
doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.11.052>

УДК 549.01:549.4(477)

**О.М. Пономаренко, Д.К. Возняк,
А.І. Самчук, В.М. Бельський**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
E-mail: dkvoznyak@ukr.net

До походження флюориту Суцано-Пержанської рудної зони (Український щит)

Представлено академіком НАН України О.М. Пономаренком

Докембрійським щитам притаманні канали, по яких відбувалося надходження речовини й тепла мантії в земну кору. Це зони глибинних розломів, кімберлітові трубки, вулкани та інші диз'юнктивні дислокації. На мантійне походження вказують перидотитові, кімберлітові, лампроїтові та інші породи. Якщо магматичні породи не викликають заперечень стосовно мантійного походження, то зв'язок ювенільних флюїдів, що проявляються в зоні глибинних розломів, з мантією потребує обґрунтованих доказів. На Українському щиті до таких об'єктів належить і Суцано-Пержанський глибинний розлом. Для обґрунтування його глибинного зв'язку з мантією інформативним виявився флюорит. Результати його вивчення покладені в основу даної роботи.

Ключові слова: флюорит, Суцано-Пержанська рудна зона, ICP-MS аналіз, нормування за хондритом.

Коротка геологічна характеристика району. На північному заході Волинського мегаблоку Українського щита (УЩ) розташована Суцано-Пержанська зона глибинного розлому, що обмежена системою розломів північно-східного простягання і є трансрегіональною рудоконтролюючою структурою (рис. 1). Саме в її серединній частині виділяється рудний тектоно-метасоматичний вузол [1], утворений перетином ортогональних і діагональних розломів. Його територія сформувалася внаслідок інтенсивної тектонічної активізації, проявів магматизму й метасоматичного заміщення порід. Вона представлена різними калішпатовими метасоматитами, грейзенами, вторинними кварцитами, зокрема дистеновими, метасоматично зміненими пержанськими гранітами й інтрузивами основного складу. З різноманітними метасоматитами пов'язані контрастні геохімічні аномалії Be, Li, REE, Sn, Zr, Ta, Nb, Pb, Zn, Mn, Ag та ін.

У межах Суцано-Пержанської зони попередньо оцінені Пержанське берилієве (гентгельвінове) родовище, Яструбецьке флюорит-рідкісноземельно-цирконове, Юріївське апатит-ільменітове і Суцанське дистенове родовища, вивчено численні розсіпні й корінні про-

яви олова (каситериту), тантало-ніобієвих руд та інших корисних копалин. На стадії вивчення перебуває перспективний Центральний рудопрояв ітрофлюориту [1–3].

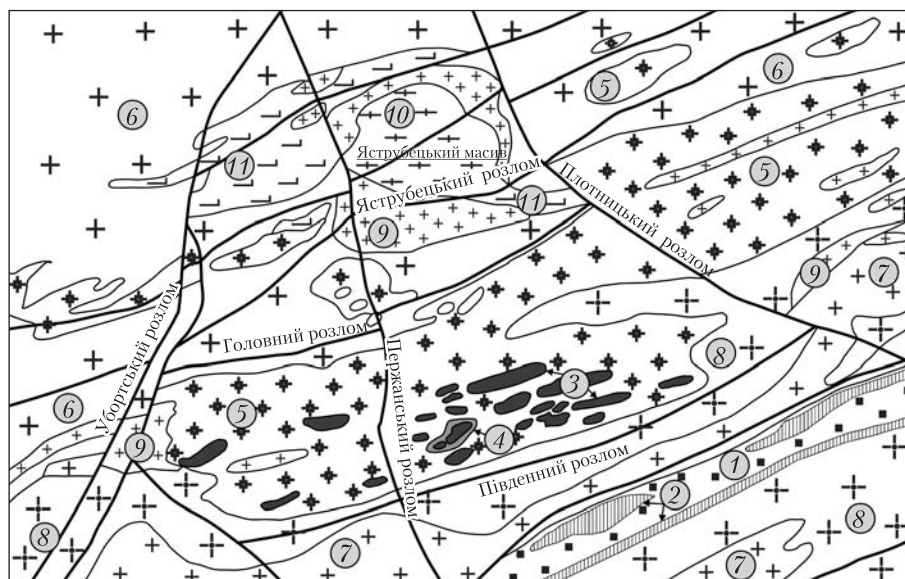
Мета досліджень – за розподілом вмісту рідкісноземельних елементів у флюориті Суцано-Пержанської рудної зони оцінити можливе джерело їх надходження.

