Подільський)	
	Фіолетовий (с. Сказинці)	Фіолетовий (с. Джуржівка)	Зелений	Білий
La	2,822	1,987	1,622	262,045
Ce	4,620	3,592	5,046	355,618
Pr	0,510	0,452	0,942	41,142
Nd	1,933	1,986	5,450	166,120
Sm	0,516	0,507	5,549	36,799
Eu	0,109	0,070	0,730	4,795
Gd	0,574	0,471	10,691	31,158
Tb	0,090	0,076	1,740	3,255
Dy	0,579	0,499	10,524	15,517
Ho	0,109	0,102	1,664	2,359
Er	0,272	0,281	4,193	5,062
Tm	0,036	0,039	0,575	0,432
Yb	0,217	0,249	3,685	1,751
Lu	0,032	0,033	0,491	0,211

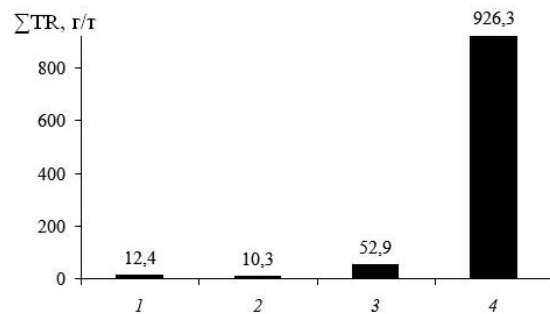


Рис. 7. Діаграма вмісту суми рідкісноземельних елементів (ΣTR) у флюоритах: фіолетовий – 1 – с. Сказинці, 2 – с. Джуржівка; жильний (м. Могилів-Подільський) – 3 – зелений, 4 – білий

Fig. 7. Diagram of content of sum of rare earth elements (ΣTR) in fluorites: 1 – violet (village Skazintsi), 2 – purple (village Dzhudzhiv), 3 – green vein (Mogilev-Podolsk city), 4 – white vein (Mogilev-Podolsk city)



то для флюоритів пісковиків і жильного флюориту білого кольору розподіл за характером однако-вий – поступове зменшення від La до Lu, тоді як РЗЕ в зеленому жильному флюориті поводяться інакше – збільшується вміст від La до Sm, і поступово зменшується від Gd до Lu.

Причому вміст Tm, Yb, Lu у зеленому флюориті менший, ніж у білому.

Розраховано величину європейської аномалії: відношення нормованої концентрації європію до середнього геометричного з концентрацій його сусідів:  $Eu/Eu^* = E_{un} / (Sm \cdot Gd)$ , де індекс  $n$  означає, що використовуються нормовані за хондритом величини. Причини виникнення аномалії європію в магматичному розплаві пов'язані з тим, що в двовалентному стані він набагато активніше входить до структури деяких мінералів, насамперед польового шпату [6].

Якщо в якійсь області розплаву відбувалося накопичення польового шпату, то утворена порода міститиме надлишок європію; якщо ж, навпаки, такі мінерали активно видалялися з розплаву унаслідок фракціонування, то виникне порода з негативною європейською аномалією.

На графіках відношення  $Eu/Eu^*$  досліджуваних флюоритів найбільшу негативну європейську аномалію визначено у зеленому жильному флюориті (0,29), далі – білому жильному (0,43), фіолетовому у пісковиках с. Сказинці (0,44) та с. Джуржівка (0,61) (рис. 6). Оскільки значення європейської аномалії у цих флюоритах змінюється не суттєво (0,29–0,60), можна відмітити лише, що в процесі утворення флюориту такі мінерали як польовий шпат були видалені з розплав. Перетворенню більшою мірою піддавалися жильні флюорити, ніж флюорити у пісковиках.

**Дослідження флюоритів, як сировини для оптичного флюориту.** Для аналізу флюориту як оптичної сировини необхідно знати умови [1], які зведені до наступного: 1) вихідна сировина має бути представлена мономінеральним флюоритом будь-якого розміру, але без надмірно дрібної (<2 мм) фракції; 2) шматки флюориту не повинні містити видимих включень інших мінералів, особливо сульфідів; включення кварцу і карбонатів допустимі у незначних кількостях (в сумі не більше 5 %); 3) не припустимі тонкі (<1 мм) зростання з флюоритом інших мінералів; 4) вміст домішок не повинен перевищувати, %:  $SiO_2 + CaCO_3 - 5$ ; Mg –

0,01; Al – 0,01; Fe – 0,1; Ba – 0,05; сума рідкісноземельних елементів (TR) – 0,001; 5) обмежень за густиною забарвлення немає; 6) якщо сировина різноманітна за якістю, за вмістом домішок, її треба розділяти по сортах і типах. Тобто флюорит як сировина не повинен містити шкідливих ізоморфних домішок, особливо РЗЕ.

Елементи-домішки наявні у флюориті в незначній кількості, проте вміст РЗЕ іноді може досягати десятків відсотків. Максимально можливий вміст РЗЕ у флюориті, що не руйнує його структуру – 50 %.

