УДК 549.621.98:548.4(477/478)

### О.А. ВИШНЕВСЬКИЙ

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

### МІ́НЕРАЛЬНІ́ ВКЛЮЧЕННЯ В ПІ́РОПАХ І́З ОСАДОВИХ ПОРІ́Д ЗАХІ́ДНОГО СХИЛУ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА: ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА, ПОХОДЖЕННЯ ТА ГЕНЕТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ

Викладено результати мікрозондового дослідження твердофазових включень у піропах із різновікових осадових порід західної частини Українського щита і обговорено питання про їх походження. Показано, що в піропах наявні як прото- або сингенетичні, так і епігенетичні (кількісно переважають) включення. На основі аналізу отриманих даних зроблено висновок, що температура і тиск утворення вивчених піропів найімовірніше не перевищували 1000—1200 °С та 3—4 ГПа відповідно, а їх материнськими породами могли бути кімберліти, еклогіти або еклогітоподібні породи, базальтоїди, гранатові перидотити «богемського» або «альпійського» типу.

Ключові слова: піроп, мінеральні включення, походження, осадові породи, Український щит.

Твердофазові та флюїдні включення в мінералах є дуже важливим джерелом генетичної інформації. Як свідчить практика, завдяки їх вивченню було розкрито чимало таємниць природного мінералоутворення. Яскравий тому приклад — включення в ендогенному алмазі, яким присвячено сотні публікацій й дослідження яких дало змогу визначити середовище та *PT*-параметри кристалізації цього цінного поліморфу вуглецю. Включення в інших мантійних мінералах, зокрема в піропі, олівіні, кліно- та ортопіроксені, шпінелідах, Mg-ільменіті, вивчені набагато слабкіше, втім і вони «розповіли» немало цікавого про склад та процеси у глибинних зонах Землі.

Цілком очевидно, що включення у високобаричних мінералах (алмаз, піроп, хромшпінеліди та ін.) із осадових та корінних порід України мають «сказати вагоме слово» у вирішенні питання про її алмазоносність. На це вже неодноразово наголошувалося раніше [4—8]. Однак і донині їх вивченість залишається вкрай незадовільною, що зумовлено як об'єктивними, так і суб'єктивними чинниками. Отже, актуальність подальшого дослідження мінеральних включень не викликає сумнівів.

У статті узагальнено наявні літературні та викладено нові, отримані автором за останній час дані щодо твердофазових включень у піропах із різновікових осадових порід західної частини Українського щита (УЩ), дана їх генетична інтерпретація.

© О.А. ВИШНЕВСЬКИЙ, 2013

Акцесорні піропи поширені у різновікових осадових породах західної частини УЩ та його схилів. Вони виявлені в осадових товщах докембрію на північному заході території України, силуру Верхнього Придністров'я, верхньої крейди Волино-Поділля і Придністров'я, верхньокрейдяних, палеогенових, неогенових і четвертинних відкладах Верхнього і Середнього Побужжя, сучасному алювії р. Дністер, Південний Буг, Горинь, Тетерів та ін. [9]. Найвищі концентрації та найбільші за розміром зерна піропів зафіксовані у вторинних колекторах Верхнього та Середнього Побужжя. Тому зрозуміло, що й вивчені вони, порівняно з усіма іншими, найдетальніше, хоча, як виявляється, все ще недостатньо. Досі остаточно не з'ясовано їх походження, що дуже негативно позначається на ефективності пошуків їх корінних джерел. Останні, як відомо, так поки що не відкриті.

## *Таблиця 1.* Хімічний склад піропів з включеннями із осадових порід Волині та Побужжя, %

Номер зразка	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	Сума	<i>f</i> **	Джерело даних
					Вол	инь					
				Четв	ертинн	ий пер	оод Q				
ЮЦ-1	41,36	0,22	21,85	1,82	8,76	0,31	20,20	4,87	99,39	0,196	[12]
ЮЦ-2	41,62	0,49	21,13	1,87	8,97	0,34	19,95	4,80	99,17	0,201	[12]
ЮЦ-3	42,38	0,28	21,50	1,78	8,15	0,27	20,38	5,23	99,97	0,183	[12]
ЮЦ-4	41,59	0,25	22,24	1,59	8,74	0,30	19,87	5,04	99,62	0,198	[12]
ЮЦ-5	41,46	0,36	22,16	1,48	8,69	0,35	20,60	4,60	99,70	0,191	[12]
ЮЦ-6	41,77	0,26	22,39	1,46	8,10	0,31	20,65	5,00	99,94	0,180	[12]
ЮЦ-7	41,06	0,51	22,01	0,77	9,62	0,23	20,41	4,55	99,16	0,209	[12]
ЮЦ-8	42,19	0,21	22,54	1,68	7,82	0,26	20,66	5,00	100,36	0,175	[12]
Вп-61	41,32	0,42	22,24	1,59	9,98	0,58	19,45	4,42	100,00	0,224	§***
					Побу	жжя					
			Н	еоген, о	сармато	ський я	pyc N <sub>1</sub> s	m			
Вп-24	41,74	0,23	22,77	1,17	8,11	0,20	20,65	5,13	100,00	0,181	[8]
Вп-25	42,01	0,33	22,38	1,91	6,93	0,23	21,20	5,02	100,01	0,155	[8]
Вп-26 41,96 0,48 21,52 1,90 8,19 0,25 20,82 4,87 99,99 0,181										[8]	
Вп-27	41,99	0,48	22,27	1,53	8,32	0,19	20,86	4,36	100,00	0,183	§
Вп-28	42,13	0,38	22,11	1,54	8,17	0,28	20,72	4,67	100,00	0,181	§
Вп-29	41,71	0,21	22,11	2,25	8,03	0,44	20,54	4,70	99,99	0,180	§
ЮЦ-22	42,27	0,20	22,15	1,51	8,49	0,34	20,35	4,6	99,91	0,190	[12]
ЮЦ-3(2)	42,71	0,24	22,4	1,53	7,45	0,23	20,13	4,78	99,47	0,172	[12]
			]	Неоген,	балтси	ка світ	ra N <sub>1—2</sub> b	ol			
B-2	$\begin{bmatrix} -2 \\ -2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2 \\ -2 \end{bmatrix} = $										
B-3 41,79 0,06 22,89 1,72 8,22 0,38 20,19 4,84 100,09 0,186 [6]											
B-5   43,33   0,07   23,47   1,46   7,9   0,01   19,47   4,23   99,94   0,185   [6]										[6]	
B-7	42,62	0,18	22,66	1,37	8,87	0,17	19,76	4,48	100,11	0,201	[6]
B-8	41,77	0,29	22,87	0,06	11,95	0,25	18,19	4,65	100,03	0,269	[6]

Table 1. Chemical composition of pyropes with mineral inclusions from sedimentary rocks of Volyn and the Bug area, %