Зразки й методика досліджень. Вивчався флюорит з Пержанського Zn-Be родовища, Яструбецького цирконієвого рудопрояву та інших місць Пержанського рудного району (табл. 1). Він представлений прозорими різновидами різного кольору (від безбарвних до різних відтінків зеленого й фіолетового кольору), утворює виділення неправильної форми або прожилки у вмісній породі.

Вміст лантанодів у флюориті отримано методом ICP-MS за допомогою аналізатора Element-2 в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. Як еталон використовували міжнародний стандарт базальту JB-3 (Японія). Підготовка флюориту до аналізу має деякі відмінності від схеми пробопідготовки інших мінералів і порід [4, 5]. У дослідженнях використовували концентровані кислоти HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, додатково очищені за допомогою системи Subboiling. Воду з опором 18,2 МОМ одержували з використанням системи Direct-03 фірми “Millipore”. Розчинення проб проводили в МХ-печі ETNOS фірми “Milistone” (Італія). Робоча частота МХ-випромінювання 2450 МГц, максимальна потужність 1600 Вт. Сенсор з керамічним і тефлоновим покриттям задавав значення температури й часу розкладу природних об’єктів і контролював параметри під час проходження реакції в автоклавах за допомогою терміналу з кольоровим монітором (VCA–640–480). Перебіг реакції в автоклавах здійснювався автоматично відповідно до заданої програми й відображався графічно на екрані комп’ютера.

Пробопідготовка зразків до ICP-MS аналізу виконувалася за такою аналітичною схемою. Наважки проб 0,1 г поміщали в автоклав, наливали 2 мл фтористоводневої, 1 мл сірчаної та 6 мл азотної кислот. Ротор з автоклавами поміщали в МХ-піч, яку нагрівали за програмою при 240 °С протягом 30 хв. Якщо розклад проби був не повним, обробку

Рис. 1. Схематична геологічна карта Пержанського вузла. 1 – суцанські вторинні кварцити; 2 – суцанські сланці; 3 – метасоматити локального етапу. *Граніти:* 4 – з голубим кварцом; 5 – пержанські; 6 – хочинські; 7 – львівківські; 8 – сирницькі; 9 – дрібнозернисті граніт-порфіри; 10 – сієніти меланократові; 11 – діорити



Таблиця 1. Реєстр зразків флюориту із Суцано-Пержанської рудної зони

№ п/п	Зразок	Місце знаходження	Флюорит	Колекція
1	1400	Львівківський граніт	Безбарвний, прозорий	Н.А. Безпалько
2	30F-126 (№328/68)	Св. 826, гл. 186 м. Контакт пержанських і львівківських гранітів. Південь ділянки Крушинка	Фіолетовий, зерна <1 мм	Н.А. Безпалько
3	30F-308	Св. 12025, гл. 47,0–48,0 м. Ділянка Крушинка	Безбарвний, прозорий переходить у темно-фіолетовий	О. Бучинської
4	Св. 21с, гл. 1172,2 м	Пержанський граніт	Безбарвний, прозорий із вкраплень	Н.А. Безпалько
5	126	Міжріччя, правий берег р. Уборть, 2 км вище с. Уборть. Граніт-порфір	Фіолетовий із кварц-флюоритового прожилка	Н.А. Безпалько
6	1766 (30F-122)	Перга. Шахта, гор. II. Біотит-польовошпатовий метасоматит з гентгельвіном	Жовтувато-бурий із вкраплень	Н.А. Безпалько
7	30F-120	Перга. Ділянка Крушинка, кар'єр № 1. Тонкозернистий з прожилка в ЛПШ-метасоматиті	Майже чорний (темно-фіолетовий)	Н.А. Безпалько
8	30F-279	Св. 2493, гл. 55,6 м. Західна частина ділянки Крушинка	Темно-фіолетовий із гнізда в метасоматиті	Н.А. Безпалько
9	30F-209	Перга. Відвали шахти № 2. Щіточка в тріщині в метасоматитах	Вишнево-фіолетові кристали	Н.А. Безпалько
10	212	Яструбецький масив. Св. 530, гл. 60–67 м. Флюорит-ЛПШ метасоматит	Фіолетовий, зерна <1 мм	Н.А. Безпалько