Проаналізувавши зразки флюориту на сумарний вміст РЗЕ (TR), ми визначили, що у флюоритах пісковиків ця величина 10–12 г/т, у зеленому жильному флюориті – 52,9 г/т, а у білому – 926,3 г/т (рис. 7). Врахувавши TR (0,001–0,0012 %) та всі інші вимоги до флюориту як оптичної сировини, можна стверджувати, що фіолетові флюорити пісковиків сс. Сказинці та Джуржівка можна рекомендувати як таку сировину. Однак потрібні спеціальні технологічні дослідження. Отримані результати дають підстави для виявлення на території Середнього Придністров'я рудопроявів флюориту, придатного як сировина для виготовлення штучного оптичного флюориту.

**Висновки.** 1. Установлена геохімічна спеціалізація рудопроявів флюориту Середнього Придністров'я – окреслено ділянки розташування зруденіння – флюоритового, свинцево-цинкового, пірит-халькопіритового, зон окварцювання; надано геохімічну характеристику виділеним рудопроявам.

2. За результатами мікрозондового аналізу флюориту пісковиків (сс. Сказинці та Джуржівка) та жильного (м. Могилів-Подільський) визначено, що для флюоритів у пісковиках характерне заміщення польових шпатів і кварцу флюоритом, а на контакт з флюоритом зафіксовано акцесорні циркон та пірит, а у жильних флюоритах виявлено домішки ітрію та включення зерен піриту з вмістом нікелю, монациту та флогопіту.

3. За результатами ICP-MS аналізу визначено, що жильні флюорити збагачені на рідкісноземельні елементи, а флюорити у пісковиках – збіднені.

4. Установлено, що у флюоритах пісковиків сукупний вміст рідкісноземельних елементів не перевищує 0,001 %, що уможливує використання цього флюориту як оптичної сировини.

**Список літератури**

1. Волкова Н.В., Маркова Г.А., Юшкин Н.П. Оптический флюорит. Москва: Наука, 1983. 134 с.
2. Гурський Д.С., Єсипчук К.Ю., Калінін В.І. Неметалічні корисні копалини. Київ-Львів: Центр Європи. 2006. Т. 2. 551 с.
3. Жовинский Э.Я. Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы. Киев: Наук. думка, 1970. 200 с.
4. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Жук О.А. Флюоритоносність Українського щита. *Геохімія та рудоутворення*. Вип. 31–32. 2012. С. 154–159.
5. Жовинский Э.Я. Флюориты Приднестровья и их генезис. *Геол. журн.* 1965. № 4. С. 76–79.
6. Костицын Ю.А. Накопление редких элементов в гранитах. *Природа*. 2000. № 2. С. 26–34.
7. Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Жук О.А., Кухар М.В., Панаит Э.В., Дмитренко К.Э. Стан мінерально-сировинної бази плавикового шпату Середнього Придністров'я. *Пошукова та екологічна геохімія*. 2016. № 1 (17). С. 41–48.
8. Кузьменко С.М. Разведка залежи 1 Бахтынского м-ния плавикового шпата в Винницкой обл., 1991–2000 (Мурованокуріловецький р-н). Киев. Геоинформ, 2000.
9. Михайлов В.А., Курило М.М. Мінерально-сировинна база флюсової сировини України. Київ: Ніка-Центр, 2010. 200 с.
10. Новосельцев Ю.А. Поисково-оценочные работы на Бахтынском месторождении плавикового шпата, Винницкая область за 1987–1990. Киев. Геоинформ, 1990.
11. Трифонов Д. Редкоземельные элементы. Москва: Издательство Академии наук СССР, 1960. 136с.
12. Янгичер Н.Н. Отчет о поисковых работах на флюорит в Приднестровье в пределах Подольской металлогенической зоны в 1963–66. Киев. Геоинформ, 1967.