ISSN 2218-7472. Записки Українського мінералогічного товариства. 2013, том 10

Закінчення табл. 1

Номер зразка	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	Сума	<i>f</i> **	Джерело даних
B-12	42,82	0,31	22,74	1,92	8,34	0,17	19,29	4,39	99,98	0,195	[6]
B-13	41,03	0,2	22,59	0,09	13,3	0,39	13,76	8,62	99,98	0,352	[6]
B-14	42,54	0,28	21,73	1,63	9,06	0,22	20,08	4,24	99,78	0,202	[6]
B-15	42,11	0,26	22,66	1,86	9,08	0,27	19,22	4,38	99,84	0,210	[6]
B-16	—	—	—	3,31	—	—	—	5,12	—	0,171	[4]
Вп-3	41,61	0,15	22,13	1,29	9,73	0,31	19,14	4,69	99,05	0,222	[7]
Вп-23	42,13	0,25	22,38	1,49	8,88	0,30	19,65	4,92	100,00	0,202	[5]
Вп-30	41,90	0,26	23,29	1,40	7,16	0,18	21,26	4,57	99,99	0,159	§
Вп-31	42,02	0,48	22,47	1,68	7,52	0,20	21,19	4,47	100,01	0,166	§
Вп-32	41,88	0,53	22,45	1,48	7,74	0,17	21,46	4,31	100,00	0,168	§
Вп-33	41,96	0,16	23,42	1,38	7,41	0,24	20,81	4,64	100,00	0,167	§
Вп-34	41,91	0,18	22,98	1,42	7,53	0,33	21,08	4,59	100,00	0,167	§
Вп-35	41,99	0,45	22,25	1,54	8,47	0,23	20,73	4,34	100,00	0,187	§
Вп-47	41,85	0,38	22,13	1,66	8,23	0,42	20,98	4,37	100,00	0,180	§
Вп-48	41,86	0,30	22,01	2,03	7,10	0,35	21,15	5,22	100,00	0,158	§
Вп-49	40,35	0,16	23,02	0,04	15,67	0,33	14,71	5,72	100,00	0,374	§
Вп-62	39,82	0,13	23,16	0,09	15,26	0,31	12,77	8,48	99,99	0,401	§
Вп-63	41,60	0,30	22,66	1,30	9,04	0,23	20,08	4,81	100,00	0,202	§
Вп-64	41,26	0,39	23,22	0,42	10,49	0,26	19,19	4,79	100,00	0,235	§
Вп-65	41,50	0,31	23,20	1,13	7,14	0,23	21,66	4,84	100,00	0,156	§
ЮЦ-9	41,36	0,27	22,98	1,77	8,17	0,37	20,45	4,70	100,07	0,183	[12]
ЮЦ-10	40,16	0,01	23,22	0,19	17,17	0,58	13,6	5,41	100,34	0,415	[12]
ЮЦ-11	42,41	0,21	22,93	1,28	7,51	0,07	21,84	4,94	101,19	0,162	[12]
ЮЦ-18	41,91	0,19	22,04	1,92	6,88	0,21	20,48	4,14	97,77	0,159	[12]
ЮЦ-19	42,11	0,29	23,57	1,16	7,12	0,31	21,29	4,44	100,29	0,158	[12]
ЮЦ-20	42,78	0,23	21,51	1,70	7,82	0,32	20,58	5,07	100,01	0,176	[12]
ЮЦ-21	42,15	0,36	22,11	1,74	7,96	0,32	20,44	4,62	99,70	0,179	[12]
ЮЦ-1(2)	41,96	0,21	22,20	1,69	8,28	0,27	20,29	4,68	99,58	0,186	[12]
	•			Четв	ертинн	ий пер	іод Q				
Вп-36	41,90	0,26	22,60	1,54	7,23	0,19	21,51	4,78	100,00	0,159	§
Вп-37	42,09	0,37	22,99	1,23	7,13	0,27	21,34	4,60	100,01	0,158	§
Вп-38	42,01	0,46	21,85	2,29	7,38	0,30	21,01	4,72	100,00	0,165	§
Вп-39	42,14	0,29	22,50	1,40	8,12	0,50	20,80	4,26	100,00	0,180	§
Вп-40	42,48	0,54	22,12	1,52	7,72	0,19	20,98	4,46	100,00	0,171	§
Вп-41	41,95	0,34	22,70	1,61	7,66	0,20	20,86	4,69	100,00	0,171	§
Вп-42	40,84	0,01	23,78	0,06	13,33	0,13	13,49	8,35	100,00	0,357	§
Вп-43	40,63	0,04	23,94	0,05	13,89	0,27	14,40	6,79	100,00	0,351	8
Вп-44	41,53	0,15	23,64	0,15	9,17	0,24	16,50	8,65	100,00	0,238	8
Вп-45	41,61	0,51	21,59	1,94	8,12	0,28	21,14	4,82	100,00	0,177	§
Вп-46	40,97	0,34	20,59	3,49	7,90	0,27	20,83	5,61	100,00	0,175	§
ЮЦ-23	41,68	0,27	22,09	1,80	9,42	0,27	19,65	4,57	99,75	0,212	[12]
ЮЦ-24	42,00	0,17	21.94	1,99	7,83	0.3	20.24	5,24	99.71	0,178	[12]
ЮЦ-2(2)	42.27	0,23	22.03	1,68	7,12	0,28	20.64	5,19	99.44	0,162	[12]
	, .	, -	· · -	,	Í	, -	,-		,	,	L J

\* Усе залізо у вигляді FeO. \*\* *f* — Fe/(Fe + Mg). \*\*\* Неопубліковані дані автора.



**Рис. 1.** Діаграми складу піропів з включеннями із осадових відкладів західної частини УЩ. *Фігуративні точки піропів з*: 1 — четвертинних відкладів Волині, 2 — сарматських відкладів Побужжя, 3 — балтських відкладів Побужжя, 4 — четвертинних відкладів Побужжя; поля складу піропів, за [11]: І — дуніт-гарцбургітового, ІІ — лерцолітового, ІІІ — верлітового парагенезисів

*Fig. 1.* Compositional diagrams for pyropes with inclusions from sedimentary rocks of the western part of the Ukrainian Shield. Pyropes from: 1 — quaternary deposits of Volyn, 2 — sarmatian deposits of the Bug area, 3 — baltian deposits of the Bug area, 4 — quaternary deposits of the Bug area; *compositional fields for pyropes are from* [11]: I — dunite-harzburgite, II — lherzolite, III — wherlite paragenesis

Цілеспрямоване дослідження анатомії піропів із осадових порід Побужжя показало, що, як мінімум, 10 % з них містять твердофазові включення. В окремих пробах кількість таких вдвічі-втричі більша.

Хімічний склад вивчених на цей час піропів з включеннями наведено в табл. 1. Як видно, переважна їх більшість належить до перидотитового, швидше за все лерцолітового парагенезису. Вони достатньо одноманітні за хімічним складом, мають низький вміст хрому та помірний кальцію і заліза ( $Cr_2O_3 = 1,15-3,50$  %, CaO = 4,15-5,60 %, Fe/(Fe + Mg) = 0,16-0,22) і загалом подібні до малохромових піропів, поширених в осадовому чохлі західної частини УЩ. Єдине що в них трохи вищий, ніж у переважній більшості інших, вміст ТіO<sub>2</sub>. Лише незначна кількість (менше 10 %) досліджених гранатів із включеннями належить до категорії піроп-альмандинів (FeO = 9,2-17,2 %, MgO = 12,8-18,2, CaO = 4,65-8,65 %), які умовно можна віднести до еклогітового парагенезису. Як показує порівняльний аналіз (рис. 1), піропи з включеннями із відкладів різного віку, як і з різних пошукових площ, подібні між собою. Це, на нашу думку, є свідченням того, що вони походять з однотипних корінних порід.

Загальна характеристика включень. Включення в піропах здебільшого мають субмікронні розміри, тому їх украй важко побачити під бінокуляром. Натомість вони чітко розрізняються на полірованих зрізах зразків за великого збільшення під електронним мікроскопом і, таким чином, стають доступними для дослідження. Основна маса (~70—80 %) включень представлена рудними мінералами. Приблизно чверть вростків — це різні силікатні фази. В одиничних випадках як мінерали-в'язні зафіксовані карбонати та апатит.

