УДК 549.621.98 (477/478)

Ю.С. Цымбал, С.Н. Цымбал

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины 03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34 E-mail: tsymbal@igmof.gov.ua

ПИРОПЫ ИЗ ТЕРРИГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАССЕЙНА ВЕРХНЕГО ТЕЧЕНИЯ р. ДНЕСТР И ИХ ВЕРОЯТНЫЕ КОРЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ

Приведены результаты изучения морфологии, окраски и состава пиропов из мелового флиша и четвертичных аллювиальных отложений. Пиропы представлены мелкими (<1 мм) неокатанными и в разной степени окатанными обломками более крупных зерен. Цвет их преимущественно красный, оранжево-красный и оранжевый. Есть зерна фиолетово-красной, лиловой и розовой окраски. По оптико-спектроскопическим особенностям (высокая концентрация центров ${\rm Fe_{VIII}}^{2^+}$, наличие интенсивной полосы переноса заряда ${\rm O}^{2^-} \rightarrow {\rm Fe}^{3^+}$, смещение полос поглощения центров ${\rm Cr_{VI}}^{3^+}$ в длинноволновую область) и по положению на диаграмме цветности $\lambda_k - p_c$ пиропы из меловых и четвертичных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр существенно отличаются от пиропов из кимберлитов и щелочных базальтоидов разных регионов. Вместе с тем они имеют сходство с пиропами из перидотитов и пироксенитов расслоенных интрузий палеозойского возраста, известных в пределах Богемского массива. По химическому составу преобладают пиропы с содержанием Сг₂О₂ менее 4 %. Более высокохромистые разновидности их встречаются редко (Сг₂О₃ - до 8,2 %). Среди них есть пиропы, которые деплетированы несовместимыми редкими и редкоземельными элементами-примесями (их около 10 % от изученных) или в разной степени обогащены ими. Геохимические исследования показали, что обогащение пиропов несовместимыми элементами не зависит от их первичного состава. Оно связано с наложенным глубинным метасоматозом. Значения температуры равновесия пиропов в материнских перидотитах варьировали от 700 до 1125 °С (рассчитаны по Ni-термометру). Для деплетированных разновидностей они составляли 950-1000 °С, что позволяет предполагать их образование на глубине 110-120 км. На основании особенностей изученных пиропов сделан вывод, что коренными источниками большинства их в меловой и палеогеновый флиш бассейна верхнего течения р. Днестр были палеозойские интрузии пироповых перидотитов и пироксенитов, расположенные на территории Богемского массива. В четвертичные аллювиальные отложения пироп поступал в результате размыва реками более древних пиропсодержащих осадочных пород, в основном мелового и палеогенового флиша, широко распространенных в пределах северо-восточного склона Украинских Карпат.

Ключевые слова: Украинские Карпаты, бассейн р. Днестр, терригенные отложения, пироп.

Введение. Бассейн верхнего течения р. Днестр расположен в пределах северо-восточного склона Украинских Карпат и Предкарпатского передового прогиба. Основные притоки Днестра здесь — реки Быстрица, Тысменица, Стрый, Свича, Ломница, Быстрица Солотвинская и Быстрица Надворнянская. Они берут начало в высокогорной Кросненской (Силезской) зоне Карпат и текут в северо-восточном направлении, пересекая в среднем течении Скибовую зону Карпат, в нижнем — Внутреннюю и Внешнюю зоны Предкарпатского прогиба.

© Ю.С. ЦЫМБАЛ, С.Н. ЦЫМБАЛ, 2014

Кросненская и Скибовая зоны представляют собой серию чешуй (скиб) мел-палеогенового терригенного флиша, имеющих "карпатское" простирание и надвинутых одна на другую в сторону Предкарпатского прогиба. Последний выполнен мощной толщей молассовых образований неогена, залегающих во Внутренней зоне прогиба на мел-палеогеновом флише, во Внешней зоне его — на мезозойских отложениях края Восточно-Европейской платформы.

Все правые притоки р. Днестр текут вкрест простирания основных структурных (структурно-фациальных) зон Карпат и Предкарпатского прогиба. Они, как правило, наследуют

поперечные этим зонам разломы. На формирование аллювия рек большое влияние оказали в их верхнем и среднем течении мел-палеогеновый флиш, в нижнем — неогеновая моласса.

Повышенный интерес к изучению осадочных пород бассейна верхнего течения р. Днестр и ее притоков связан с выявлением Центральной экспедицией ВСЕГЕИ Мингео СССР в 1952—1955 гг. в современном аллювии ее среднего течения, на участке г. Каменец-Подольский — г. Могилев-Подольский — г. Каменка, кристаллов алмаза мантийного типа, в том числе крупностью до 3,0-3,6 мм. На этом основании названная экспедиция (Я.Р. Пахло, В.А. Ефремова, Н.И. Кривоборская, О.И. Кардопольцева) в 1956—1957 гг. провела шлиховое и малообъемное опробование четвертичного аллювия бассейна верхнего течения р. Днестр и ее притоков, флишевых отложений мелового и палеогенового возраста, а также неогеновых моласс. Общий объем обогащенных проб составил около 400 м³. В них впервые были установлены пиропы в количестве 1-5 знаков на пробу 20 л, изучены размер, морфология и окраска их зерен, по валовой навеске определен химический состав пиропа [1].

В 1983—1985 гг. на ранее выделенных участках повышенной концентрации пиропа Ровенская ГРЭ Мингео УССР (А.А. Дзидзинский и др.) провела дополнительное малообъемное опробование современного аллювия верховья р. Днестр и ее притоков — рек Стрый, Свича, Ломница, Быстрица Солотвинская и Быстрица Надворнянская, нижнечетвертичных флювиогляциальных отложений междуречья Днестр — Сан, а также гравелитов и конгломератов стрыйской свиты верхнего мела, палеогенового флиша и неогеновой молассы, развитых в бассейнах названных рек. Благодаря этому удалось выделить достаточно большое количество пиропов, исследование которых продолжается и в настоящее время.

Цель работы — установить типоморфные признаки пиропов из разновозрастных терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и определить возможные коренные источники их.

Методы исследований. Морфологию зерен пиропов изучали визуально и с помощью сканирующего электронного микроскопа *JSM*-6700-*F*. Химический состав пиропов определяли на микрозондовых приборах *JXA*-733, *Cameca*, *Camebax SX*-50 и других модификаций по общепринятым методикам. Анализы пиропов на редкие и редкоземельные элементыпримеси выполняли с помощью методов *LA-ICP MS* и *LA-MC-ICP MS* в *National Key Centre GEMOC Macquarie University* (Сидней, Австралия) при содействии проф. В.Л. Гриффина.

Для определения окраски пиропов использовали методы оптической спектроскопии и колориметрии. По изготовленным из зерен пиропов плоскопараллельным пластинкам получали оптические спектры поглощения в диапазоне 380-775 нм. Спектры записывали при комнатной температуре и стандартизированном источнике освещения на установке, созданной на базе микроспектрофотометра МСФ-10 и петрографического микроскопа МИН-8 производства ЛОМО (Россия). Измеренные через 5 нм значения величины поглощения приводили к толщине пластинки 1 мм и по ним рассчитывали колориметрические параметры λ_k (длина волны основного цветового тона) и p_{c} (густота основного тона).

Температуру образования пиропов оценивали по Ni-термометру [23].

Распространение, размер и морфология пиропов. В бассейне верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков широко распространены мощные толщи мел-палеогенового флиша и неогеновых моласс. Четвертичные отложения имеют незначительную мощность и развиты в основном в узких речных долинах. Во всех этих разновозрастных породах установлены пиропы. Местоположение изученных нами пиропов показано на рис. 1.

Меловой флиш сложен преимущественно песчаниками, алевролитами и сланцами, среди которых есть линзы и прослои гравелитов, галечников и конгломератов. Обломочный материал в галечниках и конгломератах представлен полимиктовыми песчаниками (преобладают), сланцами, филлитами и другими метаморфическими породами, а также эффузивами кислого и основного состава.

В меловом флише пиропы встречаются наиболее часто в разнозернистых песчаниках и гравелитах стрыйской свиты в верховьях р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор, села Стрильбичи, Тершов, Волошиново, Ясеница и др.). Содержание их составляет обычно меньше 10 зерен на 20 л породы и лишь в отдельных пробах достигает 250 зерен на 20 л. Размер зерен 0,1—0,5 мм, единичных — 0,8—1,2 мм. Это преимущест-

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2014. 36, № 3



Рис. 1. Схема расположения мест находок пиропа (1) и алмаза (2) в терригенных отложениях бассейна верхнего течения р. Днестр

Fig. 1. Scheme of location of pyrope (1) and diamond (2) in the terrigene sediments of the Dniester upper reaches basin



Рис. 2. Морфология зерен пиропа из песчаников и гравелитов стрыйской свиты верхнего мела (п.г.т. Старый Самбор)

Fig. 2. Morphology of the pyrope grains from sandstones and gritstone of the Upper Cretaceous (Stary Sambor vil.) Stryi series

венно обломки неправильной формы средней или высокой степени окатанности (рис. 2). На поверхности некоторых из них сохранились скульптуры гипергенного растворения с признаками механического износа. Сростки пиропа с другими минералами отсутствуют. Особенности морфологии зерен пиропов позволяют предполагать, что они поступали в прибрежную зону мелового моря из более древних осадочных пород или значительно удаленных коренных источников, претерпевших химическое выветривание.

Примерно такие же по крупности и морфологии зерна пиропов установлены в палеогеновом флише бассейнов верхнего течения р. Днестр и среднего течения рек Быстрица, Стрый, Свича (п.г.т. Старый Самбор, села Ясеница, Головецкое, Турка, Коростув, Выгода, Опор, Подбуж и др.), а также в неогеновой молассе бассейна р. Тысменица (конгломераты воротищенской свиты, окрестности г. Трускавец). Содержание пиропов в этих отложениях меньше 10 зерен на 20 л.

Четвертичные отложения имеют в основном аллювиальное происхождение. Ледниковые образования локально развиты лишь в междуречье Днестр — Сан, где представлены мореной и флювиогляциальными отложениями нижнечетвертичного возраста.

Морена сложена песчано-глинистым материалом со значительным количеством обломков гранитоидов, диоритов, амфиболитов, кварцитов и кремней. Мощность ее 1—3 м. Флювиогляциальные отложения образуют маломощную (до 3—4 м) толщу переслаивающихся суглинков, песков и галечников.



Puc. 3. Морфология зерен пиропа из нижнечетвертичных флювиогляциальных отложений (с. Крукеничи) *Fig. 3.* Morphology of the pyrope grains from Lower Quaternary fluvioglacial sediments (Krukenichi vil.)



Puc. 4. Морфология зерен пиропа из четвертичного аллювия р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор) *Fig. 4.* Morphology of the pyrope grains from_Quaternary_Dniester alluvium (Stary Sambor vil.)

Пиропы в них встречаются сравнительно часто. Местами содержание их достигает 300 зерен на 20 л (с. Крукеничи). Размер обычно не превышает 1 мм. Зерна пиропа представляют собой в разной степени изношенные обломки неправильной формы (рис. 3). На них имеются бугорчатые, черепитчатые и пирамидальные скульптуры гипергенного происхождения. Иногда эти скульптуры несут признаки окатывания.

Аллювиальные отложения четвертичного возраста распространены в пределах террас на отдельных участках речных долин.

Наиболее древняя — четвертая терраса. Она прослежена в долине верхнего течения р. Днестр на участке от п.г.т. Самбор до п.г.т. Старый Самбор и в долине среднего течения р. Стрый вблизи с. Верхнее Синевидное. В слагающих ее нижнечетвертичных галечниках и суглинках найдены единичные слабоокатанные зерна пиропа размером до 0,6 мм.

Третья терраса развита на правобережье р. Днестр в окрестностях с. Тершов и п.г.т. Старый Самбор, а также в долине р. Свича. Она сложена гравийно-галечными и суглинистыми отложениями среднечетвертичного возраста мощностью до 15 м. В них пиропы содержатся в количестве 1—5 знаков на 20 л. Зерна мелкие, слабоизношенные. Вторая и первая надпойменные террасы выявлены в долинах большинства правобережных притоков р. Днестр. Фрагменты их известны также в верховье р. Днестр (села Головецкое, Стрелки, Бусовиское и др.). Верхнечетвертичный аллювий представлен гравийногалечным и гравийно-песчаным материалом, супесями и суглинками мощностью 2—3 м. Содержание пиропа — 5—10 зерен на пробу 20 л. Зерна мелкие (до 0,7 мм), неизношенные, с матированной поверхностью.

Современный аллювий русловой фации представляет собой преимущественно валунно-галечный и галечно-гравийный материал, а в составе пойменной фации преобладает песчано-гравийный и глинисто-суглинистый материал с примесью галек. Пиропоносность его изучена сравнительно хорошо благодаря шлиховому и малообъемному опробованию, проведенному в 1956—1957 гг. Центральной экспедицией ВСЕГЕИ. По ее данным, содержание пиропа обычно составляет 1-5 зерен на пробу 20 л. Размер их редко превышает 0,5-0,7 мм. Это, как правило, обломки более крупных зерен с матовой или скульптурированной поверхностью. Они преимущественно неокатанные и слабоокатанные (рис. 4). Близкие по крупности и морфологии зерна пиропа

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2014. 36, № 3



Puc. 6. Морфология зерен пиропа из четвертичного аллювия р. Быстрица Солотвинская *Fig. 6.* Morphology of pyrope grains from Quaternary alluvium of the Bystrytsa Solotvynska riv.