Таблиця 2. Вміст (ppm) рідкісноземельних елементів у флюориті Суцано-Пержанської рудної зони (номери проб відповідають номерам зразків флюориту в табл. 1)

Елемент	Номер проби									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
La	66,95	103,32	186,87	3477,36	13,98	2593,35	26,05	573,90	67,60	34,03
Ce	57,91	80,22	142,79	3793,26	11,57	1889,57	22,74	182,66	53,87	32,35
Pr	41,61	60,88	103,36	4624,38	10,00	1504,38	18,54	304,16	41,68	27,96
Nd	32,57	45,46	75,72	5407,12	9,54	1171,87	14,06	249,77	33,84	23,90
Sm	18,83	32,81	75,97	7165,15	13,12	1130,52	16,06	199,00	39,96	16,06
Eu	3,91	1,72	3,56	382,18	0,92	31,03	1,45	14,60	4,25	1,72
Gd	14,31	38,20	98,92	7468,20	20,52	1177,16	17,09	192,65	68,69	21,08
Tb	12,93	48,62	140,69	8365,34	22,24	1527,59	22,59	204,48	102,59	27,41
Dy	9,84	51,23	166,38	8760,60	22,55	1639,13	25,07	203,12	112,97	29,21
Ho	9,18	62,24	176,00	8518,94	23,29	1640,35	27,18	211,18	129,18	33,41
Er	10,40	83,13	204,14	9797,87	27,11	1967,15	32,69	246,14	163,45	41,57
Tm	11,39	91,39	218,06	11012,50	29,44	2350,28	37,50	259,17	174,72	44,44
Yb	9,60	80,20	172,06	9207,82	25,97	2059,64	32,26	214,23	148,99	41,21
Lu	11,32	87,89	170,00	9606,05	28,95	2220,00	37,11	223,68	163,16	48,42

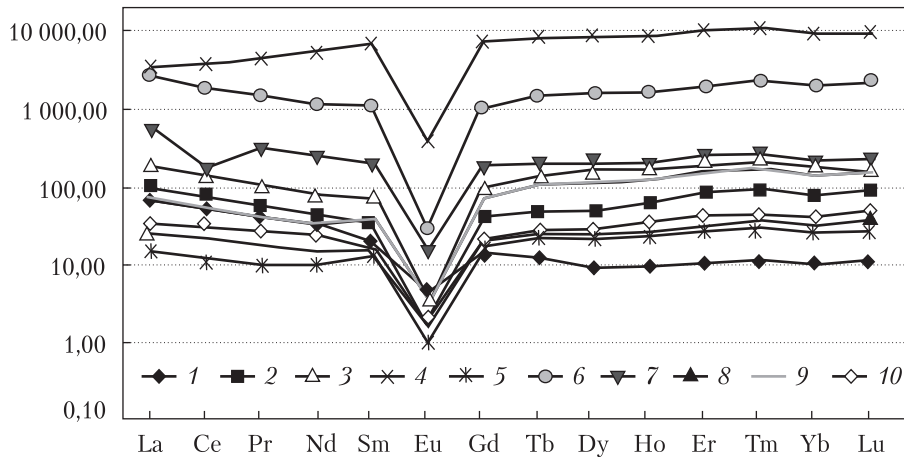


Рис. 2. Нормований на хондрит С1 [6] розподіл рідкісноземельних елементів у флюориті Суцано-Пержанської рудної зони. Номери зразків у табл. 1, 2, 3 ідентичні і відповідають номерам спектрів на рис. 2. 1 – львівківський граніт; 2 – контакт пержанських і львівківських гранітів, св. 826, гл. 186 м, південь ділянки Крушинка; 3 – св. 12025, гл. 47,0–48,0 м, ділянка Крушинка; 4 – св. 21с, гл. 1172,2 м, пержанський граніт; 5 – Міжріччя, правий берег р. Уборть, 2 км вище с. Уборть, граніт-порфір; 6 – Перга, шахта, гор. II, біотит-польовошпатовий метасоматит з гентгельвіном; 7 – Перга, ділянка Крушинка, кар’єр № 1; 8 – св. 2493, гл. 55,6 м, західна частина ділянки Крушинка; 9 – Перга, відвали шахти № 2; 10 – Яструбецький масив, св. 530, гл. 60–67 м