Загалом на сьогодні як твердофазові включення у піропах із осадових комплексів західної частини УЩ мікрозондовим методом діагностовано понад 10 мінеральних фаз. Це пікроільменіт (Ilm), рутил (Ru), армолколіт (Arm), пентландит (Pn), амфібол (Amf), ортопіроксен (Opx), клінопіроксен (Cpx),

### Таблиця 2. Фазовий склад включень у піропах із осадових порід Волині та Побужжя

# *Table 2.* Phase composition of inclusions in pyropes from sedimentary rocks of Volyn and the Bug area

Номер						Мін	ерали-	включ	ення					
зразка	Ol	Opx	Срх	Amf	Ар	Cc	Ilm	Ru	Spl	Pn	Arm	Mth	Lvr	n.d.
						Волі	инь							
ЮЦ-1							X							
ЮЦ-2							X							
ЮЦ-3		X					X	X						
ЮЦ-4							X							
ЮЦ-5							X							
ЮЦ-6			x?				X							
ЮЦ-7						X	X							
ЮЦ-8							X	X						
Вп-61		х												
						Побуз	южя							
Вп-24								X						
Вп-25				х				X						
Вп-26								X						X
Вп-27				х				X						
Вп-28				х										
Вп-29									X					
ЮЦ-22							X							X
ЮЦ-3(2)												X		x
B-2							X	X						
B-3							X							
B-5							X							
B-7							X							
B-8							X							
B-12							X							
B-13								X						
B-14							X							
B-15								X						
B-16				X	Х					X				
Вп-3								X			X			
Вп-23							X	X						x
Вп-30							X							
Вп-31								X						
Вп-32								X						
Вп-33								X						
Вп-34								X						
Вп-35		X							X					
Вп-47														x
Вп-48								X						
Вп-49								X						x

Закінчення	табл.	2
------------	-------	---

Номер						Мін	ерали-	включ	ення					
зразка	Ol	Opx	Срх	Amf	Ар	Cc	Ilm	Ru	Spl	Pn	Arm	Mth	Lvr	n.d.
Вп-62			х											
Вп-63								х						
Вп-64								х						
Вп-65														x
ЮЦ-9							x							
ЮЦ-10							x							
ЮЦ-11							x							
ЮЦ-18							x							
ЮЦ-19							x							
ЮЦ-20		x		x			x	х	x					
ЮЦ-21		x					x	х	x					
ЮЦ-1(2)													х	
Вп-36								х						
Вп-37								х						
Вп-38				х				х						
Вп-39		x												
Вп-40								х						
Вп-41				х				х						
Вп-42			Х											
Вп-43								х						
Вп-44								х						
Вп-45				х										х
Вп-46		X												
ЮЦ-23		Х					X		X					
ЮЦ-24		Х					X		X					
ЮЦ-2(2)							X						Х	
б/н	X													

Примітка. Фази ідентифіковано за хімічним складом, визначеним методом рентгеноспектрального мікроаналізу; n.d. — фазову приналежність включень не визначено. Зразки Вп-38, Вп-41 — зростки Amf з Ru; Вп-35 — зросток Орх із Spl; Вп-23 — зросток оксидної та силікатної фаз; ЮЦ-3(2) — зросток алюмосилікатної фази з Ті-Сг-Zг-оксидом; б/н — за [12]. Інші позначення див. у табл. 1.

олівін (Ol), апатит (Ap), карбонати (Cc), представники групи кричтоніту (ловерингіт (Lvr), матіасит (Mth)), шпінеліди (Spl). Зазвичай зерна піропу містять від декількох до декількох десятків включень. При цьому в частині зразків наявні включення лише однієї мінеральної фази (Ilm, Ru, Opx, Ol), тоді як в інших зафіксовані різні мінеральні асоціації (Ilm + Ru, Ru + Arm, Amf + Pn + Ap, Ilm + Ru + Opx + Spl тощо). За кількістю істотно переважають перші (табл. 2). Найпоширенішими серед включень є ільменіт і рутил, кожен з яких виявлений практично в кожному другому дослідженому піропі (ільменіт спостерігають трохи частіше, ніж рутил). Порівняно часто трапляються вростки амфіболу та ортопіроксену (приблизно в 10 % піропів), рідше — шпінелідів і клінопіроксену (приблизно в 5 % піропів). Всі інші мінерали-в'язні — це одиничні знахідки.

Номер зразка	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	
								Волинь	,
ЮЦ-1	0,12	58,52	0,23	0,26	0,00	26,02	0,23	14,09	
ЮЦ-2	0,53	57,15	0,78	0,18	1,02	24,92	0,18	14,56	
ЮЦ-3	1,22	56,38	0,47	0,24	1,30	24,85	0,15	14,17	
ЮЦ-4	0,00	55,16	0,69	3,74	0,34	25,81	0,25	13,13	
ЮЦ-5	0,06	60,14	0,18	0,22	0,00	25,15	0,23	13,70	
ЮЦ-6	0,10	58,75	0,25	0,25	0,00	23,85	0,14	15,41	
ЮЦ-7	0,10	57,68	0,26	0,21	0,00	28,19	0,17	12,52	
ЮЦ-8	0,02	58,89	0,22	0,26	0,00	24,78	0,25	14,60	
								Побужжя	Į
B-2	0,00	55,50	1,00	0,60	6,60	18,89	0,00	17,40	
B-3	0,00	58,30	0,20	0,20	1,41	22,73	0,10	16,60	
B-5	0,00	58,40	1,00	0,10	0,00	29,90	0,10	10,20	
B-7	0,00	55,80	0,10	1,50	4,55	22,73	0,00	15,40	
B-8	0,00	57,70	0,10	0,20	0,00	30,40	0,30	11,10	
B-12	0,00	58,60	0,70	0,30	0,00	25,20	0,40	13,40	
B-14	0,00	57,40	0,50	0,20	1,13	27,99	0,10	13,20	
Вп-23	0,00	59,18	0,03	0,35	0,00	26,32	0,13	13,99	
ЮЦ-9	0,30	58,15	0,20	0,49	0,00	24,48	0,13	15,16	
ЮЦ-10	0,37	53,65	0,00	0,00	0,85	37,53	0,73	5,54	
ЮЦ-11	0,00	55,08	0,17	0,15	6,25	21,09	0,09	15,90	
ЮЦ-18	0,00	58,58	0,23	0,25	0,00	25,78	0,25	14,04	
ЮЦ-19	0,00	58,39	1,10	0,48	0,00	23,36	0,05	16,13	
ЮЦ-20	0,00	60,51	0,21	0,18	0,00	24,48	0,18	14,04	
ЮЦ-21	0,00	58,60	0,63	0,28	0,00	26,38	0,17	13,30	
ЮЦ-22	0,00	57,72	0,18	0,15	0,00	25,08	0,19	13,53	
ЮЦ-23	0,00	58,88	0,14	0,20	0,00	27,64	0,21	12,80	
ЮЦ-24	0,00	56,50	0,10	0,25	0,39	27,21	0,21	13,02	
ЮЦ-2(2)	0,00	58,69	0,40	0,17	0,00	25,28	0,22	14,47	
1	1	I	1	1	1	1	1	1	1

Таблиця 3. Хімічний (%) та компонентний (молекулярна частка, %) склад включень Table 3. Chemical (%) and component (mol. share, %) composition of ilmenite inclusions in

Примітка. Розподіл заліза на Fe<sup>3+</sup> та Fe<sup>2+</sup> виконано за стехіометрією. Зразки В-8, ЮЦ-10 — тового парагенезису. Інші позначення див. у табл. 1.