обнаружены в современном аллювии р. Стрый (окрестности г. Стрый) и р. Быстрица Солотвинская (рис. 5, 6).

Таким образом, в разновозрастных терригенных отложениях бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков содержание пиропов, как правило, низкое. Они представлены мелкими (преимущественно меньше 1 мм) обломками и осколками неправильной формы, на поверхности которых нет реликтов келифитовых кайм, но имеются скульптуры растворения гипергенного происхождения и признаки механического изнашивания (окатывания). Эти особенности зерен пиропов свидетельствуют о том, что в бассейне нет их локальных коренных источников или они не вскрыты эрозией.

Окраска, оптико-спектроскопические и колориметрические особенности пиропов. Как известно, окраска пиропа служит важнейшим индикаторным признаком, широко используе-

мым для идентификации и поисков его коренных источников. Ее определяют обычно визуально при разных источниках освещения и хотя такие определения во многом субъективны, именно они наиболее распространены. Применение в минералогической практике методов оптической спектроскопии и колориметрии позволило получать объективные количественные показатели цветности — длину волны (λ_k , нм) и густоту (p_c , отн. ед.) основного цветового тона. С.С. Мацюк с соавторами [4-6] показали высокую эффективность их при изучении пиропов из кимберлитов, щелочных базальтоидов, перидотитов чешского типа и ореолов рассеяния. С применением этих методов нами были исследованы пиропы из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков. Для 300 зерен получены оптические спектры поглощения, характерные типы которых приведены на рис. 7. На основании положения и ин-



тенсивности полос поглощения установлено, что окраска пиропов обусловлена разным сочетанием хромофорных центров Cr_{VI}^{3+} , Fe_{VIII}^{2+} и Fe_{vi}³⁺ и их концентрацией. Большое влияние на нее оказывают полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ и катион $Ca^{2+.}$

В зависимости от соотношения названных центров пиропы образуют две группы. Пиропы первой группы имеют высокое содержание центров $\mathrm{Cr_{VI}}^{3+}$ и $\mathrm{Fe_{VI}}^{3+}$ и низкое — центров $\mathrm{Fe_{VIII}}^{2+}$. Они во многом подобны хорошо изученным [4] пиропам из перидотитов расслоенной интрузии, вскрытой скв. Т-7 в пределах Чешского Среднегорья. Количественно преобладающие пиропы второй группы отличаются от первой более низкой концентрацией центров Cr_{VI}^{3+} и Fe_{VI}^{3+} и высокой — центров Fe_{VIII}^{2+} . По спектроскопическим и колориметрическим особенностям они подобны пиропам из перидотитов и пироксенитов интрузий Бечвары, Ровхован, Могельно, Ничов и других, ассоциирующих с комплексами высокобарных гранулитов зоны Молданубия Богемского массива. В оптических спектрах пиропов, содержащих более 5 % СаО, наблюдается смещение полос поглощения центров Cr_{VI}³⁺ в длинноволновую область. Эту особенность С.С. Мацюк и др. [4-6] рассматривают в качестве одного из основных признаков отличия пиропов из перидотитов чешского типа от пиропов из ксенолитов перидотитов в кимберлитах Якутии.

λ, нм



Рис. 8. Диаграмма цветности пиропов из флиша стрыйской свиты верхнего мела верховья р. Днестр (полые кружочки) и нижнечетвертичных флювиогляциальных отложений междуречья Днестр — Сан (залитые кружочки). Поля цветности гранатов глубинных парагенезисов (цифры в кружочках) из кимберлитов по данным [6]: 1 — дунитов, 2 — гарцбургитов, 3 — верлитов, 4 — хромшпинель-пироповых перидотитов, 5 полнокристаллических лерцолитов, 6 — катаклазированных порфировых лерцолитов, 7 — пиропов желвакового типа, 8 — ильменитовых перидотитов, 9 — вебстеритов, 10 — магнезиальных клинопироксенитов, 11 — Mg-Fe эклогитов, 12 — корундовых эклогитов, 13 — дистеновых эклогитов; поля цветности гранатов из интрузии пироповых перидотитов вблизи трубки Лингорка (в клеточку) и из перидотит-пироксенитовых интрузий среди гранулитов и гнейсов других районов Богемского массива (серое), по данным [4, 5] Fig. 8. Chromaticity diagram of pyrope from the Stry flysch series of the Upper Cretaceous, upper Dniester reaches (open circles) and from Lower Quaternary fluvioglacial sediments of the territory between the Dniester and the San (filled circles). Fields of chromaticity of the garnets from deep-derived assemblages (the numbers in the circles) from kimberlites according to the data [6]: 1 -dunites, 2 harzburgites, 3 - wehrlites, 4 - chrome spinel-pyrope peridotites, 5 - holocrystalline lherzolites, 6 - cataclastic porphyry lherzolites, 7 - pyrope nodular type, 8 - ilmenite peridotites; 9 - websterites, 10 - magnesian clinopyroxenites, 11 - Mg-Fe eclogites, 12 - corundum eclogites, 13 - kyanite eclogites; fields of chromaticity of the garnet from pyropebearing peridotites near the pipe Lingorka (checked) and from the peridotite-pyroxenite intrusions among granulites and gneisses in other areas of the Bohemian massif (gray), according to [4, 5]

По результатам колориметрических исследований пиропов из флиша стрыйской свиты верхнего мела окрестностей п.г.т. Старый Сам-



Рис. 9. Диаграмма цветности пиропов из четвертичных аллювиальных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков. Поля цветности гранатов те же, что на рис. 8

Fig. 9. Chromaticity diagram of pyrope from Quaternary alluvial sediments of the Dniester upper reaches basin and its right tributaries. *Fields of chromaticity of garnets* are the same as on Fig. 8

бор, нижнечетвертичных флювиогляциальных отложений междуречья Днестр — Сан (с. Крукеничи), четвертичного аллювия верхнего течения р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор, с. Ясеница) и ее правых притоков построены диаграммы цветности их (рис. 8, 9). На эти диаграммы по данным [5, 6] нанесены поля цветности гранатов из ксенолитов разных по составу глубинных пород из кимберлитов Якутии, а также поля цветности пиропов из перидотитовой интрузии, вскрытой скв. Т-7 в районе Чешского Среднегорья, и некоторых интрузий пироповых перидотитов и пироксенитов, ассоциирующих с гранулитовыми комплексами зоны Молданубия. Сравнение этих диаграмм показывает, что пиропы из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков по колориметрическим параметрам близки или идентичны пиропам из интрузий перидотитов и пироксенитов, известных на территории Богемского кристаллического массива. Для их большинства значения λ_k колеблются в интервале 590— 610 нм, *p_c* — от 0,1 до 0,9 отн. ед. В терригенных отложениях бассейна верхнего течения



Рис. 10. Диаграммы $Cr_2O_3 - CaO$ для пиропов из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков: a - uз флиша стрыйской свиты верхнего мела (1) и нижнечетвертичных флювиогляциальных отложений (2); b - uз аллювия верхнего течения р. Днестр; c - uз четвертичного аллювия правых притоков р. Днестр – рек Стрый (1), Свича (2), Ломница (3), Быстрица Солотвинская (4) и Быстрица Надворнянская (5); d - uз перидотит-пироксенитовых интрузий и щелочно-базальтоидных трубок Лингорка и Гранатовый Верх по данным [2–4, 8, 9, 22, 38]; поля пиропов глубинных парагенезисов, по данным [7]: I - лерцолитового, II - верлитового, III - дунит-гарцбургитового

Fig. 10. Diagrams $Cr_2O_3 - CaO$ for the pyropes from terrigene sediments of the Dniester upper reaches basin and its right tributaries: *a* - from the Stryi flysch series of the Upper Cretaceous (1) and Quaternary fluvioglacial sediments (2); *b* - from alluvium of the_Dniester upper reaches; *c* - from Quaternary alluvium in right tributaries of the Dniester - Stryi rivers (1), Switcha (2), Lomnitsa (3), Bystritsa Solotvynska (4) and Bystritsa Nadvirna (5); *d* - from peridotite-pyro-xenite intrusions and alkaline basalt pipe Lingorka and Granatovy Verkh according to data [2-4, 8, 9, 22, 38]; *fields of pyropes from deep-derived assemblages*, according to [7]: *I* - lherzolite, *II* - wehrlite, *III* - dunite-harzburgite

р. Днестр и ее правых притоков отсутствуют разновидности пиропов дунитового, гарцбургитового и мегакристного типов, а пиропы верлитового типа встречаются лишь изредка.

В целом же диаграммы цветности пиропов из осадочных пород бассейна верхнего течения р. Днестр существенно отличаются от таковых для пиропов из кимберлитов Якутской и Архангельской алмазоносных провинций, щелочных базальтоидов Монголии и Минусинской впадины, лерцолитов и клинопироксенитов плутона Бени-Бушера, приведенных в работах [5, 6].

Химический состав пиропов. По визуальным определениям, а также данным оптико-спек-

троскопических и колориметрических исследований, пиропы из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр в большинстве своем имеют красную, оранжевокрасную и оранжевую окраску различной густоты. Редко встречаются также пиропы фиолетово-красного, лилового и розового цветов. Некоторые фиолетово-красные пиропы обладают синеватым "александритовым" эффектом. Для пиропов разных цветовых групп из флиша стрыйской свиты верхнего мела, а также из четвертичных флювиогляциальных и аллювиальных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков микрозондовым методом определен химический

Таблица 1. Представительные микрозондовые анализы пиропов из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр

 $\label{eq:table 1} Table \ 1. \ {\bf Representative\ microprobe\ analyses\ of\ pyrope\ from\ terrigene\ sediments}$

in the basin of the Dniester upper reaches

Номер ан	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		I		Homoonuu							
1	41 (0	0.10	0.027					ия 10.20	5.02	0.01	00.22
	41,69	0,10	20,37	3,58	0,00	9,66	0,50	18,38	5,03	0,01	99,32
2	41,92	0,30	20,22	3,75	0,00	8,06	0,33	19,76	4,66	0,05	99,05
3	42,13	0,24	22,32	1,57	0,00	8,22	0,26	19,71	4,93	0,03	99,41
4	42,42	0,23	21,42	2,87	0,00	6,94	0,21	20,05	5,44	0,01	99,59
5	41,54	0,24	21,57	1,87	0,00	9,52	0,37	18,82	4,39	0,04	98,36
6	41,89	0,37	22,28	1,09	0,00	8,61	0,29	19,00	4,86	0,07	98,46
7	42,15	0,17	22,12	1,44	0,00	9,26	0,33	19,17	4,79	0,03	99,46
8	41,82	0,30	21,39	1,83	0,00	9,33	0,37	19,27	4,05	0,04	98,40
9	41,94	0,17	21,98	1,34	0,00	9,64	0,45	18,75	4,92	0,04	99,23
10	42,01	0,34	22,14	1,45	0,00	8,44	0,27	19,26	4,84	0,05	98,80
11	41,90	0,14	21,88	2,11	0,00	9,81	0,48	18,62	4,72	0,04	99,70
12	42,22	0,33	21,66	1,54	0,00	8,59	0,28	19,20	4,81	0,08	98,71
13	42,20	0,26	22,15	1,32	0,00	9,07	0,44	19,81	4,32	0,01	99,58
14	41,82	0,33	21,26	3,00	0,00	7,68	0,28	19,39	5,35	0,05	99,16
15	41,91	0,13	21,12	2,92	0,16	8,21	0,35	19,53	5,18	0,04	99,55
16	41,99	0,23	21,46	2,12	0,00	8,70	0,36	19,02	4,90	0,05	98,83
17	42,03	0,47	21,25	2,17	0,00	7,63	0,21	20,00	5,06	0,06	98,88
18	41,86	0,21	21,34	2,12	0,00	8,92	0,29	19,17	5,18	0,01	99,10
19	41,83	0,17	22,30	1,63	0,00	9,18	0,40	18,95	4,87	0,01	99,34
20	42.25	0.30	21.86	1.38	0.00	8.95	0.33	19.55	4.76	0.03	99.41
21	41.50	0.27	20.43	3.19	0.00	8.85	0.36	18.51	4.85	0.00	97.96
22	41.68	0.19	20.53	3.41	0.00	7.65	0.27	18.91	5.56	0.03	98.23
23	41.45	0.16	20.84	3.38	0.00	7.44	0.25	18.81	6.27	0.05	98.65
24	40.82	0.24	18.05	6 34	0.00	7 57	0.20	18 12	6 53	0.03	97 90
25	41.61	0.32	20.83	3 00	0.00	8 17	0.30	19 15	5 36	0.05	98 79
26	41 50	0.06	20,05	3 55	0,00	7 52	0.25	19.27	5 86	0.01	98 76
20	41.81	0.12	10 05	3.84	0,00	7.81	0,25	18 00	5 43	0.01	98.27
27	40.97	0.10	20.20	3.68	0,00	10.20	0.45	17 53	5.05	0.02	98.20
20	40,97	0.19	20,20	3,08	0,00	6 00	0.20	10.78	5,05	0,02	00.27
29	41,75	0,20	20,89	2 00	0,00	8 20	0,29	19,70	5,70	0,03	00.54
21	41,99	0,12	20,24	2,40	0,00	0,29	0,35	10,90	1.07	0,02	00 00
22	41,04	0,40	21,39	2,40	0,00	0,42	0,19	19,29	4,05	0,00	90,02
32	40,94	0,14	20,11	5,90	0,00	7,30	0,21	10,72	0,15	0,02	97,01
24	41,48	0,20	21,30	2,18	0,00	7 20	0,42	10,98	4,90	0,04	90,/1 08.40
25	41,34	0,12	21,68	2,14	0,40	7,20	0,29	19,39	3,42	0,04	70,42
35	41,68	0,22	21,00	1,88	0,11	9,12	0,27	19,53	4,33	0,06	98,85
30	42,33	0,23	22,89	0,58	0,00	9,3/	0,39	19,88	4,10	0,03	99,80
5/	42,10	0,14	21,76	1,83	0,00	9,29	0,33	18,89	4,77	0,03	99,14
38	42,19	0,36	22,48	0,74	0,00	8,05	0,21	19,53	5,17	0,06	98,79
39	42,03	0,24	21,44	2,12	0,00	7,37	0,28	19,63	5,47	0,03	98,61
40	41,92	0,25	21,83	1,74	0,00	7,33	0,24	19,75	5,15	0,02	98,23
41	42,13	0,24	22,26	1,72	0,00	7,24	0,32	19,85	5,21	0,04	99,01
42	42,23	0,11	23,04	0,41	0,00	7,78	0,26	19,42	5,19	0,06	98,50
43	42,04	0,16	21,52	2,37	0,00	6,78	0,24	20,30	4,95	0,00	98,36
44	42,12	0,22	21,83	2,03	0,00	7,49	0,22	19,43	5,38	0,03	98,75
45	41,67	0,16	22,72	0,39	0,00	9,78	0,43	18,05	5,31	0,03	98,54
46	42,66	0,05	23,55	0,75	0,00	9,10	0,47	18,76	4,52	0,11	99,97
47	42,99	0,30	23,20	0,32	0,00	11,52	0,42	17,88	4,01	0,12	100,76
48	42,66	0,18	23,50	0,90	0,00	9,04	0,36	18,09	4,58	0,19	99,50
49	42,58	0,66	22,18	1,89	0,00	8,60	0,34	20,00	4,13	0,03	100,41