Таблиця 3. Хондритнормовані значення [6] елементів у флюоритах Суцано-Пержанської рудної зони (номери проб відповідають номерам зразків у табл. 1)

Елемент	Номер проби									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
La	24,57	37,92	68,58	1276,19	5,13	951,76	9,56	210,62	24,81	12,49
Ce	55,42	76,77	136,65	3630,15	11,07	1808,32	21,76	174,81	51,55	30,96
Pr	5,70	8,34	14,16	633,54	1,37	206,10	2,54	41,67	5,71	3,83
Nd	23,16	32,32	53,84	3844,46	6,78	833,20	10,00	177,59	24,06	16,99
Sm	4,35	7,58	17,55	1655,15	3,03	261,15	3,71	45,97	9,23	3,71
Eu	0,34	0,15	0,31	33,25	0,08	2,70	0,13	1,27	0,37	0,15
Gd	4,38	11,69	30,27	2285,27	6,28	360,21	5,23	58,95	21,02	6,45
Tb	0,75	2,82	8,16	485,19	1,29	88,60	1,31	11,86	5,95	1,59
Dy	3,75	19,52	63,39	3337,79	8,59	624,51	9,55	77,39	43,04	11,13
Ho	0,78	5,29	14,96	724,11	1,98	139,43	2,31	17,95	10,98	2,84
Er	2,59	20,70	50,83	2439,67	6,75	489,82	8,14	61,29	40,70	10,35
Tm	0,41	3,29	7,85	396,45	1,06	84,61	1,35	9,33	6,29	1,60
Yb	2,38	19,89	42,67	2283,54	6,44	510,79	8,00	53,13	36,95	10,22
Lu	0,43	3,34	6,46	365,03	1,10	84,36	1,41	8,50	6,20	1,84
Eu/Eu*	0,238	0,049	0,041	0,052	0,056	0,027	0,088	0,075	0,081	0,094

Примітка. $Eu/Eu^* = Eu / (Sm_N \cdot Gd_N)^{1/2}$.

повторювали. Після охолодження автоклава розчин випаровували на піщаній бані до появи густих білих парів сірчаної кислоти. Залишок солей розчиняли при нагріванні в 5 %-й азотній кислоті. Розчин доводили до мітки 5 %-м розчином азотної кислоти.

Чутливість визначення елементів 0,02–0,05 ppm з відносним стандартним відхиленням 0,10–0,15.

Результати дослідження та їх обговорення. Досліджувані флюорити містять рідкісноземельні елементи в широкому діапазоні значень — від тисячних часток до кількох відсотків від маси (табл. 2). Привертає увагу високий вміст лантаноїдів у пержанських гранітах (див. табл. 2, № 4), особливо важких. Загалом вміст рідкісноземельних елементів у флюориті може бути значно більшим. У пержанських гранітах (с. Перга) в зонах потужністю 0,8–24 м з вмістом CaF_2 11–39 % крім флюориту трапляється також ітрофлюорит [3]. Відомий рідкісний випадок розпаду твердого розчину флюориту, збагаченого рідкісноземельними елементами (33,8–40,1 %), в якому новоутвореною фазою розпаду є фторид REE — флюоцерит (родовище Zr-Nb-Ta-REE Катугіно в Забайкаллі, РФ) [7]. Флюоцерит виявлений також у метасоматитах Суцано-Пержанської зони [8, 9].

Хоча розподіл лантаноїдів у дослідженому флюориті регіону характеризується великою різницею в їх концентрації, за особливостями спектра вони майже ідентичні (табл. 3, рис. 2). Відзначаються вони: а) значним європейським мінімумом ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,03–0,24$, переважно 0,03–0,09); б) криві (часто майже прямі лінії) орієнтовно паралельні до осі абсцис (така залежність особливо показова для лантаноїдів, важчих за Eu (Gd–Lu). Отже, розподіл рідкісноземельних елементів, крім Eu, у флюориті близький до його відношень у хондриті, тобто мантійного.