**Пікроільменіт**, як уже зазначалось, є найпоширенішим серед включень у піропах. Він спостерігається як самостійно, так і спільно з іншими мінеральними фазами (табл. 2). В останньому випадку всі фази утворюють окремі виділення. Зростки ільменіту з іншими мінералами не зафіксовані.

Включення пікроільменіту представлені виділеннями двох морфологічних типів. Перший — голчасті й тонкопластинчасті кристали, закономірно орієнтовані в тілі мінералу-господаря, другий — округло- або овально-ізометричні зерна (рис. 2, 1). Як правило, гранати містять включення одного морфологічного типу, переважно — першого, хоча в окремих індивідах одночасно

CaO	Сума	MgTiO <sub>3</sub>	FeTiO <sub>3</sub>	MnTiO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	f
0,22	99,69	47,1	51,5	0,4	0,5	0,3	0,2	0,0	0,51
0,26	99,58	49,5	47,5	0,3	0,6	1,0	0,2	0,9	0,49
0,34	99,12	48,8	48,1	0,3	0,8	0,6	0,2	1,1	0,50
0,10	99,22	45,0	49,6	0,5	0,3	0,9	3,4	0,3	0,52
0,04	99,72	48,8	50,2	0,4	0,1	0,2	0,2	0,0	0,51
0,16	98,91	52,8	46,0	0,3	0,4	0,3	0,2	0,0	0,46
0,21	99,34	43,6	55,0	0,3	0,5	0,4	0,2	0,0	0,56
0,23	99,25	50,4	48,0	0,5	0,6	0,3	0,2	0,0	0,49
0,00	99,99	57,6	35,1	0,0	0,0	1,3	0,5	5,5	0,38
0,00	99,54	55,5	42,7	0,2	0,0	0,3	0,2	1,2	0,43
0,00	99,70	37,9	60,4	0,2	0,0	1,4	0,1	0,0	0,62
0,00	100,07	51,8	42,9	0,0	0,0	0,1	1,3	3,9	0,45
0,00	99,80	39,3	59,8	0,6	0,0	0,1	0,2	0,0	0,61
0,00	98,60	47,7	50,3	0,8	0,0	0,9	0,3	0,0	0,51
0,00	100,51	44,8	53,2	0,2	0,0	0,7	0,2	1,0	0,54
0,00	100,00	48,3	51,1	0,3	0,0	0,0	0,3	0,0	0,51
0,32	99,23	51,6	46,7	0,3	0,8	0,3	0,4	0,0	0,48
0,08	98,74	20,5	77,0	1,5	0,2	0,0	0,0	0,8	0,79
0,00	98,74	54,0	40,2	0,2	0,0	0,2	0,1	5,4	0,43
0,26	99,39	48,5	49,9	0,5	0,6	0,3	0,2	0,0	0,51
0,12	99,63	53,9	43,8	0,1	0,3	1,5	0,4	0,0	0,45
0,16	99,76	50,1	48,7	0,3	0,4	0,3	0,2	0,0	0,49
0,17	99,53	46,6	51,6	0,3	0,4	0,8	0,3	0,0	0,53
0,26	97,11	48,4	50,2	0,4	0,7	0,2	0,1	0,0	0,51
0,16	100,03	44,8	54,0	0,4	0,4	0,2	0,2	0,0	0,55
0,14	97,82	45,4	53,2	0,4	0,4	0,1	0,2	0,3	0,54
0,23	99,46	49,6	48,7	0,4	0,6	0,5	0,2	0,0	0,49

### ільменіту в піропах із осадових порід Волині та Побужжя

pyropes from sedimentary rocks of Volyn and the Bug area

включення в піропах еклогітового парагенезису, всі інші — включення в піропах перидоти-

наявні як голчасті, так і ізометричні вростки ільменіту. Розмір включень від субмікронного до декількох десятків, дуже рідко до сотні мікрометрів у максимальному перерізі.

За хімічним складом (табл. 3) ільменіт включень належить до серії твердих розчинів MgTiO<sub>3</sub>—FeTiO<sub>3</sub>— $R_2O_3$ . Для ільменітів у піропах перидотитового парагенезису характерні підвищена концентрація в них MgO та TiO<sub>2</sub> і порівняно низька — FeO (10,2—17,4; 55,1—60,5; 23,5—30,0 % відповідно), а також достатньо високий вміст домішок Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,3—1,5 та 0,2—1,0 % відповідно). Включення ільменіту в піроп-альмандинах, умовно віднесених



**Рис. 2.** Включення в піропах із осадових порід Побужжя: *1* — ільменіт, рутил (Вп-23); 2 — зросток рутилу з амфіболом (Вп-41); *3* — зросток шпінелі з ортопіроксеном (Вп-35); *4*, *5* — амфібол (Вп-41); *6* — клінопіроксен (Вп-42); *7* — Na-алюмосилікат (Вп-26); *8* — зросток оксидної та силікатної фаз (Вп-23)

*Fig.* 2. Inclusions in pyropes from sedimentary rocks of the Bug area: 1 -ilmenite, rutile (BII-23); 2 -rutile-amphibole intergrowth (BII-41); 3 -spinel-orthopyroxene intergrowth (BII-35); 4, 5 -amphibole (BII-41); 6 -clinopyroxene (BII-42); 7 -Na-Al-silicate phase (BII-26); 8 - intergrowth of oxide and silicate phases (BII-23)

нами до еклогітового парагенезису, дещо відрізняються за складом. Вони є менш магнезіальними й титанистими і водночас більш залізистими (MgO = 5,5-11,1 %, TiO<sub>2</sub> = 53,6-57,7, FeO = 30,5-37,5 %).

Важливо підкреслити, що ільменіти різних морфологічних типів подібні за хімічним складом. Так само подібні між собою ільменіти: ті, що трапляються самостійно, і ті, що входять до складу різних мінеральних асоціацій.

**Рутил** — другий за поширеністю мінерал-в'язень у піропах. На відміну від ільменіту, він частіше спостерігається в асоціації з іншими мінералами, ніж самостійно (див. табл. 2). Як правило, рутил формує окремі виділення (рис. 2, 1) і лише у двох зразках (Вп-38, Вп-41) виявлений у зростках з амфіболом (рис. 2, 2).

Зазвичай рутил поступається ільменіту в розмірах і утворює в піропах закономірно орієнтовані в одному або декількох напрямках коричнево-червоні голчасті кристали завдовжки від 30 до 100—300 мкм та від 1 до 10—15 мкм у перерізі. За великих збільшень на них спостерігаються елементи огранювання. Кількість включень рутилу в гранатах варіює від одиничних індивідів до густої сітки, що знижує прозорість матриці.

Із особливостей хімічного складу (табл. 4) звертає на себе увагу підвищена концентрація Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,4—1,6 і 0,2—2,5 % відповідно) в рутилах із піропів перидотитового парагенезису і FeO (1,0—1,7 %) у включеннях цього мінералу в еклогітових піроп-альмандинах.

Шпінеліди на цей час виявлені в обмеженій кількості піропів, причому, що цілком природно, виключно перидотитового парагенезису. У переважній більшості вони входять до складу різних мінеральних асоціацій (див. табл. 2). Зазвичай шпінеліди, подібно ільменітам і рутилам, утворюють монофазні виділення, переважно мікронних розмірів. Лише в одному зразку (Вп-35) зафіксовано зросток алюмошпінелі з ортопіроксеном (рис. 2, 3).