**References**

1. Volkova, N.V., Markova, G.A., Yushkin, N.P. (1983), Opticheskiy flyuorit. Nauka, Moscow, RU, 134 p. [in Russian].
2. Gurskij, D.S., Yesipchuk, K.Yu., Kalinin, V.I. (2006), Nemetalicni korisni kopalini, Kyiv-Lviv: Centr Yevropi, 551 p. [in Ukraine].
3. Zhovinskij, E.Ya. (1970), Geohimiya fтора v osadochnyh formacijah yugo-zapada Vostochno-Evropskoj platformy. Nauk. dumka, 200 p. [in Russian].
4. Zhovinskij, E.Ya., Kryuchenko, N.O., Zhuk, O.A. (2012), Flyuoritonosnist Ukrayinskogo shita, *Geohimiya ta rudoutvorenya (Ukraine)*, Vol. 31-32, pp. 154-159 [in Ukraine].
5. Zhovinskij, E.Ya. (1965), Flyuority Pridnestrovyia i ih genезis, *Geol. Journ. (Ukraine)*, No. 4, pp. 76-79 [in Russian].
6. Kosticyn, Yu.A. (2000), Nakoplenie redkih elementov v granitah, *Priroda*, No. 2, pp. 26-34 [in Russian].
7. Kryuchenko, N. O., Zhovinskij, E. Ya., Zhuk, O. A., Kuhar, M.V., Panait, E.V., Dmitrenko, K.E. (2016), Stan mineralno-sirovinnoyi bazi plavikovogo shpata Serednogo Pridnistrov'ya, *Poshukova ta ekologichna geohimiya (Ukraine)*, No. 1 (17), pp. 41-48 [in Ukraine].
8. Kuzmenko, S.M. (2000), Razvedka zalezhi 1 Bahtynskogo m-niya plavikovogo shpata v Vinnickoj obl., 1991–2000 (Murovanokuriloveckij r-n). Geoinform, Kyiv [in Russian].
9. Mihajlov, V. A., Kurilo, M. M. (2010), Mineralno-sirovinna baza flyusovoyi sirovini Ukrayini, Kyiv, 200 p. [in Ukraine].
10. Trifonov, D. (1960), Redkozemelnye elementy. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moscow, 136 p. [in Russian].
11. Novoselcev, Yu.A. (1990), Poiskovo-ocenochnye raboty na Bahtynskom mestorozhdenii plavikovogo shpata, Vinnickaya oblast za 1987–1990, Geoinform, Kyiv, UA [in Russian].
12. Yangicher, N.N. (1967), Otchet o poiskovyh rabotah na flyuorit v Pridnestrove v predelah Podolskoj metallogenicheskoy zony v 1963–66, Geoinform, Kyiv [in Russian].

**Жовинський Э.Я., Крюченко Н.О., Жук Е.А., Вишневский А.А.,  
Кухар М.В., Швайка И.Д., Дмитренко К.Э.**

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеново НАН Украины  
03680, просп. акад. Палладина, 34, г. Киев, Украина*

**Геохимическая специализация рудопроявлений флюорита Среднего Приднестровья**

Представлены результаты изучения рудопроявлений флюорита для установления их геохимической специализации. На основе фондовых материалов и собственных работ (полевые геологические исследования, отбор проб флюорита, рудовмещающих пород и их анализ) построены схемы расположения оруденения (флюоритового, свинцово-цинкового, пирит-халькопиритового, зон окварцевания). Определены геохимические особенности флюоритов из песчаников (села Сказинцы и Джурживка) и жильных флюоритов зеленого и белого цвета (г. Могилев-Подольский). По результатам микросондового анализа определен минеральный и элементный состав вмещающих флюорит пород. В песчаниках обнаружено замещение полевого шпата и кварца флюоритом, на контакте с флюоритом выявлен акцессорный циркон и пирит, относительно жильных флюоритов – в них обнаружены примеси иттрия и включения зерен пирита с содержанием никеля, монацита и флогопита. По результатам *ICP-MS* анализа определено, что жильные флюориты обогащены редкоземельными элементами, тогда как флюориты в песчаниках – обеднены. Установлено, что в флюоритах песчаников содержание суммы редкоземельных

элементов не превышает 0,001 %, что характерно для флюоритов, как оптического сырья. Это дает основания для выявления на территории Среднего Приднестровья рудопоявлений флюорита, как сырья для изготовления искусственного оптического флюорита.

*Ключевые слова:* флюорит, Среднее Приднестровье, рудопоявление, геохимическая специализация.

**Zhovinsky E.Ya., Kryuchenko N.O., Zhuk E.A., Vishnevsky A.A.,  
Kuhar M.V., Shvaika I.D., Dmitrenko K.E.**

*M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation  
of the National Academy of Science of Ukraine  
34, acad. Palladin ave., Kyiv, Ukraine, 03142*

**Geochemical specialization of ore discoveries of fluorite of Middle Transnistria**

The results of the study of fluorite ore occurrences to establish their geochemical specialization are presented. Based on stock materials and our own work (field geological studies, sampling of fluorite, ore-bearing rocks and their analysis), mineralization patterns (fluorite, lead-zinc, pyrite-chalcopyrite, silicification zones) are constructed. The geochemical features of fluorites from sandstones (Skazintsy and Dzhurzhyvka villages) and green and white vein fluorites (the city of Mogilev-Podolsky) were determined. According to the results of microprobe analysis, the mineral and elemental composition of the rocks containing the fluorite are revealed. Substitution of feldspar and quartz with fluorite was detected in sandstones, accessory zircon and pyrite, relative to vein fluorites, were fixed at the contact with fluorite; they contained impurities of yttrium and inclusion of pyrite grains containing nickel, monazite and phlogopite. According to the results of ICP-MS analysis, vein fluorites are enriched in rare-earth elements, while fluorites in sandstones are depleted. It has been established that the content of rare earth elements in sandstone fluorites does not exceed 0.001%, which is typical for fluorites as optical raw materials. This gives reason to identify fluorite ore deposits in the Middle Transnistria as raw materials for artificial optical fluorite.

*Keywords:* fluorite, Middle Transnistria, ore occurrence, geochemical specialization.

Надійшла 20.09.2019.