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
50	42 79	0.32	22.79	2.02	0.00	8 85	0.35	18.01	4 38	0.14	99.65
51	42,79	0,52	22,79	2,02	0,00	0,0J 7 27	0,55	10,01	4,50	0,14	00.61
51	43,33	0,08	21,97	2,41	0,00	/,3/ 0.52	0,56	19,30	4,09	0,00	99,01 101 20
52	45,09	0,12	21,25	3,73	0,00	0,33 7 20	0,30	10,34	3,00	0,00	00.61
53	41,71	0,14	17.43	2,41 6 00	0.00	7,39	0,42	20,03	6.88	0,00	99,01
55	42,03	0,22	21 12	3 15	0,00	7,40	0,42	17,34	5.61	0,11	90,02
56	43.65	0,27	21,12	1,10	0,00	6.91	0,57	10,09	5 38	0,00	100.66
57	43.45	0.12	23,00	1,70	0,00	0,71 0,41	0,50	19,04	4 09	0,11	100,00
58	43,43	0,12	22,99	2.58	0,00	9,41 8 01	0,45	10,55	4,09	0,00	00,45
59	42 35	0.41	21,42	2,58	0,00	10.01	$0,2^{j}$ 0.34	19,15	4 30	0,00	99,00
60	42,55	0.17	22,10	0.36	0,00	11.88	0.25	16,40	5 46	0,00	100.37
61	44 36	0.18	23,10	0,50	0,00	7 53	0,25	19,87	4 96	0.19	101.03
62	41 64	0.25	21.98	3 22	0.00	8 46	0.32	19,00	5 21	0.00	100.08
63	43 42	0.36	21,90	2 72	0.00	7 95	0.22	20.01	4 80	0.14	100,00
64	42.35	0.06	20.57	4.16	0.00	6.95	0.35	18.54	5.86	0.11	98.95
65	41.89	0.11	20.91	2.70	0.00	7.36	0.33	19,51	5.69	0.03	98.53
66	43.37	0.11	21.76	2.51	0.00	9.38	0.42	19.17	4.55	0.06	101.33
67	42.50	0.16	20.13	4.84	0.00	6.68	0.37	19.14	6.06	0.17	100.05
68	43.18	0.12	21.31	4.36	0.00	7.09	0.38	18.56	6.11	0.00	101.11
69	42.51	0.08	18.95	5.21	0.00	7.00	0.30	18.70	5.70	0.11	98.56
70	42,90	0,16	22,07	2,56	0,00	6,95	0,38	18,91	5,48	0,03	99,44
71	42,98	0,34	21,27	2,37	0,00	7,74	0,45	18,94	4,85	0,19	99,13
72	42,67	0,06	23,75	0,40	0,00	9,49	0,49	18,38	4,45	0,00	99,69
73	42,91	0,25	22,44	1,42	0,00	8,81	0,39	19,44	4,24	0,08	99,98
74	40,93	0,15	18,89	7,32	0,00	7,26	0,35	17,95	7,17	0,05	100,07
75	41,04	0,11	18,72	7,02	0,00	6,77	0,23	18,43	6,96	0,02	99,30
76	41,14	0,15	19,64	6,12	0,00	7,71	0,44	19,21	5,67	0,06	100,14
77	42,01	0,10	22,27	2,61	0,00	6,77	0,22	20,06	5,62	0,03	99,69
78	40,87	0,03	18,02	8,18	0,00	6,77	0,39	17,38	7,83	0,04	99,51
79	41,89	0,36	21,81	2,52	0,58	8,06	0,37	20,32	4,35	0,04	100,30
80	41,77	0,28	22,76	1,67	0,00	7,94	0,34	20,09	4,24	0,05	99,14
81	41,78	0,41	22,09	2,34	0,00	8,79	0,38	19,81	4,12	0,07	99,79
82	40,56	0,21	19,64	6,71	0,00	9,17	0,03	17,21	6,98	Н. о.	100,51
83	40,83	0,33	20,42	5,33	0,76	6,63	0,51	20,05	5,78	"	100,64
84	42,00	0,27	20,11	3,50	1,55	6,91	0,54	19,63	5,84	"	100,35
85	40,97	0,15	21,94	2,89	1,37	7,08	0,72	20,79	4,46	"	100,37
86	41,38	0,00	21,52	2,73	1,38	8,48	0,42	19,57	5,09	"	100,57
87	40,36	0,00	22,01	2,34	1,68	6,96	0,69	20,27	4,86	"	99,17
88	40,83	0,42	22,33	2,04	0,85	7,94	0,61	19,65	5,11	"	99,78
89	40,59	0,60	23,05	1,78	0,71	8,25	0,51	20,28	4,33	"	100,10
90	41,12	0,09	22,39	1,61	0,57	9,01	0,93	19,14	4,45	"	99,31
			Нижн	ечетверт	ичные флю	виогляциа	льные отл	ожения			
91	42,04	0,14	20,47	4,02	0,72	6,67	0,37	20,16	5,42	"	100,01
92	42,27	0,30	20,93	3,50	0,51	7,56	0,39	20,07	4,85	"	100,38
93	42,84	0,31	22,01	2,83	0,23	6,76	0,30	21,18	4,84	"	101,30
94	42,47	0,32	21,98	2,83	0,00	6,70	0,24	21,02	4,82	"	100,38
95	41,83	0,51	21,69	2,62	0,00	8,59	0,44	19,43	4,91	"	100,02
96	42,37	0,13	22,45	2,57	0,00	8,68	0,48	19,32	4,77	"	100,77
97	42,38	0,20	22,45	2,49	0,00	7,29	0,35	19,85	5,45	"	100,46
98	42,49	0,26	21,77	2,43	0,09	8,03	0,35	19,56	4,51	"	99,49
99	42,15	0,31	22,05	2,24	0,17	8,77	0,43	19,83	4,49	"	100,44
100	42,67	0,41	22,11	2,18	0,25	8,15	0,43	20,26	4,34	"	100,80
101	42,14	0,25	22,68	2,10	0,00	7,87	0,44	19,48	4,94	"	99,90
102	42,12	0,16	22,78	1,95	0,00	9,28	0,45	19,66	4,68	"	101,08
103	42,35	0,52	22,31	1,87	0,29	8,16	0,37	20,58	4,61	"	101,06

Продолжение табл. 1

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2014. 36, № 3

										Окончан	ие табл. 1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
104	41,92	0,53	22,01	1,79	0,00	9,07	0,33	19,38	4,11	Н. о.	99,14
105	42,48	0,26	22,74	1,70	0,11	8,01	0,36	20,52	4,81	"	100,99
106	42,86	0,32	23,07	1,64	0,00	8,33	0,38	19,26	4,80	"	100,66
107	42,10	0,21	22,92	1,64	0,00	9,37	0,46	19,59	4,71	"	101,00
108	42,57	0,41	22,57	1,64	0,05	8,74	0,40	19,74	4,49	"	100,61
109	41,93	0,30	22,60	1,59	0,00	8,37	0,36	19,95	4,66	"	99,76
110	42,56	0,39	22,50	1,58	0,14	8,66	0,32	19,79	4,43	"	100,37
111	41,61	0,21	22,34	1,50	0,45	8,55	0,38	20,04	4,70	"	99,78
112	42,31	0,52	22,55	1,40	0,43	8,70	0,33	20,23	4,50	"	100,97
113	41,76	0,35	22,71	1,33	0,16	7,37	0,30	20,95	4,62	"	99,55
Верхнемеловые отложения											
114	42,34	0,27	19,99	4,90	0,45	6,95	0,33	19,65	5,82	"	100,70
115	42,21	0,23	21,47	3,54	0,00	8,13	0,42	19,71	5,25	"	100,96
116	42,11	0,46	21,16	3,50	0,12	7,66	0,31	20,27	4,93	"	100,52
117	42,37	0,13	21,73	3,29	0,00	8,01	0,42	19,95	4,77	"	100,67
118	42,34	0,27	21,52	3,03	0,37	7,61	0,33	20,64	4,60	"	100,71
119	42,44	0,25	22,31	2,21	0,18	8,55	0,36	20,05	4,74	"	101,09
120	42,05	0,20	23,01	1,65	0,00	9,44	0,39	19,75	4,17	"	100,66
121	42,65	0,30	23,15	1,61	0,00	8,25	0,35	20,61	4,75	"	101,67
122	42,37	0,33	21,91	2,27	0,70	7,56	0,39	20,92	4,55	"	101,00
123	42,75	0,46	22,29	1,72	0,98	7,64	0,31	21,37	4,39	"	101,91
124	43,09	0,31	23,70	0,33	0,32	7,70	0,28	20,73	4,65	"	101,11

Примечание. Н. о. — не определяли.

N o t e. H. o. — no determined.

состав около 300 зерен. Представительные анализы их приведены в табл. 1. Результаты всех имеющихся анализов вынесены на диаграммы Cr₂O₃ — CaO (рис. 10). Сравнение последних показывает, что почти все изученные пиропы попали в поле пиропов лерцолитового типа и лишь небольшая часть их — в поле пиропов верлитового типа. Полностью отсутствуют пиропы дунитового и гарцбургитового парагенезисов. Пиропы однотипны не только по окраске, но и по химическому составу. Среди них преобладают низко- и умереннохромистые разновидности, содержание Cr₂O₃ в которых, как правило, не превышает 5 %, а CaO составляет 4,0-5,5 %. Характерно, что в лерцолитовую область диаграммы попали пиропы из меловых и четвертичных отложений не только из верховья р. Днестр, но и ее правых притоков. Пиропового компонента в них 70-75 мол. %, альмандинового — 15—20, гроссулярового — 1—9, уваровитового — 1—10 мол. %. Кноррингитового компонента обычно нет. Такие особенности состава пиропов лерцолитового типа свидетельствуют о том, что они относятся к малоглубинным образованиям. Судя по отсутствию кноррингитового компонента, их кристаллизация происходила в условиях относительно низкого давления. Температура равновесия большинства этих пиропов составляла 800—950 °С и только для небольшой части их — 700—800 °С (оценена по Ni-термометру).

Среди пиропов лерцолитового парагенезиса редко встречаются лиловые разновидности, содержащие 5,0-6,5 % Cr₂O₃ и 5,0-6,0-CaO. Они обогащены уваровитовым компонентом (до 15 мол. %) и имеют до 5 мол. % кноррингитового компонента. Подобные по составу и оптико-спектроскопическим особенностям пиропы известны в ксенолитах зернистых лерцолитов с низким содержанием клинопироксена из кимберлитов Якутии.

Есть также находки лиловых пиропов с содержанием 4-5% Cr₂O₃ и 5,5-6,0 — CaO, которые обнаруживают сходство с пиропами из ксенолитов хромшпинелевых перидотитов в кимберлитах.