За результатами мікрозондового аналізу (табл. 5), шпінеліди із включень у піропах представлені одним різновидом — низькохромистим (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6—20 %),

### Таблиця 4. Хімічний склад включень рутилу в піропах із осадових порід Волині та Побужжя, %

Номер зразка	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	Сума
				Вол	инь				
ЮЦ-3	0,00	97,38	0,58	0,41	0,59	0,00	0,00	0,00	98,96
ЮЦ-8	0,03	97,71	0,39	0,87	0,35	0,00	0,00	0,00	99,35
		1		Побул	жжя		1		1
B-2	0,00	96,80	0,20	1,00	0,90	0,00	0,10	0,00	99,00
B-13	0,00	97,50	0,00	0,00	1,70	0,00	0,20	0,00	99,40
B-15	0,00	99,20	0,00	0,70	0,20	0,00	0,00	0,00	100,10
Вп-23	0,00	93,67	2,15	1,62	1,40	0,00	1,16	0,00	100,00
Вп-24	Н. в.	97,97	Н. в.	0,71	1,33	Н. в.	Н. в.	Н. в.	100,01
Вп-25	»	98,48	»	0,58	0,94	»	»	»	100,00
Вп-26	»	98,43	»	0,42	1,15	»	»	»	100,00
Вп-32	0,00	97,97	0,91	0,61	0,51	0,00	0,00	0,00	100,00
Вп-33	0,00	97,14	1,19	1,01	0,66	0,00	0,00	0,00	100,00
Вп-34	0,00	98,01	0,5	0,68	0,81	0,00	0,00	0,00	100,00
Вп-43	0,00	98,81	0,21	0,03	0,96	0,00	0,00	0,00	100,00
Вп-44	Н. в.	98,43	0,09	0,00	1,48	Н.в.	Н.в.	Н.в.	100,00
Вп-49	»	98,63	0,01	0,00	1,36	»	»	»	100,00
ЮЦ-20	0,00	98,31	0,17	0,66	0,26	0,04	0,00	0,00	99,44
ЮЦ-21	0,00	98,11	0,22	0,52	0,49	0,00	0,00	0,00	99,34
1	1	1		1	1	1	1		1

# *Table 4.* Chemical composition of rutile inclusions in pyropes from sedimentary rocks of Volyn and the Bug area, %

Примітка. Н. в. — не визначали; зразки В-13, ВП-43—ВП-49 — включення в піропах еклогітового парагенезису, всі інші — включення в піропах перидотитового парагенезису. Інші позначення див. у табл. 1.

# Таблиця 5. Хімічний склад включень шпінелідів у піропах із осадових порід Побужжя, %

*Table 5.* Chemical composition of spinelide inclusions in pyropes from sedimentary rocks of the Bug area, %

Номер зразка	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Сума	f	Cr#
Вп-29	0,08	62,42	4,19	5,82	1,01	0,11	26,95	0,00	100,58	0,02	0,04
Вп-35	0,12	63,78	3,62	4,47	1,59	0,16	26,44	0,27	100,45	0,03	0,04
ЮЦ-20	0,83	50,62	19,52	0,00	6,85	0,10	21,31	0,05	99,28	0,15	0,21
ЮЦ-21	0,21	64,33	5,99	0,00	4,90	0,02	23,52	0,00	98,97	0,10	0,06
ЮЦ-23	2,37	57,67	9,30	0,30	6,64	0,06	22,05	0,06	98,45	0,14	0,10
ЮЦ-24	0,59	52,34	16,35	1,18	6,98	0,02	21,56	0,05	99,07	0,15	0,17

Примітка. Розподіл заліза на Fe<sup>3+</sup> та Fe<sup>2+</sup> виконано за стехіометрією; *Cr*# = Cr/(Cr+Al). Інші позначення див. у табл. 1.

Таблиця 6. Хім	іічний скл	ад включ	ень амфіб	олів у пі	ропах із о	садових	порід Побу	ужжя, %					
Table 6. Chemi	ical compos	sition of a	mphibole ii	nclusion	s in pyrope	es from se	dimentary	rocks of th	ie Bug area	, %			
Номер зразка	SiO <sub>2</sub>	$TiO_2$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> 0	H <sub>2</sub> O**	Сума	f
B-16	47,11	0,67	14,00	2,51	1,42	0,04	17,71	10,19	3,16	0,02	2,14	98,97	0,043
Вп-25	44,49	1,51	14,33	0,95	2,08	0,01	18,85	10,78	3,84	0,16	2,12	99,12	0,058
$B_{II}$ -27	42,19	3,42	16,63	1,18	3,39	0,20	17,91	9,12	3,88	0,13	2,13	100,17	0,096
Вп-28	43,08	0,77	20,03	0,88	1,57	0,06	17,40	8,25	5,26	1,23	2,16	100,68	0,048
Вп-38	42,91	2,49	18,02	1,57	3,04	0,15	16,81	7,64	4,91	0,03	2,14	99,70	0,092
$B_{\Pi}$ -41	42,53	1,82	18,37	1,14	2,12	0,05	17,38	10,16	4,05	0,11	2,14	99,89	0,064
Вп-45	42,99	0,84	20,00	1,54	2,88	0,06	16,91	7,73	5,93	0,04	2,17	101,08	0,087
ЮЦ-20	41,28	4,38	15,52	1,59	2,01	0,00	16,09	10,19	4,29	0,00	2,07	97,42	0,066
ЮЦ-22	45,41	0,11	13,57	2,32	4,50	0,03	30,22	3,74	0,00	0,00	2,22	102,12	0,077
Таблиця 7. Xim Table 7. Chemi	іічний скл	ад включ sition of oi	ень ортоп rthopyroxe	іроксену me inclus	/ в піропа: sions in py	x iз осадо ropes fro	вих порід m sedimen	Волині та tary rocks	Побужжя, of Volyn an	% id the Bug :	area, %		
Номер зразка	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O	) <u> </u>	r <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> 0	Сума	f
						Ποδ	ужжа						
Вп-35	52,34	0,12	8,55	0 6	),28	4,40	0,04	33,40	0,83	0,02	0,00	100,00	0,069
Вп-35	52,71	0,09	8,15	0 6	,22	4,30	0,03	34,20	0,22	0,06	0,00	100,00	0,066
Вп-39	48,67	H.B.	13,8	C C	,58	4,42	0,13	31,73	0,58	H.B.	0,02	100,00	0,073
$B_{II}$ -46	52,96	0,09	6,42	2 0	,76	4,16	0,05	35,14	0,34	0,09	0,00	100,01	0,062
ЮЦ-20	52,95	0,49	6,57	7 1	,51	3,37	0,06	31,83	1,84	0,55	0,00	99,17	0,056
ЮЦ-21	54,07	0,34	4,52	2 _ C	,45	4,37	0,10	35,37	0,17	0,00	0,00	99,39	0,065
						Bc	онны						
ВП-61	52,36	0,20	7,47	7   0	,42	6,39	0,11	32,47	0,53	0,04	0,00	66'66	0,099
ЮЦ-3	53,93	0,33	4,66	2 0	),46	5,14	0,08	33,40	1,16	0,00	0,00	99,16	0,079
Примітка. Ул	мовні позна	ачення диі	в. у табл. 1										