Флуор є поширеним елементом у природі. Він виноситься з верхньої мантії переважно з лужною базальтовою і ультрабазитовою магмою. При цьому кінцеві продукти дегазації магми відзначаються високим вмістом F, оскільки свій хімічний склад вони змінюють від важко- до легкокорозчинних у такому напрямку: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HF} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$ [10]. Тому флюоритові родовища належать переважно до найбільш молодих ендегенних утворень регіонів.

Таким чином, флуор і лантаноїди — компоненти, що брали участь у кристалізації флюориту Суцано-Пержанської зони Волинського мегаблока УЩ, мають мантійне походження. При цьому флюїдні потоки в процесі надходження з мантійних глибин до середовища кристалізації флюориту втрачали у великих кількостях лише європей. Відхилення від хондритового відношення решти лантаноїдів у флюоритах досліджуваного району незначні: більші притаманні для La–Sm більшості досліджуваних зразків, відношення Gd–Lu переважно відповідає хондритовому.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Галецький Л.С., Науменко У.З., Чернієнко Н.М. Основні типи рудоносних структур України. *Мінеральні ресурси України*. 2016. № 4. С. 12–19.
2. Металиди С.В., Нечаев С.В. Суцано-Пержанская зона. Геология, минералогия, рудоносность. Киев: Наук. думка, 1983. 135 с.
3. Чумак Д.М. Флюорит. *Металічні і неметалічні корисні копалини. Т. 2. Неметалічні корисні копалини*. Київ, Львів: Центр Європи, 2006. С. 239–250.

4. Пономаренко О.М., Самчук А.І., Красюк О.П., Макаренко Т.І., Антоненко О.Г. Аналітичні схеми пробопідготовки гірських порід та мінералів і визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS). *Мінерал. журн.* 2008. **30**, №4. С. 97–103.
5. Пономаренко О., Самчук А., Огар Т., Петриченко К., Попенко Е., Красюк О. Визначення рідкісноземельних елементів у гірських породах і мінералах методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою. *Геолог України.* 2012. № 3. С. 36–40.
6. McDonough W.F, Sun S.S. The composition of the Earth II. *Chem. Geol.* 1995. **120**. P. 223–253.
7. Архангельская В.В. Уникальный минеральный вид — редкоземельный флюорит с необычно высоким содержанием редких земель и иттрия. *Структура и разнообразие минерального мира: Материалы Междунар. минералог. семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 49–50.*
8. Гуров Е.П., Гурова Е.П. Флюоцерит из метасоматических пород Украинского кристаллического щита. *Мінерал. сб. Львов. геол. об-ва.* 1974. № 28, вып. 4. С. 41–43.
9. Гуров Е.П., Гурова Е.П., Логинова Л.Г., Лавицкая Ю.А. Флюоцерит из пегматитов и метасоматитов северо-западной части Украинского щита. *Зан. Всесоюз. минерал. о-ва.* 1975. Ч. 104, вып. 4. С. 455–458.
10. Возняк Д.К., Пономаренко О.М., Самчук А.І., Стрекозов С.М., Бельський В.М., Косоруков О.О. Особливості утворення Покрово-Кириївського плавикового шпату в Приазов'ї (Український щит). *Мінерал. журн.* 2017. **39**, № 1. С. 75–83.