Значительная часть светло-оранжевых пиропов, попадающих на диаграмме $Cr_2O_3 - CaO$ в низкохромистую область, относятся к вебстеритовому типу, а наименее хромистые из них — к пиропам из клинопироксенитов, из-



Рис. 11. Диаграмма Cr₂O₃ — CaO для пиропов из интрузий пироповых перидотитов и пироксенитов среднепалеозойского возраста, вскрытых на современном эрозионном срезе зоны Молданубия Богемского массива (см. табл. 4). Поля пиропов глубинных парагенезисов, по данным [7]: *I* — лерцолитового, *II* — верлитового, *III* — дунит-гарцбургитового

Fig. 11. Diagram $Cr_2O_3 - CaO$ for the pyrope from the middle Paleozoic intrusions of pyrope peridotites and pyroxenites, exposed to modern erosive shear in the Moldanubia terrain of the Bohemian massif (see Table 4). *Fields of pyropes from deep-derived assemblages*, according to [7]: I – lherzolite, II – wehrlite, III – dunite-harzburgite

вестных в составе расслоенных перидотитовых интрузий Богемского массива.

Пиропы верлитового парагенезиса как бы продолжают тренд собственно лерцолитовых пиропов, но отличаются от последних более высоким содержанием CaO (6,4—7,6 %) и Cr_2O_3 (6,1—8,2), более низким — Al_2O_3 (17,4—18,9) и MgO (17,3—18,8 %). FeO составляет 6,7—8,8 %, Fe₂O₃ обычно отсутствует. Эти пиропы обогащены уваровитовым компонентом (до 20 мол. %) и содержат кноррингитовый компонент (до 10 мол. %).

На рис. 10, d в приведена диаграмма Cr_2O_3 — СаО для пиропов из интрузии перидотитов, вскрытой скв. Т-7 в районе Чешского Среднегорья, и из ксенолитов перидотитов из близко расположенных к ней щелочно-базальтоидных трубок Лингорка и Гранатовый Верх. Аналогичная диаграмма для пиропов из проявлений перидотитов и пироксенитов, ассоциирующих с широко развитыми в зоне Молданубия Богемского массива гранулитами комплекса Гфель (Gföhl), приведена на рис. 11. При сравнении этих диаграмм с таковыми для пиропов из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков видно их большое сходство. Особенно это относится к пиропам с содержанием Cr_2O_3 менее 6,0 %.





Рис. 12. Диаграммы Zr — Y и Ti — Zr для пиропов из четвертичного аллювия верховья р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор). Поля пиропов, по данным [23]: *I* — сильно деплетированных; *II* — претерпевших низкотем-пературный метасоматоз; *III* — испытавших высокотемпературный метасоматоз; *IV* — умеренно деплетированных малоглубинных

Fig. 12. Diagrams Zr - Y and Ti - Zr for pyrope from Quaternary alluvium of the Dniester upper reaches (Stary Sambor vil.). *Fields of pyrope* according to [23]: I - strongly depleted pyrope fields; II - have undergone low-temperature metasomatism; III - have undergone high-temperature metasomatism; IV - moderately depleted low depth pyrope fields

Геохимические особенности пиропов. В 35 зернах низко- и умереннохромистых пиропов ($Cr_2O_3 - 1, 1-6, 3$ %) из четвертичного аллювия верховьев р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор) методом *LA-ICP MS* определены такие элементы-примеси, ppm: Ti - 335-3057; V - 93-300; Sc - 73-235; Ni - 11,1-60,2; Co - 23,3-36,9; Zr - 2,2-131,4; Hf - 0,05-2,2; Ga - 3,1-8,6; Y - 9,2-45,6; Sr - 0,06-1,38; Nb - 0,02-0,55; P3 \ni - 5,9-212,3 (табл. 2). Эти данные свидетельствуют о том, что пиропы неоднородны в геохимическом отношении.

Отчетливо обособляются две их группы: деплетированные и в разной степени обогащенные редкими и редкоземельными элементами.

Для деплетированных пиропов (их менее 10 % от изученных) характерно повышенное содержание Cr_2O_3 (2,9–3,9 %) и CaO (5,2–5,8 %) и низкое содержание, ppm: Y (9,2–10,1), Zr (2,0–14,0), P3Э (5,9–8,9) и Ti (335–907). На диаграммах Y – Zr и Zr – Ti они попадают в

поля пиропов из сильно деплетированных перидотитов (рис. 12). Нормированное по хондриту распределение РЗЭ показывает, что в этих пиропах средние и тяжелые лантаноиды резко преобладают над легкими. Спектры в области средних и тяжелых РЗЭ почти одинаковы по конфигурации. Некоторые различия их наблюдаются по распределению легких лантаноидов, особенно Nd, Pr, Sm и Eu.

Деплетированные пиропы обогащены такими когерентными элементами, как Ni (34—

Таблица 2. Содержание элементов-примесей в пиропах из четвертичного аллювия верховья р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор) Table 2. The content of trace elements in pyropes from Quaternary alluvium of the Dniester upper reaches (Stary Sambor vil.)

Номер ан.	Sc	Ti	V	Со	Ni	Ga	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	
1	111	586	168	33,8	14,4	6,7	0,10	12,1	30,4	0,08	0,013	0,10	0,05	0,62	
2	106	2056	158	32,4	32,2	6,5	0,63	17,9	22,6	0,16	0,042	0,23	0,05	0,53	
3	92	1493	116	33,0	25,8	4,9	0,26	29,2	48,3	0,08	0,047	0,36	0,15	1,80	
4	115	1415	136	32,0	43,6	4,6	0,08	22,9	11,7	0,15	0,020	0,07	0,03	0,38	
5	80	1255	104	33,8	14,8	6,2	0,10	19,4	21,8	0,02	0,014	0,04	0,03	0,21	
6	91	2301	115	35,1	21,3	4,9	0,20	36,7	52,8	0,03	0,017	0,10	0,05	0,63	
7	126	1183	95	36,9	24,9	5,2	0,11	45,6	35,0	0,04	0,017	0,05	0,05	0,40	
8	73	1519	111	33,9	17,8	7,6	1,21	20,6	25,6	0,49	0,840	3,20	0,25	1,15	
9	99	1241	95	35,8	15,8	4,8	0,13	35,5	34,2	0,03	0,013	0,08	0,04	0,44	
10	94	2042	105	33,2	15,6	5,1	0,18	40,1	51,1	0,05	0,020	0,34	0,05	0,39	
11	96	716	117	34,0	13,9	8,2	0,13	21,7	20,2	0,05	0,020	0,70	0,07	0,73	
12	91	2284	122	35,1	26,5	5,9	0,18	29,2	42,8	0,03	0,017	0,09	0,04	0,62	
13	81	1655	126	35,8	18,7	7,7	0,06	23,3	22,0	0,03	0,014	0,03	0,02	0,20	
14	103	1887	146	34,1	28,1	5,2	0,14	21,4	26,9	0,12	0,018	0,09	0,07	0,56	
15	110	808	180	35,7	36,1	5,6	0,17	10,1	14,1	0,16	0,037	0,40	0,17	1,44	
16	97	1828	159	35,9	25,1	6,7	0,12	23,7	26,7	0,04	0,015	0,05	0,03	0,41	
17	97	3057	186	36,5	31,5	7,6	0,39	24,2	45,4	0,10	0,114	0,47	0,10	1,02	
18	100	1531	149	35,8	14,5	6,7	0,22	25,0	15,0	0,07	0,770	0,21	0,05	0,51	
19	108	943	106	33,7	20,0	4,4	0,11	24,9	5,1	0,11	0,035	0,23	0,06	0,36	
20	88	2372	120	35,2	19,7	5,3	0,28	30,5	48,9	0,26	0,030	0,11	0,03	0,49	
21	106	1590	144	35,1	21,2	6,5	0,23	22,0	70,2	0,14	0,015	0,17	0,07	0,81	
22	133	1390	152	31,2	28,2	4,6	0,09	19,6	24,9	0,08	0,015	0,17	0,03	0,52	
23	186	1038	148	29,8	24,8	3,3	0,38	24,7	26,3	0,15	0,070	0,75	0,29	3,20	
24	196	1644	259	30,7	35,7	4,8	0,53	15,1	41,7	0,12	0,042	0,70	0,44	4,80	
25	110	2173	157	33,8	27,6	6,1	0,10	25,8	42,8	0,04	0,018	0,07	0,05	0,59	
26	143	335	145	32,0	34,3	3,4	0,52	9,5	2,2	0,21	0,054	0,23	0,04	0,18	
27	126	736	241	34,4	42,0	6,1	0,15	9,2	2,0	0,16	0,038	0,20	0,05	0,26	
28	107	1245	127	23,3	11,1	5,9	0,27	29,1	131,4	0,08	0,031	0,18	0,11	1,80	
29	124	1811	141	31,0	38,5	4,2	0,22	27,8	63,0	0,14	0,030	0,22	0,12	1,21	
30	138	907	300	33,4	34,2	8,6	0,08	10,1	6,5	0,11	0,026	0,21	0,07	0,40	
31	104	2416	143	32,5	28,4	6,1	0,28	24,5	35,7	0,07	0,034	0,22	0,05	0,81	
32	235	937	162	36,0	60,2	3,6	1,38	19,6	105,3	0,55	0,690	1,55	1,38	190,90	
33	91	1389	110	37,4	20,0	6,5	0,16	25,4	23,9	0,06	0,020	0,23	0,08	0,72	
34	124	932	97	32,2	36,3	3,1	0,20	32,9	16,2	0,09	0,018	0,17	0,05	0,50	
35	86	1298	92	33,3	19,3	5,6	0,20	25,1	36,3	0,05	0,022	0,25	0,10	0,96	

Примечание. Номера анализов соответствуют номерам в табл. 1.

N o t e. Analysis numbers are from Table 1.

42 ppm), Co (32—46), Sc (110—143), V (145— 300 ppm). Между содержанием V и Sc корреляция отсутствует. Согласно данным Ni-термометра, деплетированные пиропы находились в равновесии с оливином в материнских породах при температуре 960—1000 °C.

Обогащенные несовместимыми элементами пиропы разделены нами на две подгруппы: умеренно- и высокообогащенные.

В пиропах первой подгруппы содержание несовместимых элементов варьирует в преде-

Sm	Eu	Gd	Dy	Но	Er	Yb	Lu
0,69	0,25	1,26	1,80	0,43	1,38	1,69	0,29
0,61	0,37	1,55	2,80	0,68	2,30	2,50	0,41
1,27	0,41	2,40	4,20	1,11	3,60	3,90	0,64
0,61	0,31	1,58	3,50	0,89	2,70	2,80	0,45
0,49	0,32	1,72	3,10	0,76	2,30	2,40	0,35
0,88	0,47	2,70	5,60	1,40	4,70	5,10	0,93
0,66	0,38	2,40	6,00	1,75	6,20	7,70	1,28
0,67	0,32	1,61	3,30	0,79	2,50	2,40	0,40
0,64	0,40	2,40	5,10	1,39	4,00	4,70	0,76
0,75	0,50	2,90	6,10	1,61	4,90	5,20	0,83
0,74	0,38	1,90	3,20	0,82	2,40	2,70	0,43
0,85	0,49	2,30	4,60	1,09	3,30	3,40	0,50
0,40	0,26	1,46	3,40	0,89	2,70	3,20	0,53
0,74	0,39	1,70	3,30	0,73	2,30	2,40	0,37
0,69	0,25	0,82	1,28	0,36	1,33	1,80	0,32
0,57	0,34	1,63	3,30	0,92	2,80	3,10	0,48
0,99	0,53	2,10	3,70	0,92	2,80	3,10	0,48
0,61	0,34	1,80	3,60	0,91	2,80	3,20	0,50
0,41	0,21	1,30	3,70	0,95	3,20	4,10	0,72
0,72	0,46	2,40	4,80	1,16	3,60	3,90	0,64
0,89	0,45	2,20	3,60	0,86	2,50	2,50	0,40
0,59	0,33	1,61	2,90	0,73	2,30	2,50	0,38
1,23	0,31	1,59	3,50	0,93	3,10	3,80	0,69
2,40	0,87	3,00	2,80	0,57	1,70	1,90	0,32
0,88	0,46	2,20	4,20	0,93	2,70	2,90	0,43
0,12	0,06	0,36	0,98	0,35	1,29	1,90	0,37
0,17	0,07	0,55	1,14	0,33	1,15	1,73	0,30
1,90	0,69	3,60	5,10	1,06	3,00	3,20	0,39
1,26	0,51	2,50	4,30	1,06	3,30	3,40	0,63
0,19	0,09	0,52	1,30	0,36	1,30	1,60	0,31
0,94	0,43	2,10	3,70	0,93	3,00	3,10	0,46
3,70	0,40	4,30	3,30	0,70	2,30	2,60	0,54
0,79	0,35	2,10	4,10	0,93	2,90	3,10	0,46
0,62	0,33	2,00	4,50	1,25	4,20	5,10	0,84
0,80	0,34	2,00	3,90	1,00	3,00	3,20	0,47

лах, ppm: Y — от 12—15 до 40—45; Zr — от 11— 15 до 50—53; Ti — от 550—700 до 2000—2400; $P3\Im$ — от 4—8 до 20—35. Причем между значениями содержания Y и P3Э, Zr и P3Э наблюдается прямая зависимость, тогда как между значениями содержания Ti и P3Э она проявлена слабо.