28

ISSN 2218-7472. Записки Українського мінералогічного товариства. 2013, том 10

I aonuya 8. AIMI Table 8. Chemic	чнии скли al compos	ад включ ition of cl	lenb кли linopyrox	onipokce ene inclu	ну в шроп. sions in pyı	ax 13 ocadol opes from	вих порід <sup>ј</sup> sedimentar	цооужжя, ' y rocks of t	% the Bug ar	ea, %			
Номер зразка	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Cr_2O_3$	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сума	Ca#	f
Вп-42 5 Вп-62 5	55,03 13,59	0,04 0,20	8,14 7,83	$0,11 \\ 0,21$	1,81 3,01	0,05 0,02	12,82 13,03	17,57 18,77	4,42 3,34	0,00 0,02	100,00 100,01	$0,51 \\ 0,50$	0,074 0,115
Примітка. Ум	овні позна	исння ди	в. у табл.	1, Ca # =	Ca / (Ca + ]	Mg).							
Таблиця 9. Хімі	чний скля	ад твердо	фазових	ВКЛЮЧЕН 	њ в піропа	іх із осадов	их порід Г	Іобужжя,					
для яких не ви <i>Table 9.</i> Chemic	значена ф al compos	разова пр ition of uı	иналежн nidentifie	ncrь, % d solidsta	te inclusio	as in pyrop	es from sed	limentary r	ocks of the	e Bug area	, %		
Номер зразка	SiO <sub>2</sub>	TiO2	2 P	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	Ž	a <sub>2</sub> 0	K <sub>2</sub> O	Сума
Вп-23	5,30	32,8	4	7,15	20,52	20,67	0,06	13,46	0,00	,0	00	0,00	100,00
$B_{II}$ -23	49,90	0,44	4 2	9,61	0,00	1,73	0,00	4,98	2,89	10	,45	0,00	100,00
Вп-26	56,57	0,12	2	0,58	0,69	3,06	0,20	7,94	3,02	7,	.64	0,19	100,01
ЮЦ-3(2)	55,29	0,30	0	0,06	0,10	1,03	0,00	13,52	0,87	×.	39	0,05	99,61
Вп-45	46,95	0,40	0 2	5,37	1,28	4,88	0,19	9,31	4,04	7,	48	0,10	100,00
$B_{II}-47$	73,86	0,45	- 2	),25	1,11	5,17	0,00	7,58	2,5	0	02	0,06	100,00
Вп-65	40,37	2,06	5 2.	2,45	0,85	2,61	0,11	23,20	1,24	7,	10	0,04	100,00
$B_{II}$ -49	61,38	0,13	3	9,24	0,00	4,72	0,13	2,83	2,05	1,	55	7,98	100,01
Вп-49	54,95	0,17	7 1.	8,97	0,18	5,68	0,00	7,97	2,33	1,	69	8,06	100,00
Примітка. Зра	азки ВП-4	9 (обидва	а) — вкл	ючення в	піропі екл	IOLITOBOLO I	парагенези	cy, ihmi – e	зключення	в піропал	х перидоти	тового пар	рагенезису.

ISSN 2218-7472. Записки Українського мінералогічного товариства. 2013, том 10

29

Умовні позначення див. у табл. 1.

Номер зразка	Мінерал- включення	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	
ЮЦ-7	Карбонат	0,08	Н. в.	Н. в.	Н. в.	4,13	<i>Волинь</i> 0,10	
						i	Побужжя	
б/н	Олівін	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	
Вп-3	Армолколіт	0,09	69,38	2,55	7,86	10,04	0,12	
ЮЦ-1(2)	Ловерингіт	0,00	69,44	3,85	7,04	7,46	0,11	
ЮЦ-2(2)	Ловерингіт	0,00	67,39	3,12	5,62	7,95	0,12	
ЮЦ-3(2)	Матіасит	0,00	68,10	1,81	6,78	8,53	0,10	
		1						1

Таблиця 10. Хімічний склад «рідкісних» включень у піропах із осадових порід Волині Table 10. Chemical composition of «rare» inclusions in pyropes from sedimentary rocks of

Примітка. Хімічний склад пентландиту (зразок В-16), %: Fe 22,80; Ni 42,82; Cu 0,10; S

високоглиноземистим (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50—64 %), високомагнезіальним (MgO = 21,3-26,9 %, FeO\* = 4,9—8,0 %). Привертає увагу високий ступінь окисненості заліза (Fe<sup>3+</sup> / (Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>) = 0,72—0,84) у шпінелідах з найвищим вмістом Al та Mg і найнижчим Cr. Натомість, у шпінелідах з вищим вмістом Cr цей показник є мінімальним (Fe<sup>3+</sup> / (Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>) = 0,00—0,13).

Включення високохромистих шпінелідів ( $Cr_2O_3 = 46-47$  %) установлені в зерні лілово-рожевого піропу [12]. Найвірогідніше, що останній також має підвищений вміст хрому (принаймні 4—5 %  $Cr_2O_3$ ).

Амфіболи, за статистичними даними, наявні у кожному восьмому із вивчених піропів з включеннями. Практично завжди вони входять до складу різних мінеральних асоціацій (див. табл. 2), утворюючи при цьому як відособлені виділення (рис. 2, 4, 5), так і зростки з іншими фазами, зокрема з рутилом (рис. 2, 2).

Здебільшого включення амфіболу мають призматичний габітус. Іноді трапляються неізометричні виділення невизначеної форми. Розмір індивідів від декількох до перших десятків мікрометрів.

Хімічний склад включень амфіболу наведено в табл. 6. Переважна їх більшість, за винятком одного (зразок ЮЦ-22), належить до категорії моноклінних. Частина з них, згідно з класифікацією [16], представлена кальцієвим (В-16, Вп-25, Вп-41, ЮЦ-20), частина — кальцій-натровим (Вп-27, Вп-28, Вп-38, Вп-45) різновидами і є відповідно паргаситами та магнезіотарамітами. Характерними рисами перших і других є виключно висока магнезіальність (mg = 0,90-0,96) і підвищений вміст ТіО<sub>2</sub> (0,7—4,4 %) та Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,9—2,5 %). Причому найвищі концентрації титану зафіксовані в амфіболах, які асоціюють з рутилом та ільменітом.

Єдиний виявлений ромбічний амфібол, згідно з [16], є жедритом. Як і моноклінні амфіболи, він характеризується високими магнезіальністю (mg = 0.92) і вмістом хрому ( $Cr_2O_3 = 2.3\%$ ).

**Ортопіроксен** за кількістю знахідок у піропах не поступається амфіболам. Він також частіше спостерігається спільно з іншими фазами, ніж самостійно (табл. 2). Зазвичай утворює монофазні виділення, переважно мікронних розмірів, і лише в одному випадку (Вп-35) зафіксовано його зросток з алюмошпінеллю (рис. 2, 3).

	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SrO	Сума
38,25   0,6   H.B.   H.B.   H.B.   H.B.   H.B.   H.B.   H.B.   H.B.										
	~47,0	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	
	3,44	1,73	0,00	0,00	2,69	1,76	0,00	0,00	0,00	99,66
	3,48	2,11	0,39	0,18	3,01	1,94	0,23	0,33	1,33	100,90
	3,87	1,77	0,34	0,00	1,61	5,46	0,39	0,74	0,80	99,18
	3,64	1,80	0,16	0,83	3,15	0,12	0,16	0,65	1,29	97,12
			1		1	1	1			

та Побужжя, % Volvn and the Bug area. %

33,58; сума 99,30. Умовні позначення див. у табл. 1, 4.