Надійшло до редакції 02.06.2017

REFERENCES

1. Haletskyy, L. S., Naumenko, U. Z. & Cherniyenko, N. M. (2016). The main types of ore-bearing structure of Ukraine. *Mineral'ni resursy Ukrayiny*, No. 4, pp. 12-19 (in Ukrainian).
2. Metalidi, S. V. & Nechayev, S. V. (1983). Sushchany-Perga zone. *Geology, mineralogy, ore-bearing*. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
3. Chumak, D. M. (2006). Fluorite. *Mineral deposits of Ukraine. Vol. 2. Industrial mineral deposits* (pp. 239-250). Kyiv, Lviv: Tsentr Yevropy (in Ukrainian).
4. Ponomarenko, O. M., Samchuk, A. I., Krasyyuk, O. P., Makarenko, T. I. & Antonenko, O. H. (2008). Analytical Schemes of Microwave Decomposition of Rocks and Minerals and Microelements Determination in Them by Mass-Spectrometry with Induction Connected Plasma Method (ICP-MS). *Mineral. J.*, 30, No. 4, pp. 97-103. (in Ukrainian).
5. Ponomarenko, O., Samchuk, A., Ohar, T., Petrychenko, K., Popenko, E. & Krasyyuk, O. (2012). Definitions of rare earth elements in rocks and minerals by mass spectrometry induction coupled plasma (ICP-MS). *Ukrainian geologist*, No. 3, pp. 36-40 (in Ukrainian).
6. McDonough, W. F. & Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth II. *Chem. geol.*, 120, pp. 223-253.
7. Arkhangel'ska, V. V. (2008). Unique mineral look — rare-earth fluorite with unusually high content of infrequent lands and yttrium. *Proceedings of the International mineralogy seminar Structure and variety of the mineral world* (pp. 49-50). Syktyvkar: Geoprint (in Russian).
8. Hurov, E. P. & Hurova, Ye. P. (1974). Fluocerite from metasomatic rocks of Ukrainian shield. *Mineral. zb. Lviv. geol. t-va.*, No. 28, Iss. 4, pp. 41-43 (in Russian).
9. Hurov, E. P., Hurova, E. P., Lohinova, L. H. & Lavytskyy, Yu. A. (1975). Fluocerite from pegmatites and metasomatit of a northwest part of the Ukrainian shield. *Zap. vsesoyuz. mineral. o-va*, Pt. 104, Iss. 4, pp. 455-458 (in Russian).
10. Voznyak, D. K., Ponomarenko, O. M., Samchuk, A. I., Strekozov, S. M., Belskyy, V. M. & Kosorukov, O. O. (2017). Formation specifics of Pokrovo-Kyryiyv fluorspar deposit in Azov Region (Ukrainian Shield). *Mineral. j.*, 39, No. 1, pp. 75-83 (in Ukrainian).

Received 02.06.2017

А.Н. Пономаренко, Д.К. Возняк, А.И. Самчук, В.Н. Бельский

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины, Киев
E-mail: dkvoznyak@ukr.net

К ПРОИСХОЖДЕНИЮ ФЛЮОРИТА СУЩАНО-ПЕРЖАНСКОЙ РУДНОЙ ЗОНЫ (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

Докембрийским щитам присущи каналы, по которым происходило поступление вещества и тепла мантии в земную кору. Ими служат зоны глубинных разломов, кимберлитовые трубки, вулканы и другие дизъюнктивные дислокации. На мантийное происхождение указывают перидотитовые, кимберлитовые, лампроитовые и другие породы. Если магматические породы не вызывают возражений относительно мантийного происхождения, то связь ювенильных флюидов, которые проявляются в зоне глубинных разломов, с мантией требует обоснованных доказательств. На Украинском щите к таким объектам относится и Сущано-Пержанский глубинный разлом. Для обоснования его глубинной связи с мантией информативным оказался флюорит. Результаты его исследования легли в основу данной работы.

Ключевые слова: *флюорит, Сущано-Пержанская рудная зона, ICP-MS анализ, нормирование по хондриту.*

О.М. Ponomarenko, D.K. Voznyak, A.I. Samchuk, V.M. Belskyj

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation
of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: dkvoznyak@ukr.net

TO THE ORIGIN OF THE FLUORITE OF THE SUSHCHANY-PERGA ORE ZONE (UKRAINIAN SHIELD)

Precambrian shields are characterized by channels, through which the matter and heat of the mantle flow into the Earth's crust. They are zones of deep faults, kimberlite pipes, volcanoes, and other disjunctive dislocations. Peridotite, kimberlite, lamproite, and other rocks indicate the mantle origin. If igneous rocks do not cause objections to their mantle origin, the relationship of juvenile fluids that appear in the zone of deep faults with the mantle requires a well-founded evidence. On the Ukrainian Shield, such objects include the Sushchany-Perga deep fault. To substantiate its deep connection with the mantle, fluorite was informative. The results of its research formed the basis of this work.

Keywords: *fluorite, Sushchany-Perga ore zone, ICP-MS analysis, chondrite-rationing.*