На диаграмме Ti — Zr эти пиропы попадают преимущественно в правую часть поля пиропов из сильно деплетированных перидотитов, а на диаграмме Zr – Y – в поле пиропов из умеренно деплетированных низкотемпературных перидотитов и частично вблизи него (рис. 12). Спектры распределения РЗЭ по конфигурации в большинстве своем однотипны и подобны таковым для пиропов из ксенолитов равномернозернистых лерцолитов в кимберлитах. По сравнению с сильно деплетированными пиропами, эти больше обогащены средними и тяжелыми РЗЭ и имеют более дифференцированное распределение легких лантаноидов. В отдельных пиропах наблюдалось значительное увеличение содержания легких РЗЭ, а также наличие Sr и Nb. На диаграмме Zr — Y они занимают промежуточное положение между полями пиропов с признаками высокотемпературного метасоматоза и пиропов из низкотемпературных умеренно деплетированных перидотитов.

В пиропах первой подгруппы когерентные элементы содержатся в целом в меньшем количестве, чем в сильно деплетированных пиропах, ppm: V — 95—185; Sc — 70—130; Ni — 14—43; Co — 23—27. Судя по содержанию Ni, пиропы этой подгруппы кристаллизовались в широком интервале значений температуры от 750 до 1025 °С. Между температурой образования пиропов и содержанием в них несовместимых элементов корреляция отсутствует. Вместе с тем отчетливо проявлена обратная зависимость между температурой равновесия пиропов и содержанием в них FeO, заметна тенденция увеличения MgO и Cr₂O₃ в пиропах с повышением температуры их образования. Это позволяет считать пиропы продуктом разноглубинного фракционирования магмы ультраосновного состава при постепенном снижении *РТ* параметров. Материнские породы пиропов, представленные в основном малоглубинными лерцолитами и, в меньшей мере, пироксенитами, были несколько обогащены несовместимыми элементами в результате наложенного низкотемпературного глубинного метасоматоза.



Рис. 13. Диаграмма Zr/Y — Y/Ga для пиропов из четвертичного аллювия верховья р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор). Поля пиропов из архейской (Ar), протерозойской (Pt) и более молодой (<1000 млн лет) литосферной мантии, по данным [17]. Разновидности пиропов: 1 — сильно деплетированные; 2 — умереннообогащенные несовместимыми элементами; 3 — высокообогащенные несовместимыми элементами; 4 — верлитового типа

Fig. 13. Diagram Zr/Y — Y/Ga for pyrope of Quaternary alluvium of the Dniester upper reaches (Stary Sambor vil.). *Pyrope field* of Archean (Ar), Proterozoic (Pt) and younger (<1000 Ma) lithospheric mantle, according to [17]. *Pyrope varieties:* 1 — strongly depleted, 2 — moderately enriched in incompatible elements, 3 — highly enriched in incompatible elements, 4 — wehrlite type pyropes

К умереннообогащенным несовместимыми элементами пиропам можно отнести также их разновидности верлитового типа. При сравнительно высоком содержании Cr_2O_3 (6,34 %) и CaO (6,5) и низком MgO (18,1), Al_2O_3 (18) и FeO (7,5 %) они в повышенном количестве содержат такие несовместимые элементы, как Ti (1644 ppm), Zr (41,7), P3Э (19,5), Y (15 ppm). Спектр распределения P3Э в этих пиропах близок таковому некоторых высокообогащенных несовместимыми элементами пиропов.

В пиропах верлитового типа установлено повышенное содержание когерентных элементов, ppm: V — 259; Sc — 196; Ni — 35,7; Co — 30,7. Температура образования их около 960 °C, т. е. близка к таковой для наиболее деплетированных пиропов. На диаграммах Ti — V, Y — V, Y — Sc, $T_{\rm Ni}$ — MgO, $T_{\rm Ni}$ — Cr₂O₃, $T_{\rm Ni}$ — Zr и $T_{\rm Ni}$ — P3Э они располагаются обособленно от других разновидностей пиропов и только на диаграмме $T_{\rm Ni}$ — FeO ложатся на общий тренд. Отмеченные геохимические особенности пиропов верлитового типа обусловлены, с одной стороны, высоким содержанием оливина и клинопироксена в их материнской породе, с другой — воздействием на эту породу высокотемпературного глубинного метасоматоза.

Пиропы второй подгруппы встречаются редко. От других разновидностей их отличает наиболее высокое содержание Zr (63—131 ppm). На диаграмме Y — Zr эти пиропы попадают в поле пиропов, испытавших высокотемпературный метасоматоз. Вместе с тем они имеют разный первичный состав и температуру образования.

Один из этих пиропов (Cr₂O₃ — 3,9, CaO — 6,1 %) оказался значительно обогащенным РЗЭ (212 ppm) и Zr (105). В нем установлена аномально высокая концентрация легких РЗЭ (198,2 ppm), особенно Nd (190,9), и обычное для пиропов этого района содержание средних и тяжелых РЗЭ. На спектре распределения РЗЭ отчетливо проявлены положительная неодимовая и отрицательная европиевая аномалии. Пиропы с подобным типом распределения РЗЭ известны в девонских кимберлитах Припятского вала и восточной части Приазовского мегаблока Украинского щита. Этот пироп обогащен когерентными элементами, ppm: Sc — 235, V — 162, Ni — 60, Co — 36. Температура образования его составляла 1125 °С. На большинстве использованных нами геохимических диаграмм он занимает обособленное положение.

Второй пироп представлен разновидностью умеренной хромистости ($Cr_2O_3 - 3,68$ %) и кальциевости (CaO - 5,0) и повышенной железистости (FeO - 10,2 %). Он обогащен Zr (131 ppm) и в умеренном количестве содержит Ti, Y и P3Э. Спектр распределения P3Э подобен таковым для других пиропов с повышенной концентрацией легких лантаноидов. Этот пироп сильно деплетирован Ni (11 ppm) и Co (23) и несколько обогащен Sc и V. Температура образования его не превышала 700 °C (оценена по Ni-термометру).

Третий пироп, представленный умереннохромистой ($Cr_2O_3 - 3,20$ %) и умереннокальциевой (CaO - 4,8) разновидностью, имеет повышенное содержание Zr (70 ppm) и Ti (1590) при умеренном Y и P3Э. Примесь когерентных элементов в нем составляет, ppm: V – 144, Sc – 106, Ni – 21, Co – 35. Пироп образовался при температуре около 815 °C.

Четвертый пироп отличается от третьего более высокой хромистостью и кальциевостью ($Cr_2O_3 - 3,70$, CaO - 5,7%) и более низкой железистостью (FeO - 6,9 против 8,9%). Температура равновесия его около 985 °C.

Таким образом, геохимические исследования пиропов из четвертичного аллювия верхнего течения р. Днестр показали, что их обогащение несовместимыми редкими и редкоземельными элементами не зависит от первичного состава и *PT* условий образования, а обусловлено влиянием наложенного глубинного метасоматоза.

Наиболее деплетированные Y (9—15 ppm) и обогащенные Zr (60—131) пиропы из терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр на диаграмме Zr/Y — Y/Ga (рис. 13) попадают в поле пиропов из перидотитов палеопротерозойской мантии, а умереннообогащенные Y (20—40 ppm) и Zr (20—60) их разновидности — в поле пиропов из мантийных перидотитов неопротерозойского и фанерозойского возраста. Пиропы из мантийных перидотитов архейского возраста не установлены.

Минеральные включения в изученных пиропах распространены мало. Чаще всего их находили в низкохромистых пиропах светлокрасного цвета. Некоторые удалось вскрыть и проанализировать. В результате были идентифицированы включения пикроильменита, клинопироксена и амфибола (табл. 3).

Пикроильменит образует игольчатые кристаллы черного цвета длиной до нескольких десятков микрон. В одном из пиропов с ним ассоциирует клинопироксен. Пикроильменит имеет высокое содержание TiO₂ (57,5-58,7 %), MgO (14,8—16,3) и гейкилитового компонента $(MgTiO_3 - 50 - 52)$. Содержание FeO составляет 20,7-25,8 %. В небольшом количестве установлены Cr₂O₃, Al₂O₃ и MnO. Высокая магнезиальность пикроильменита и отсутствие в нем примеси Fe₂O₃ позволяют предполагать, что он образовался при высокой температуре и низкой фугитивности кислорода. По морфологии кристаллов и химическому составу этот пикроильменит имеет сходство с включениями пикроильменита в пиропе из перидотита интрузии Бечвары (Богемский массив) [39].

Клинопироксен найден в низкохромистом пиропе ($Cr_2O_3 - 1,4\%$) совместно с пикроильменитом, значительно обогащенным TiO₂ и MgO. Он представлен высоконатриевой разновидностью ($Na_2O - 16\%$), соответствующей по составу жадеиту с небольшой примесью чермакитового и юриитового компонентов. Для него характерно высокое содержание Al_2O_3 (32,6%) и низкое — CaO, MgO, FeO, Cr_2O_3 и TiO₂. Алюминий находится в четверной и

Таблица 3. Состав пиропов из четвертичного аллювия р. Днестр (п.г.т. Старый Самбор) и включений в них пикроильменита, паргасита и жадеита

Table 3. Pyrope composition from Quaternary alluvium of the Dniester riv. (Stary Sambor vil.) and inclusions of picroilmenite, pargasite and jadeite in pyropes

	-	1	2	2		3		4	5
Компонент	Красный пироп	Паргасит	Оранжево- красный пироп	Эранжево- красный пироп Пикро- ильменит		Пикро- ильменит	Жадеит	Парі	гасит
SiO ₂	41,94	45,40	41,76	1,09	43,05	0,10	49,22	43,22	43,99
TiO ₂	0,36	1,22	0,32	57,52	0,13	58,01	0,21	0,67	0,84
Al ₂ O ₃	21,46	14,23	22,74	0,50	22,09	0,68	32,65	15,80	17,12
Cr ₂ O ₃	1,63	1,54	0,97	0,77	1,44	0,20	0,14	1,73	0,97
FeO	8,59	2,43	7,75	20,74	7,75	25,13	0,34	2,07	1,98
MnO	0,29	0,03	0,27	0,15	0,32	0,21	—	0,08	0,02
MgO	20,55	19,57	21,09	16,29	19,94	15,24	0,24	18,07	17,82
CaO	4,78	12,42	4,65	0,27	4,96	0,13	0,59	10,99	10,45
Na ₂ O	_	3,06	_	_	_	—	16,00	3,77	4,50
K ₂ O	_	0,40	_	_	_	—	0,18	0,55	0,56
Сумма	99,61	100,21	99,59	97,32	99,70	99,73	99,58	96,95	98,25

Примечание. 4—5— включения паргасита в пиропах из интрузии перидотитов, вскрытых скв. Т-7 вблизи трубки щелочных базальтов Лингорка [38].

Note. 4-5 – pargasite inclusions in pyropes from the intrusion of peridotites of open borehole T-7 near the pipe of Lingorka alkaline basalts [38].



Рис. 14. Схема расположения интрузий и проявлений пироповых перидотитов и пироксенитов среднепалеозойского возраста в пределах Богемского массива (по [32] с дополнениями): 1 — варисцийские гранитоиды (340-280 млн лет); 2 — однотипные и разные группы пород, испытавшие среднетемпературный-высокобарный метаморфизм; 3 — комплекс среднетемпературных-высокобарных метаморфических пород возрастом 400-370 млн лет; 4 — комплекс средне-высокотемпературных и высокоультравысокобарных метаморфитов возрастом 340 млн лет; 5 — низкотемпературные образования Саксотюрингии и Судет с включени-

ями низкотемпературных-высокобарных пород; 6 — среднетемпературные метаморфические образования Судет и Мораво-Силезии; 7 — верхнепротерозойские и нижнекарбоновые осадочные породы. Проявления пироповых перидотитов и пироксенитов: Т — интрузия, вскрытая скв. Т-7 в районе Чешского Среднегорья; К — Кутна Гора, Бечвары, Ратбор, Хотеборж, Ровхован; U — Угров; H — Горни Боры, Склене; N — Ничов; M — Могельно; D — Нови Дворы; B — Бискупице; P — Плезовице; L — Либин [19]; Совьи горы [15]

Fig. 14. Location scheme of the Middle Paleozoic intrusions and occurrences of pyrope peridotites and pyroxenites age within the Bohemian Massif (by [32] somewhat amended): 1 - Variscidian granitoids (340-280 Ma); 2 - monotonous and variscidian groups with Mt-HP rocks; <math>3 - complex with MT-HP rocks (400-370 Ma); 4 - complex with MT to HP and HP to UHP rocks (340 Ma); 5 - low temperature formations of the Saxothuringia and Sudetes, including LT-HP rocks; 6 - medium temperature metamorphic formations of the Sudetes and Moravo Silesia; 7 - Upper Proterozoic to Lower Carboniferous sedimentary rocks.*Occurrences of pyrope peridotites and pyroxenites:*<math>T - intrusion exposed by borehole T-7 in the Czech central area; <math>K - Kutna Hora, Bechvary, Ratbor, Chotěboř, Rovhovan; <math>U - Ugrov; H - Horni Bory, Sklene; N - Nichov; M - Mohelno; D - Nové Dvory; B - Biskupice; P - Plezovitse; L - Libin [19]; Gory Sowie [15]

шестерной координациях, причем Al_{VI} преобладает над Al_{IV} (соответственно, 1,03 и 0,30 ф. ед.). Это, а также наличие K_2O в жадеите указывают на высокобарические и высокотемпературные условия его кристаллизации. Включения подобного по составу клинопироксена в парагенезисе с высокомагнезиальным (MgO — 15,4 %) и высокотитанистым (TiO₂ — 58,7) пикроильменитом известны в низкохромистом пиропе из четвертичных отложений Новоград-Волынского блока Украинского щита [10].