Мінерал достатньо одноманітний за хімічним складом (табл. 7) і відповідає типовому алюмоенстатиту ( $Al_2O_3 = 4,5-13,9\%, f = 0,06-0,10$ ). Із характерних особливостей слід відзначити у проаналізованих ортопіроксенах підвищений вміст ТіO<sub>2</sub> (0,1-0,5%), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,2-1,5%), CaO (0,2-1,8%).

Клінопіроксен трапляється у досліджених гранатах рідко. Характерно, що на відміну від інших мінералів-в'язнів клінопіроксени впевнено діагностовані лише у піроп-альмандин-гросулярах, віднесених нами до еклогітового парагенезису. Вони трапляються тільки самостійно та утворюють виділення чималого розміру — від 20 × 30 до 50 × 70 мкм (рис. 2, 6). Форма деяких індивідів неправильна, інших — близька до ізометричної. Кількість таких включень в кожному гранаті незначна і не перевищує декількох.

Вивчені клінопіроксени, як і гранати, що їх містять, однотипні за хімічним складом (табл. 8). Вони є діопсидами (Ca/(Ca + Mg) = 0,50—0,51) з високим вмістом алюмінію та натрію (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 7,8—8,1, Na<sub>2</sub>O = 3,3—4,4 %), що вказує на великий відсоток в них жадеїтового компонента і характерно для моноклінних піроксенів еклогітової асоціації.

Включення алюмосилікатної фази (утворює зросток з Ті-Cr-Zr-оксидом) з доволі незвичайним хімічним складом (ЮЦ-3(2), табл. 9) виявив Ю.С. Цимбал у піропі із сарматських відкладів і діагностував як клінопіроксен з високим вмістом жадеїту [12]. Подібне за хімічним складом включення, щоправда з іншим співвідношенням Fe:Mg:Ca, ми проаналізували в іншому піропі (Вп-26, табл. 9). Як виявилось, обидва склади більш-менш задовільно можна перерахувати на кристалохімічну формулу піроксену (*XYZ*<sub>2</sub>O<sub>6</sub>):

зразок ЮЦ-3(2) —

$$(K_{0,002}Na_{0,552}Ca_{0,032}Fe_{0,029}Mg_{0,684}Cr_{0,003}Ti_{0,008}Al_{0,680})_{1,990}(Al_{0,123}Si_{1,877})_{2,000}O_6;$$

зразок Вп-26 —

 $(K_{0,008}Na_{0,505}Ca_{0,110}Fe_{0,087}Mg_{0,404}Mn_{0,006}Cr_{0,019}Ti_{0,003}Al_{0,758})_{1,900}(Al_{0,070}Si_{1,930})_{2,000}O_{6}.$ 

Натомість спроба знайти їм відповідні аналоги в літературних джерелах не мала позитивного результату. Омфацити, до яких вони найбільш подібні, містять принаймні вдвічі більше кальцію і менше глинозему та натрію. Тому правильність ідентифікації включення у статті [12] викликає певні сумніви, і,

ISSN 2218-7472. Записки Українського мінералогічного товариства. 2013, том 10

відповідно, його фазова приналежність, як і виявленого нами, залишається поки що нез'ясованою.

Всі інші мінерали-в'язні, загалом їх сім, можна віднести до категорії рідкісних. Вони зафіксовані в одиничних екземплярах. Це олівін, апатит, Mg-Fe-карбонат, пентландит, Ti-Cr-Zr-оксиди (армолколіт, ловерингіт, матіасит). Зазначимо, що їх характеристика наведена у відповідних публікаціях [4, 7, 12], а хімічний склад, для зручності, у табл. 10.

Крім охарактеризованих вище, у вивчених піропах проаналізовано ще кілька включень, визначити фазову приналежність яких за хімічним складом виявилося неможливим. Вони наявні в піропах як перидотитового, так і еклогітового парагенезисів. Спостерігаються як самостійно, так і спільно з іншими фазами, зокрема, з ільменітом, рутилом, амфіболом. Зазвичай утворюють монофазні виділення неправильної або округлої форми розміром від декількох мікрометрів до 10—15 мкм (рис. 2, 7). В одному із зразків (Вп-23) виявлено зросток таких фаз (рис. 2, 8).

Включення цього типу мають доволі екзотичний хімічний склад (див. табл. 9). Не відомі їх аналоги серед мінералів, які зафіксовано спільно з піропом. Більше того, не мала успіху спроба перерахувати наведені в таблиці склади на кристалохімічні формули добре відомих породоутворювальних або акцесорних мінералів. З огляду на зазначене можна висловити два рівноцінні припущення: а) це певні маловідомі або невідомі мінерали; б) включення складені аморфною речовиною, тобто є склом. Для з'ясування, яке з них відповідає дійсності, необхідні додаткові дослідження включень, зокрема, методом дифракції обернено розсіяних електронів, який дає змогу визначати структуру речовини. Отже, поки що питання про фазову приналежність цих включень залишається відкритим.

**Природа включень.** Як відомо, включення за походженням поділяють на протогенетичні, сингенетичні та епігенетичні. Від категорії, до якої належить включення, залежить характер інформації, яку можна отримати про об'єкт дослідження (параметри мінералоутворювального середовища, подальші перетворення тощо). Зауважимо, що визначення категорії включень — достатньо складне завдання. Нерідко інтерпретація даних є дуже неоднозначною.

До останнього часу походження включень в українських піропах детально не розглядали. Апріорі їх вважали сингенетичними піропам, що їх містять [4, 6, 7, 12]. Відповідно до цього будували подальшу інтерпретацію отриманих аналітичних даних. Утім, ураховуючи сучасні уявлення щодо генетики мінералів-в'язнів, і зокрема таких у піропах [1], доходимо висновку, що все набагато складніше. Тому це питання слід обговорювати докладніше, аніж раніше.

Закономірно орієнтовані видовженопризматичні («голчасті»), пластинчасті та подібні їм вростки певної фази чи фаз, як правило, вважають продуктами розпаду мінералу, що їх містить (за об'ємом останній, безумовно, істотно переважає). Як приклад можна навести ламелі ромбічного піроксену в моноклінному, вростки піропу в енстатиті, ільменіту в ульвошпінелі тощо. Причому у випадку «голчастих» включень, на думку авторів монографії [1], процес лише їх утворенням не закінчується. На прикладі піропів продемонстровано, що з часом «голки» в них спочатку подрібнюються за довжиною. Згодом утворені фрагменти коротшають і перетворюються в дрібні ізометричні виділення, які, насамкінець, унаслідок коалесценції «стягуються» в єдине ціле і утворюють чималі за розміром ізометричні включення. Таким чином, останні або принаймні певна їх частина можуть бути, як і «голчасті», продуктами субсолідусного розпаду мінеральної матриці, що їх містить. Беручи до уваги викладене вище і враховуючи морфологічні особливості включень ільменіту та рутилу (дрібні розміри, переважно «голчастий» габітус), а також зв'язаність їх хімічного складу зі складом піропів (спостерігається позитивна кореляція між магнезіальністю ільменітів і піропів, між вмістом Cr і Fe в рутилах та піропах) можна з великою ймовірністю вважати їх продуктами розпаду пересиченої титаном піропової матриці. Інакше кажучи, вони епігенетичні піропам.