Амфибол в виде изометричного включения микронного размера выявлен в низкохромистом пиропе ($Cr_2O_3 - 1,6\%$) оранжево-красного цвета. Он имеет высокую магнезиальность (mg = 0,93), повышенные кальциевость, глиноземистость и щелочность ($Na_2O + K_2O = 3,5\%$). Содержание Cr_2O_3 составляет 1,5, $TiO_2 - 1,2\%$. Алюминий находится преимущественно в четверной координации: $Al_{IV} =$

= 1,49, $Al_{VI} = 0,91 ф. ед. На классификацион$ $ной диаграмме в координатах <math>Al_{IV} - (K + Na)$ этот амфибол занимает промежуточное положение между эденитом и гастингситом, а на диаграмме в координатах $SiO_2 - (Mg/Mg + Fe)$ попадает в поле паргасита.

Паргаситы близкого состава в виде субовальных включений размером 30—60 мк в ассоциации с хром-алюминиевой шпинелью установлены в умереннохромистых пиропах из перидотитовой интрузии, вскрытой скв. Т-7 в пределах Чешского Среднегорья, и в низкохромистых пиропах из перидотитов интрузии Бечвары (Богемский массив) [39].

Исходя из состава пиропов и включенных в них пикроильменита, жадеита и паргасита, выявленных в четвертичном аллювии верховья р. Днестр (окрестности п.г.т. Старый Самбор), можно заключить, что они образовались в верхней мантии на сравнительно небольшой

глубине из малоокисленного высокотемпературного ультраосновного расплава, обогащенного Al, Ca, Na, Cr, Ti и водосодержащими флюидами.

Обсуждение результатов. Проведенные исследования пиропов из разновозрастных терригенных отложений бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков показали, что они представлены в основном низко- и умереннохромистыми разновидностями лерцолитового и пироксенитового типов. Пиропы верлитового типа встречаются редко, а дунитового и гарцбургитового — пока не установлены. Все пиропы относятся к верхнемантийным образованиям графит-пироповой фации глубинности. Среди них есть разновидности, деплетированные несовместимыми элементами-примесями и обогащенные ими в разной степени. Наличие последних свидетельствует о том, что их материнские породы испытали влияние глубинного метасоматоза.

Очень актуальным, но не решенным остается вопрос о коренных источниках пиропов. Впервые исследовавшие их М.А. Гневушев, В.А. Ефремова и Я.Р. Пахло [1] считали, что по химическому составу и физическим свойствам они близки к пиропам из алмазоносных кимберлитов и прогнозировали наличие последних в одной из питающих провинций карпатского флиша. Вместе с тем Я.Р. Пахло, В.А. Ефремова, Н.И. Кривоборская, О.И. Кардопольцева в 1957—1958 гг. высказывали предположение, что в мел-палеогеновый флиш пиропы поступали в результате размыва промежуточных коллекторов палеозойского возраста, распространенных в пределах Богемского кристаллического массива и Келецко-Сандомирского кряжа.

Нами получены убедительные доказательства того, что коренными источниками пиропов в мел-палеогеновый флиш бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков были пироповые перидотиты среднепалеозойского возраста, интрузии которых расположены на Богемском кристаллическом массиве (рис. 14).

Наиболее известна среди них расслоенная интрузия пироповых перидотитов, вскрытая скв. Т-7 на территории Чешского Среднегорья (северная часть зоны Саксотюрингия). Истинная мощность ее около 200 м. Она перекрыта осадочными породами верхнего мела. По данным [2—4, 9, 20, 22, 27, 28, 38 и др.], интрузия сложена порфировидными лерцолитами, среди которых в ее нижней части развиты маломощные прослои пироксенитов, в средней и верхней частях — дунитов. Содержание пиропа в лерцолитах колеблется от 3,5 до 10,7, в дунитах — менее 2 %, размер зерен составляет, соответственно, 1-10 и 1-4 мм. Цвет пиропа в лерцолитах красный и оранжево-красный, в дунитах фиолетово-красный, в пироксенитах светло- и розовато-оранжевый. Большинство пиропов имеют низкую хромистость (Cr₂O₂ – 1-4 %) и умеренную кальциевость (СаО -4-5). Изредка встречаются также пиропы с повышенным и высоким содержанием Cr₂O₃ (4-11,5 %), CaO (5-7,5) и кноррингитового компонента (до 15-20 мол. %). На диаграмме Cr₂O₃ - CaO они попадают в поле пиропов лерцолитового типа (рис. 10, *d*), а на диаграмме цветности $\lambda_{\kappa} - p_c$ — в нижнюю часть поля пиропов из катаклазированных порфировых и порфировидных лерцолитов (рис. 8). Некоторые исследователи [3] считают, что дифференциация расплава, исходного для вскрытой скв. Т-7 интрузии, и образование слоев дунитового, лерцолитового и пироксенитового состава началось еще в мантийных условиях и завершилось в земной коре на гипабиссальном уровне. Древнейшие осадочные породы, в которых установлены характерные для этой интрузии пиропы, — это песчаники верхнего карбона [8, 9], что подтверждает ее среднепалеозойский возраст.

Большинство других интрузий пироповых перидотитов и пироксенитов расположены в пределах зоны Молданубия. Здесь они залегают среди высокобарных и высокотемпературных гранулитов комплекса Гфель возрастом 340 млн лет. Для этих интрузий характерно наличие в пироповых перидотитах тонких, обычно субпараллельных прослоев или линз пироповых пироксенитов. Часто пироповые перидотиты ассоциируют с шпинелевыми перидотитами. К наиболее изученным относятся интрузии Могельно, Нови Дворы, Бискупице, Горни Боры, Кутна Гора, Бечвары, Ратбор, Совьи Горы. Состав пиропов из этих интрузий приведен в табл. 4.

Интрузия Могельно — одна из самых крупных. Длина ее около 4, ширина от 0,3 до 2,0 км. Она сложена шпинелевыми и пироповыми перидотитами дунитового и гарцбургитового состава. По мнению [25], пироповые перидотиты образовались при температуре 1000—1250 °С и

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2014. 36, № 3

Номер ан.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма	Интрузия	Порода, автор
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	41.50	0.00	22.30	1.50	8.28	0.29	21.10	4.72	99.70	Nove Dvorv	Перидотит [34]
2	41 60	0.00	22 30	1 48	8 68	0.32	20.60	4 68	99 70		
3	40 34	0.09	21,50	1 03	16 60	1.06	13 43	6.08	100.26	Nove Dvorv	Клинопироксенит [18]
4	40.73	0.10	21,05	1 94	14 69	0.73	15,15	5 70	100,20	" "	"
5	40,00	0,10	21,59	1.62	16.88	1 28	13,22	5.46	100,50		"
6	40.32	0,03	21,07	1,02	14 37	0.73	15.86	5 70	100,07		
	40.15	0,05	21,50	2 27	14,97	0,75	15,00	5.68	100,27		"
8	30 01	0.05	21,24	1.64	18 25	0,79	13,14	5 35	100,31		"
0	41 50	0,05	21,25	1.07	7 52	0,70	21.80	1 72	00,55	Mohelno	
10	41,50	0,00	21,80	1 38	7,52	0,20	21,80	4,72	00 10	"	перидотит шпин. [34]
10	41,50	0,00	22,20	1,50	7.09	0,34	21,10	4,70 5 16	100 42	Mohalno	Порилотит [25]
11	42,05	0,19	22,37	1,09	7,30	0,29	20,52	5,10	100,43	"	перидотит [23]
12	42,23	0,14	22,29	1,50	9,04	0,45	19,39	3,23	100,55		"
13	42,52	0,25	22,43	1,01	0,95	0,34	20,94	4,04	99,00		"
14	42,15	0,10	22,79	1,33	7,44	0,32	20,41	3,00	99,00	Mahalma	Поличи от [4]
15	42,17	0,20	22,39	0,83	14.07	0,10	21,22	4,57	98,87	Nioneino	Перидотит [4]
10	41,10	0,22	21,57	0,75	14,8/	0,36	15,83	4,92	99,62	Biskupice	Пироксенит [33]
1/	41,12	0,15	22,34	0,58	12,96	0,41	1/,28	4,/3	99,57		
18	41,01	0,13	21,86	0,69	14,32	0,39	16,19	5,05	99,64		
19	40,94	0,21	21,98	0,33	14,64	0,38	16,32	4,61	99,41		
20	40,79	0,20	21,86	0,48	16,34	0,47	15,26	4,98	100,38		
21	40,62	0,19	20,98	1,60	14,59	0,42	15,60	5,69	99,69		
22	42,14	0,05	23,37	0,38	8,96	0,47	19,92	4,55	99,84	Horní Bory	Лерцолит [11]
23	42,09	0,08	23,11	0,45	9,62	0,41	19,33	4,79	99,88		
24	41,06	0,04	21,37	2,28	11,44	0,75	16,81	5,69	99,44	Horní Bory	Fe-перидотит [11]
25	41,24	0,04	22,72	0,53	13,77	0,49	15,31	6,27	100,37	Horní Bory	Верлит [11]
26	40,91	0,07	20,36	2,55	13,22	0,63	15,17	6,43	99,34		"
27	40,94	0,06	22,12	1,38	14,58	0,45	15,61	5,23	100,37	Horní Bory	Пироксенит [11]
28	41,04	0,09	21,58	1,56	14,81	0,50	14,21	5,65	99,44		"
29	41,43	0,06	22,48	1,06	12,47	0,45	16,00	6,35	100,30		
30	41,61	0,04	23,04	0,66	12,41	0,58	17,01	4,93	100,28		"
31	41,39	0,05	22,60	0,77	13,84	0,47	16,27	5,16	100,55		"
32	41,62	0,06	22,90	0,63	13,43	0,57	16,85	4,74	100,80		"
33	41,45	0,05	22,21	1,32	13,73	0,50	16,00	5,52	100,78	Horní Bory	Fe-перидотит [11]
34	41,54	0,10	22,34	1,21	13,72	0,57	16,04	5,33	100,85		"
35	42,07	0,05	23,12	0,41	12,90	0,51	17,23	4,52	100,81		
36	40,15	0,05	21,62	1,07	17,37	0,68	14,21	5,22	100,37	Horní Bory	Клинопироксенит [18]
37	40,76	0,07	21,92	1,27	13,98	0,45	17,26	4,61	100,32		"
38	41,15	0,02	22,63	0,41	13,37	0,44	17,26	5,02	100,30		"
39	41,02	0,13	21,55	1,34	13,70	0,40	17,13	4,71	99,98		"
40	41,49	0,28	21,91	2,32	10,05	0,41	18,16	5,08	99,70		"
41	42,00	0,62	21,03	2,21	8,22	0,26	21,14	4,46	99,94	Sklene	Перидотит [31]
42	42,48	0,52	22,30	0,91	8,53	0,31	21,50	4,02	100,57		"
43	41,27	0,00	22,33	1,12	10,20	0,37	19,67	4,95	99,90	Nihov	Вебстерит [18]
44	40,97	0,00	22,20	1,43	9,86	0,39	19,73	5,08	99,65	"	"
45	42,01	0,15	21,97	2,17	10,39	0,41	18,73	5,15	100,98	Kytna Hora	Клинопироксенит [18]
46	41,86	0,32	22,59	1,35	10,06	0,53	19,43	4,31	100,45		"
47	42,03	0,14	22,38	1,61	10,09	0,49	19,18	4,70	100,62		"
48	42,22	0,21	22,69	0,66	8,87	2,22	20,40	4,73	102,00	Kytna Hora	Лерцолит [3]
49	41,93	0,19	22,85	0,50	10,90	0,38	19,33	3,94	100,02	Kytna Hora	Лерцолит [3]
50	41,03	0,26	22,06	0,24	13,84	0,34	16,60	5,62	99,99	Kytna Hora	Вебстерит [3]
51	40,77	0,34	21,66	0,33	16,60	0,50	14,72	5,08	100,00		"

Таблица 4. Химический состав пиропов из интрузий перидотитов и пироксенитов зоны Молданубия Богемского массива Table 4. Chemical composition of pyrope peridotites and pyroxenites intrusions in the Moldanubik block of the Bohemian Massif

Окончание	табл.	4
-----------	-------	---

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
52	39,93	0,23	21,16	1,14	16,88	0,48	14,44	5,74	100,00	Kytna Hora	Клинопироксенит [3]
53	39,61	0,25	21,29	1,04	17,62	0,61	14,04	5,55	100,01	"	"
54	42,67	0,39	22,30	1,50	7,89	0,26	20,29	4,62	99,92	Ratbor	Перидотит [39]
55	42,34	0,50	21,98	1,49	7,87	0,27	19,97	4,64	99,06	"	"
56	42,49	0,31	20,91	3,37	6,67	0,28	19,87	5,53	99,43	"	"
57	42,36	0,39	21,59	2,14	7,24	0,27	20,03	4,87	98,89	"	"
58	42,66	0,47	21,91	1,58	7,78	0,29	19,81	4,75	99,25	"	"
59	42,56	0,05	22,34	1,57	7,96	0,32	19,65	4,78	99,23	"	"
60	42,38	0,23	22,44	1,33	7,90	0,29	20,02	4,50	99,09	"	"
61	42,32	0,26	21,34	2,45	7,74	0,32	19,26	5,31	99,00	"	"
62	42,44	0,39	21,96	0,90	9,39	0,25	18,92	4,63	98,88	Bečhvary	Перидотит [39]
63	41,65	0,07	18,20	6,42	7,05	0,35	18,88	6,43	99,05	Bečhvary	Лерцолит [4]
64	40,79	0,23	22,68	0,38	11,13	0,31	19,39	4,33	99,24	"	"
65	42,25	0,14	21,63	1,81	9,03	0,21	19,83	4,52	99,42	Chotěboř	Лерцолит [4]
66	41,56	0,01	22,34	2,45	8,80	0,22	19,74	5,17	100,29	Rovchovan	Лерцолит [4]
67	41,97	0,09	21,64	2,16	8,08	0,46	20,43	4,99	99,82	"	"

давлении 18—25 кбар в результате субдукции шпинелевых перидотитов в субокеаническую астеносферную мантию. Зерна пиропа размером 2—10 мм окружены келифитовыми каймами толщиной до 100 мкм и больше. Они низкохромистые ($Cr_2O_3 - 1,3-1,8$ %) и умереннокальциевые (CaO - 4,7-5,2), с низким содержанием TiO₂ (0,10—0,25 %). На пироповый компонент приходится более 70 мол. %.

Интрузия Нови Дворы представляет собой линзовидное тело длиной 1-2,5 км и мощностью до 15 м. По данным [32], она сложена пироповыми и шпинелевыми перидотитами, а также пироповыми пироксенитами, залегающими среди перидотитов в виде тонких субпараллельных прослоек, в которых пиропы часто образуют ламелли в клино- и ортопироксенах. По составу они низкохромистые ($Cr_2O_2 - 1 - 1$) 2 %) с несколько повышенным содержанием FeO (14,3–16,9), CaO (5,4–6,1) и MnO (0,7– 1,2 %). Пироповый компонент составляет 48— 62, альмандиновый — 24—35 мол. % Перидотиты этой интрузии происходят из субконтинентальной литосферной мантии и не несут признаков влияния субдукционных процессов [18].

Проявления Бечвары, Ратбор и Кутна Гора представлены несколькими небольшими интрузиями пироповых перидотитов с тонкими прослоями пироксенитов [4, 18, 39]. Зерна пиропа достигают 3—4 мм. Цвет оранжево-красный, единичных зерен — фиолетово-красный. Содержание Cr₂O₃ в первых не превышает 3—3,5 %, во вторых достигает 6—6,5. Пиропы из пироксенитов более железистые, чем из пери-

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2014. 36, № 3

дотитов. На пироповый компонент приходится 66—72, на альмандиновый — 13—20 мол. %. Для тех и других характерно высокое содержание центров $\operatorname{Fe_{VIII}}^{2+}$ при сравнительно низкой концентрации $\operatorname{Cr_{VI}}^{3+}$ и $\operatorname{Fe_{VI}}^{3+}$ [4].

Анализ имеющихся данных и палеогеографических реконструкций [16, 24, 35-37] показывает, что интрузия пироповых перидотитов в районе Чешского Среднегорья была "бронирована" осадочными породами верхнего мела и поэтому не поставляла пиропы в более молодые отложения. В то же время среднепалеозойские интрузии пироповых перидотитов и пироксенитов, развитые в пределах зоны Молданубия, начиная со времени своего образования в течение верхнего палеозоя, мезо- и кайнозоя не были перекрыты осадочным чехлом и могли поставлять пиропы в бассейны седиментации, в том числе расположенные на территории нынешних Украинских Карпат. Поскольку в этих интрузиях пироп является породообразующим минералом и некоторые из интрузий имеют значительные размеры, то именно они служили главными коренными источниками пиропов для флишевых отложений мел-палеогенового возраста, распространенных в бассейне верхнего течения р. Днестр и его правых притоков. Что же касается Мармарошского массива, то среди слагающих его пород нет интрузий пироповых перидотитов и пироксенитов. Поэтому считать его одним из возможных поставщиков пиропа при формировании мел-палеогенового флиша нет оснований. Не являлись таковыми также шелочнобазальтоидные трубки Лингорка и Гранатовый Верх, нефелиновые базаниты вулканов Козаков, Лутыния, Дубковичи и др., т. к. они имеют миоценовый возраст [8, 9, 12, 21, 26, 27, 30]. Развитые в юго-западной части Польши многочисленные дайки лампрофиров гипабиссальной и субвулканической фаций, представленные вогезитами, камптонитами, спессартитами, керсантитами и шонкинитами среднепалеозойского возраста (340—300 млн лет), не содержат ксенолитов пироповых перидотитов и пироксенитов [14]. В этой связи они не могут рассматриваться как возможные коренные источники пиропов.

Следует подчеркнуть, что на территории Богемского массива и его северо-восточного обрамления находки пиропов известны в терригенных отложениях верхнего карбона, перми и средней юры [8, 9, 13, 29, 35]. Продукты их размыва и переотложения служили дополнительным источником пиропов при формировании мелового и палеогенового флиша.

Четвертичные аллювиальные отложения р. Днестр и ее правых притоков образовались исключительно из материала местных осадочных пород и прежде всего мел-палеогенового флиша. В них нет пиропов, морфология зерен которых свидетельствовала бы о поступлении непосредственно из коренных источников.

Выводы. 1. Во флише верхнемелового возраста и в четвертичном аллювии бассейна верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков преобладают низко- и среднехромистые пиропы лерцолитового и пироксенитового типов. В небольшом количестве идентифицированы пиропы верлитового типа. Все они представляют собой мантийные образования графит-пироповой фации глубинности.

2. По химическому составу и оптико-спектроскопическим свойствам изученные пиропы значительно отличаются от таковых из кимберлитов. Коренными породами подавляющего их большинства были пироповые перидотиты и пироксениты среднепалеозойского возраста, которые известны в пределах Богемского кристаллического массива. Последний был важнейшей областью сноса терригенного материала во время формирования мелового и палеогенового флиша Западных и Восточных Карпат. В четвертичные аллювиальные отложения верхнего течения р. Днестр и ее правых притоков пироп поступал в основном в результате размыва местных более древних промежуточных коллекторов, прежде всего мел-палеогенового флиша.

Авторы выражают благодарность профессору В.Л. Гриффину (Макуори университет, Австралия) за выполнение анализов пиропов методом LA-ICP MS).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Гневушев М.А., Ефремова В.А., Пахло Я.Р.* Находки пиропа в верховьях Днестра // Материалы по изучению алмазов и алмазоносных районов СССР. Л., 1960. Вып. 40. С. 15—20.
- 2. *Кралова М*. Пиропы из гранато-пироксеновых перидотитов Чешского Среднегорья // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1965. № 10. С. 102—109.
- Маракушев А.А., Бобров А.В. Генетические типы алмазоносных горных пород // Геология алмазов настоящее и будущее. — Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 2005. — С. 528—541.
- Мацюк С.С., Вишневский А.А., Платонов А.Н., Харькив А.Д. Особенности состава и оптико-спектроскопические характеристики гранатов перидотитпироксенитовых интрузий Чешского массива // Минерал. журн. — 1987. — 9, № 3. — С. 15—27.
- 5. *Мацюк С.С., Зинчук Н.Н.* Оптическая спектроскопия минералов верхней мантии. М. : Недра, 2001. 428 с.
- Мацюк С.С., Платонов А.Н., Хоменко В.М. Оптические спектры и окраска мантийных минералов в кимберлитах. — Киев: Наук. думка, 1985. — 246 с.
- Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. — Новосибирск : Наука, 1974. — 264 с.
- Соболев Н.В., Харькив А.Д., Похиленко Н.П. Кимберлиты, лампроиты и проблема состава верхней мантии // Геология и геофизика. — 1986. — № 7. — С. 18—28.
- Харькив А.Д., Зинчук Н.Н., Крючков А.И. Геологогенетические основы шлихо-минералогического метода поисков алмазных месторождений. — М. : Недра, 1955. — 348 с.
- 10. *Цымбал Ю.С.* Включения пикроильменита и ассоциирующих с ним минералов в пиропах из терригенных отложений западной части Украинского щита // Мінерал. журн. 2007. **29**, № 1. С. 67—73.
- Ackerman L., Jelínek E., Medaris L.G.Jr., Ježek J., Siebel W., Strnad L. Geochemistry of Fe-rich peridotites and associated pyroxenites from Horní Bory, Bohemian Massif: Insights into subduction-related melt– rock reactions // Chem. Geol. – 2009. – 259. – P. 152–167.
- Ackerman L., Špaček P., Medaris L.G.Jr., Hegner E., Svojtka M., Ulrych Jr. Geochemistry and petrology of pyroxenite xenoliths from Cenozoic alkaline basalts, Bohemian Massif // J. Geosci. – 2012. – 57. – P. 199–219.
- 13. Aubrecht R., Meres S., Gradzinski M., Sykora M. Provenance of detritic garnets in the middle Jurassic

clastic sediments of the Cracow region // Mineralogia Polonica. Spec. Pap. – 2007. – **31**. – P. 47–52.

- Awdankiewicz M. Late Palaeozoic lamprophyres and associated mafic subvolcanic rocks of the Sudetes (SW Poland): petrology, geochemistry and petrogenesis // Geologia Sudetica. – 2007. – 39. – P. 11–97.
- Bakun-Czubarow N. Mineral chemistry of garnet lherzolites from the Sudetes, southwest Poland // Carnegie Institution of Washington Yearbook. — 1983. — 82. — P. 326—343.
- Biernacka J., Józefiak M. The Eastern Sudetic Island in the Early-to-Middle Turonian: evidence from heavy minerals in the Jerzmanice sandstones, SW Poland // Acta Geologica Polonica. — 2009. — 59, No. 4. — P. 545—565.
- Boyd F.R., Gurney J.J. Diamonds and the African Lithosphere // Science. 1986. 232. P. 472–477.
- Faryad S.W., Dolejš D., Machek M. Garnet exsolution in pyroxene from clinopyroxenites in the Moldanubian zone: constraining the early pre-convergence history of ultramafic rocks in the Variscan orogen // J. Metamorphic Geol. – 2009. – 27. – P. 655–671.
- Faryad S.W., Franěk, J., Vrána S. Garnet Peridotites and Pyroxenites, Quarry Pod Libínem // Geoline. – 2011. – 23. – P. 92–93.
- Fiala J. Pyrope of the some garnet peridotites of the Czech Massif // Kristallinikum. – 1965. – 3, No 3. – P. 55–74.
- Fiala J., Kopecký L. A genetic study of pyrope and other garnets in the Tertiary volcanic breccia at the Velký vrch and Malý vrch hills near Třtěno // Věst. Ústř. Úst. geol. – 1964. – **39**. – P. 267–272 (in Czech).
- Fiala J., Paděra K. The chemistry of the minerals of the pyrope dunite from borehole T-7 near Stare (Bohemia) // Tschermaks Min. Petr. Mitt. — 1977. — 24. — P. 205—219.
- Griffin W.L., Ryan C.G. Trace elements in indicator minerals: area selection and target evaluation in diamond exploration // J. Geochem. Explor. 1995. 53. P. 311–337.
- Grzebyk J., Leszczyński S. New data on heavy minerals from the Upper Cretaceous-Paleogene flysch of the Beskid Slaski Mts. (Polish Carpathians) // Geol. Quart. – 2006. – 50, No 2. – P. 265–280.
- Kamei A., Obata M., Michibayashi K., Hirajima T., Svojtka M. Two Contrasting Fabric Patterns of Olivine Observed in Garnet and Spinel Peridotite from a Mantle-derived Ultramafic Mass Enclosed in Felsic Granulite, the Moldanubian Zone, Czech Republic // J. Petrol. – 2010. – 51, No 1–2. – P. 1–23.
- Kopecky L., Pišova J., Pokorny L. Pyrope-bearing diatremes of the Českň středohoři Mountains // Sb. geologickych věd, Geologie, Praha. 1967. 12. P. 81–130.
- Kopecky L., Sattran V. Contribution to the genesis of pyrope in the Ćeské středohoří Mountains // Věst. Ústř. úst. geol. (Praha). – 1962. – 37. – P. 269–283 (in Czech).
- Kopecky L., Sattran V. Burried occurrences of pyropeperidotite and the structure of the crystalline basement in the extreme SW of the Českй středohoři mountains // Krystalinikum. — 1966. — 4. — Р. 65—86.

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2014. 36, № 3

- Martinek K., Stolfova K. Provenance study of Permian non-marine sandstones and conglomerates of the Krkonoše Piedmont Basin (Czech Republic): exotic marine limestone pebbles, heavy minerals and garnet composition // Bull. Geosci. – 2009. – 84, No 1. – P. 555–568.
- Matusiak-Malek M., Puziewicz J., Ntaflos T., Grégoire M., Downes H. Metasomatic effects in the lithospheric mantle beneath the NE Bohemian Massif: A case study of Lutynia (SW Poland) peridotite xenoliths // Lithos. – 2010. – 117. – P. 49–60.
- Medaris L.G., Ackerman L., Jelínek E., Toy V., Siebel W., Tikoff B. The Sklené garnet peridotite: petrology, geochemistry, and structure of a mantle-derived boudin in Moldanubian granulite // J. Geosci. – 2009 – 54. – P. 301–323.
- Medaris L.G., Beard, B.L., Jelínek E. Mantle-Derived, UHP Garnet Pyroxenite and Eclogite in the Moldanubian Gföhl Nappe, Bohemian Massif: A Geochemical Review, New P-T Determinations, and Tectonic Interpretation // Intern. Geol. Rev. – 2006. – 48. – P. 765–777.
- Medaris L.G., Jelínek E., Beard B.L., Valley J.W., Spicuzza M.J. Garnet pyroxenite in the Biskupice peridotite, Bohemian Massif:anatomy of a Variscan high-pressure cumulate // J. Geosci. – 2013. – 58. – P. 3–19.
- Medaris L.G., Wang H.F., Misar Z., Jelinek E. Thermobarometry, diffusion modelling and cooling rates of crustal garnet peridotites: two examples from the Moldanybian zone of the Bohemian Massif // Lithos. 1990. 25. P. 189–202.
- 35. Meres S., Aubrecht R. High (ultrahigh) pressure metamorphic terrane rocks as the source of the detrital garnets from the Middle Jurassic sands and sandstones of the Cracow Region (Cracow-Wieluń Upland, Poland) // Acta Geologica Polonica. – 2012. – 62, No 2. – P. 231–245.
- Oszczypko N., Salata D. Provenance analyses of the Late Cretaceous – Palaeocene deposits of the Magura Basin (Polish Western Carpathians) – evidence from a study of the heavy minerals // Acta Geologica Polonica. – 2005. – 55, No 3. – P. 237–267.
- Salata D. Detrial garners from the upper cretaceouspalaeocene sandstone of the Polish part of the Magura nappe and the Penniny klippen belt: chemical constraints // Annales Societatis Geologorum Poloniae. — 2004. — 74. — P. 351—364.
- Seifert A.V., Vrána S. Bohemian garnet // Bull. Geosci. - 2005. - 80, No 2. - P. 113-124.
- Vrána S. Mineral inclusions in pyrope from garnet peridotites, Kolín area, central Czech Republic // J. Geosci. – 2008. – 53. – P. 17–30.

Поступила 11.02.2014

REFERENCES

- 1. Gnevushev, M.A., Efremova, V.A. and Pahlo, Ya.R. (1960), *Materialyi po izucheniyu almazov i almazonosnyih rayonov SSSR*, Vyp. 40, Leningrad, pp. 15-20.
- 2. Kralova, M. (1965), *Izv. AN SSSR. Ser. geol*, No 10, pp. 102-109.

- Marakushev, A.A. and Bobrov, A.V. (2005), *Geologija* almazov - nastojashhee i budushhee, Voronezhskiy un-t, Voronezh, pp. 528-541.
- 4. Matsyuk, S.S., Vishnevskiy, A.A., Platonov, A.N. and Harkiv, A.D. (1987), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 9 No 3, pp. 15-27.
- 5. Matsyuk, S.S. and Zinchuk, N.N. (2001), *Opticheskaja spektroskopija mineralov verhnej mantii*, Nedra, Moskva, 428 p.
- Matsyuk, S.S., Platonov, A.N. and Homenko, V.M. (1985), *Light-spectrums and colouring of mantiynih minerals in kimberlitah*, Naukova dumka, Kyiv, 246 p.
- 7. Sobolev, N.V. (1974), *Deep inclusions in kimberlitah and problem of composition of overhead mantle*, Nauka, Novosibirsk, 264 p.
- 8. Sobolev, N.V., Harkiv, A.D. and Pohilenko, N.P. (1986), *Geology and geophysics*, No 7, pp. 18-28.
- Harkiv, A.D., Zinchuk, N.N. and Kryuchkov, A.I. (1955), *Heologo-genetic bases of shlisho-mineralogical method of searches of diamond-fields*, Nedra, Moskva, 348 p.
- Tsymbal, Yu.S. (2007), *Mineralogical Journal (Ukraine)*, Vol. 29 No 1, pp. 67-73.
- Ackerman, L., Jelínek, E., Medaris, L.G.Jr., Ježek, J., Siebel, W. and Strnad, L. (2009), *Chem. Geol.*, Vol. 259, pp. 152-167.
- Ackerman, L., Špaček, P., Medaris, L.G.Jr., Hegner, E., Svojtka, M. and Ulrych, Jr. (2012), *J. Geosci.*, Vol. 57, pp. 199-219 DOI: 10.3190/jgeosci.125
- Aubrecht, R., Meres, S., Gradzinski, M. and Sykora, M. (2007), *Mineralogia Polonica, Spec. Pap.*, Vol. 31, pp. 47-52.
- 14. Awdankiewicz, M. (2007), *Geologia Sudetica*, Vol. 39, pp. 11-97.
- Bakun-Czubarow, N. (1983), Carnegie Institution of Washington Yearbook, Vol. 82, pp. 326-343.
- Biernacka, J. and Józefiak, M. (2009), Acta Geologica Polonica, Vol. 59 No. 4, pp. 545-565.
- 17. Boyd, F.R. and Gurney, J.J. (1986), *Science*, Vol. 232, pp. 472-477.
- Faryad, S.W., Dolejš, D. and Machek, M. (2009), J. Metamorphic Geol., Vol. 27, pp. 655-671 DOI: 10.1111/ j.1525-1314.2009.00834.x
- Faryad, S.W., Franěk, J. and Vrána, S. (2011), *Geoline*, Vol. 23, pp. 92-93.
- 20. Fiala, J. (1965), Kristallinikum, Vol. 3 No 3, pp. 55-74.
- Fiala, J. and Kopecký, L. (1964), Věst. Ústř. Úst. geol, Vol. 39, pp. 267-272 (in Czech).
- 22. Fiala, J. and Paděra, K. (1977), *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, Vol. 24, pp. 205-219.
- 23. Griffin, W.L. and Ryan, C.G. (1995), J. Geochem. Explor., Vol. 53, pp. 311-337.
- 24. Grzebyk, J. and Leszczyński, S. (2006), *Geol. Quart.*, Vol. 50 No 2, pp. 265-280.
- Kamei, A., Obata, M., Michibayashi, K., Hirajima, T. and Svojtka, M. (2010), *J. Petrol.*, Vol. 51 No 1-2, pp. 1-23.
- Kopecky, L., Pišova, J. and Pokorny, L. (1967), Sb. geologickych věd, Geologie, Praha, Vol. 12, pp. 81-130.
- Kopecky, L. and Sattran, V. (1962), Věst. Ústř. úst. geol. (Praha), Vol. 37, pp. 269-283 (in Czech).
- 28. Kopecky, L. and Sattran, V. (1966), *Krystalinikum*, Vol. 4, pp. 65-86.

- Martinek, K. and Stolfova, K. (2009), *Bull. Geosci.*, Vol. 84 No 1, pp. 555-568 DOI: 3140/bull.geosci. 1064.
- Matusiak-Małek, M., Puziewicz, J., Ntaflos, T., Grégoire, M. and Downes, H. (2010), *Lithos*, Vol. 117, pp. 49-60 DOI: 10.1016/j.lithos.2010.02.005
- Medaris, L.G., Ackerman, L., Jelínek, E., Toy, V., Siebel, W. and Tikoff, B. (2009), *J. Geosci.*, 54, pp. 301-323.
- Medaris, L.G., Beard, B.L. and Jelínek, E. (2006), *Intern. Geol. Rev.*, Vol. 48, pp. 765-777.
- Medaris, L.G., Jelínek, E., Beard, B.L., Valley, J.W. and Spicuzza, M.J. (2013), *J. Geosci.*, Vol. 58, pp. 3-19.
- Medaris, L.G., Wang, H.F., Misar, Z. and Jelinek, E. (1990), *Litos*, Vol. 25, pp. 189-202.
- 35. Meres, Š. and Aubrecht, R. (2012), *Acta Geologica Polonica*, Vol. 62 No. 2, pp. 231-245.
- Oszczypko, N. and Salata, D. (2005), Acta Geologica Polonica, Vol. 55 No. 3, pp. 237-267.
- Salata, D. (2004), Annales Societatis Geologorum Poloniae, Vol. 74, pp 351-364.
- Seifert, A.V. and Vrána, S. (2005), *Bull. Geosci.*, Vol. 80 No 2, pp. 113-124.
- Vrána, S. (2008), J. Geosci., Vol. 53, pp. 17-30 DOI: 10.3190/jgeosci.018

Received 11.02.2014

Ю.С. Цимбал, С.М. Цимбал

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34 E-mail: tsymbal@igmof.gov.ua

ПІРОПИ ІЗ ТЕРИГЕННИХ ВІДКЛАДІВ БАСЕЙНУ ВЕРХНЬОЇ ТЕЧІЇ р. ДНІСТЕР І ЇХ ІМОВІРНІ КОРІННІ ДЖЕРЕЛА

Наведено результати вивчення піропів з крейдового флішу, а також четвертинних алювіальних відкладів басейну верхньої течії р. Дністер. Вони представлені неокатаними і в різній мірі окатаними уламками більших зерен, на яких збереглися скульптури гіпергенного розчинення. Розмір їх не перевищує 1,2 мм. Колір переважно червоний, оранжево-червоний і оранжевий, є різновиди фіолетово-червоного, лілового і рожевого забарвлення. Оптико-спектроскопічні та колориметричні дослідження піропів показали, що різне забарвлення їх обумовлене наявністю, комбінацією та концентрацією хромофорних центрів Cr_{VI}^{3+} , Fe_{VII}^{2+} і Fe_{VI}³⁺. Істотний вплив на нього мають смуга переносу заряду $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ і катіон Ca^{2+} . Серед піропів переважають низько- і помірнохромисті різновиди лерцолітового і піроксенітового типів. Трапляються також піропи верлітового типу. Охарактеризовано геохімічні особливості деплетованих і метасоматизованих різновидів піропів. Температура утворення піропів — від 700 до 1125 °С (визначено за Ni-термометром). Деплетовані піропи є високотемпературними (950-1000 °C) утвореннями, винесеними з глибини 110-120 км. Корінними джерелами більшості піропів із крейдового і палеогенового флішу басейну верхньої течії р. Дністер були піропові перидотити і піроксеніти середньопалео-

зойського віку, інтрузії яких відомі на території Богемського кристалічного масиву. У четвертинні відклади піроп надходив унаслідок розмиву місцевих проміжних колекторів, переважно крейдового і палеогенового флішу, широко розповсюдженого на північно-східному схилі Українських Карпат.

Ключові слова: Українські Карпати, басейн р. Дністер, теригенні відклади, піроп.

Yu.S. Tsymbal, S.N. Tsymbal

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine 34, Acad. Palladina Pr., 03680, Kyiv-142, Ukraine E-mail: tsymbal@igmof.gov.ua

PYROPES OF TERRIGENE SEDIMENTS OF THE BASIN OF THE DNIESTER UPPER REACHES AND THEIR PROBABLE PRIMARY SOURCES

The results of the study on the morphology, color and composition of the Cretaceous flysch pyropes and Quaternary alluvial deposits are presented. The pyropes are represented by small (<1 mm), sharp-edged and variously rounded fragments of coarser grains. Their color is mostly red, orange–red and orange. Some grains are violet-red, purple and pink colored. Pyropes of Cretaceous and Quaternary deposits in the Dniester upper reaches significantly differ from pyropes of kimberlites and alkali basalts from different regions by their optical spectroscopic characteristics (high concentration of Fe_{VIII}²⁺ centers, presence of

an intense $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ charge-transfer band, shift of the Cr_{VI}³⁺ absorption bands centers to longer wavelengths) and position on the chromaticity diagram $\lambda_k - p_c$. However, they are similar to pyropes of peridotites and pyroxenites from Paleozoic layered intrusions, located within the Bohemian massif. By chemical composition pyropes with Cr₂O₂ content below 4 % are prevalent. Species with higher chromium content ($Cr_2O_3 - 8.2$ %) are rare. Pyropes depleted of incompatible trace and rare earth element (about 10 % of the studied ones) or in varying degrees enriched with them are present among these species. Geochemical studies testily that the enrichment of pyropes with incompatible elements does not depend on their primary composition. That is related to deep-stated metasomatism. Equilibrium temperature of pyropes in parent peridotites ranged from 700 to 1125 °C (calculated from Ni-WB). They were 950-1000 °C for depleted species, suggesting their formation at a depth of 110-120 km. Based on the peculiarities of the studied pyropes we conclude that the majority of their primary sources in Cretaceous and Paleogene flysch in the basin of the Dniester upper reaches were Paleozoic intrusions of pyrope peridotites and pyroxenites, located in the territory of the Bohemian massif. Income of pyropes to the Quaternary alluvial deposits was a result of the river erosion of older pyrope-bearing sedimentary rocks, mainly of Cretaceous and Paleogene flysch, which are widespread within the north-eastern slope of the Ukrainian Carpathians.

Keywords: Ukrainian Carpathians, the Dniester basin, terrigene sediments, pyrope.