За аналогією з ільменітами та рутилами можна припустити, що включення шпінелідів та ромбічних піроксенів також утворилися внаслідок розпаду піропів і, відповідно, епігенетичні останнім. По-перше, на це вказують їх дрібні розміри та морфологічні особливості (видовжена або неправильна форма, виявлений зросток шпінеліду з ортопіроксеном, іноді включення розміщуються ланцюжком). По-друге, складових піропу достатньо для утворення шпінелідів та ортопіроксенів, причому як поодинці, так і разом. Тому цілком можливі такі реакції:

 $Py(1) \rightarrow Py(2) + Spl; Py(1) \rightarrow Py(2) + Opx; Py(1) \rightarrow Py(2) + Spl + Opx.$ 

Втім поки що важко сказати, наскільки таке припущення є правомірним. Для його підтвердження або спростування потрібні додаткові дослідження цих включень.

Недостатньо визначеною є ситуація і з включеннями амфіболів. Зважаючи на морфологічні особливості останніх (дрібні розміри, призматична чи неправильна форма, інколи розташування ланцюжками), їх, як і попередні мінерали-в'язні, можна розглядати як продукти субсолідусного розпаду піропів. Крім того, вони виявляють неабияку подібність, як за морфологією, так і за хімічним складом, до ламелей розпаду лужних амфіболів у піропах із гранатових перидотитів північно-західного Китаю [23]. Водночає враховуючи хімічний склад мінералів, «виділити» лужний амфібол безпосередньо зі «звичайного» піропу, без залучення додаткових компонентів, дещо проблематично. Проаналізовані нами амфіболи (див. табл. 6) у значних кількостях містять Na<sub>2</sub>O та H<sub>2</sub>O, які, як відомо, наявні в багатьох піропах, але в мізерних концентраціях. Тому без додаткового вивчення зразків і відповідних розрахунків поки що важко оцінити, чи достатньо у вивчених нами піропів власних ресурсів для утворення в них дрібних виділень амфіболу. Отже, обгрунтовано відповісти на питання, чим насправді є вростки амфіболу — продуктами розпаду або просто індивідами, механічно захопленими піропом у процесі його росту, на цей час не виявляється можливим. Імовірність обох припущень, на нашу думку, приблизно однакова.

З чималим відсотком імовірності до категорії протогенетичних можна віднести включення клінопіроксенів у піропах еклогітового парагенезису та олівіну. Підставою для цього є їх порівняно великий розмір (десятки мікрометрів) і здебільшого ізометрична або близька до такої форма: призматична у клінопіроксенів, округло-овальна в олівіну.

З приводу походження у піропах інших мінералів-в'язнів (апатит, карбонат, пентландит, мінерали групи кричтоніту) висловлювати конкретні міркування поки що зарано, в першу чергу у зв'язку з браком інформації про них. Єдине, що можна сказати, враховуючи їх хімічний склад, — вони навряд чи є продуктами субсолідусного розпаду піропів, які їх містять. Тому залишимо обговорення цього питання до того часу, коли вони будуть вивчені у більшому обсязі й докладніше.

Походження піропів із включеннями. Довготривалі пошуки корінних джерел піропів, поширених у різновікових теригенних відкладах західного

схилу УЩ і суміжних територій, поки, на жаль, не дали бажаного результату. Вони, як відомо, все ще не виявлені. Більше того, досі триває дискусія стосовно можливих материнських порід, з яких походять зазначені піропи. Деякі геологи вважають, що такими могли бути лише кімберліти, аргументуючи це подібністю українських піропів до піропів із кімберлітів Якутії, Південної Африки та інших регіонів світу, а також знахідками в осадових утвореннях зазначеної території мікрокристалів алмазу. Автор цієї статті й деякі інші дослідники [10] не так категоричні у своїх думках і як можливі корінні джерела цих гранатів допускають не тільки кімберліти, а й інші піропвмісні породи.

В контексті цієї дискусії логічно розглянути походження піропів із включеннями. На основі всієї наявної інформації про піропи і твердофазові включення в них маємо такі міркування.

1. Піропи із включеннями із осадових утворень, різних як за віком, так і територіально, подібні між собою. З цього випливає, що всі вони є продуктами дезінтеграції однотипних корінних порід.

2. За різними показниками (морфологічні особливості, колористичні характеристики, хімічний склад) піропи з включеннями повністю ідентичні решті піропів із теригенних відкладів Західної України. Це свідчить про те, що всі вони походять з одних і тих самих корінних джерел. Тому висновки стосовно можливих материнських порід піропів з включеннями слід поширювати на всю масу піропів із вторинних колекторів зазначеної території.

3. При порівнянні піропів з включеннями із осадових комплексів західної частини УЩ з такими із різноманітних корінних порід різних частин світу виникають певні аналогії. Так, вивчені нами піропи з «голчастими» включеннями ільменіту та рутилу дуже подібні до таких із кімберлітів [1] і масивів піропових перидотитів [22, 24]. Ситуація подібна і щодо зразків з деякими іншими мінералами-в'язнями. Піропи з вростками амфіболів, ортопіроксену, олівіну, шпінелідів, мінералів групи кричтоніту, карбонатів, апатиту, сульфідів поширені й у кімберлітах [1—3, 25], і в гранатових перидотитах [21—24]. Досліджені піроп-альмандини із включеннями клінопіроксену загалом подібні до таких із порід еклогітового типу. Для піропів, що містять алюмосилікатні включення невизначеної фазової приналежності, будь-які аналогії не виявлені. Проте особливості хімічного складу цих включень (високий відсоток Na, в одному випадку — Na i K) дають змогу припускати генетичний зв'язок гранатів, що їх містять, з породами основного ряду (еклогіти або еклогітоподібні породи, базальтоїди).

Отже, враховуючи особливості піропів і наявних у них твердофазових включень можна окреслити коло порід, з яких вони можуть походити. Такими є кімберліти, еклогіти або еклогітоподібні породи, базальтоїди, гранатові перидотити.

4. У піропах із розсипищ України спостерігаються як прото- або сингенетичні, так і епігенетичні твердофазові включення. І перші, і другі, враховуючи їх безпосередній довготривалий контакт з оточуючою матрицею, можна вважати такими, що знаходяться в рівновазі з піропами.

Для проаналізованих пар мінералів (включення — матриця (ортопіроксен — гранат) і включення — включення (ортопіроксен — шпінель)) за допомогою серії геотермометрів [14, 17, 19] й геобарометрів [13, 18, 19] оцінено температуру і тиск їх рівноваги. Результати розрахунків за різними термометрами та барометрами (мається на увазі для одного і того самого зразка) іноді істотно відрізняються. Втім загальна картина є такою. Для пари ортопіроксен—гранат величини *T* і *P* рівноваги охоплюють інтервали 700—1200 °C та 0,5—3 ГПа, для пари ортопіроксен-шпінель ці показники становлять відповідно ~1000 °С та ~1 ГПа. При цьому зауважимо, що наведені значення відображають величини T і P лише на момент остаточного встановлення рівноваги між співіснуючими фазами, тобто характеризують тільки останній етап термальної і баричної історії зразків. Найвірогідніше на час їх утворення вони були вищими. Ще одним «*PT*-репером» є включення в піропах паргаситу. Згідно з експериментальними даними [15, 20], верхня межа стабільності цього амфіболу становить 950—1000 °С та 2,5—3,0 ГПа.

Узагальнення наведених вище оцінок дає змогу припустити, що температура і тиск утворення низькохромистих ( $Cr_2O_3 = 1,0-3,5$ %) піропів із теригенних відкладів західного схилу УЩ і суміжних територій, імовірно, не перевищували 1000—1200 °С та 3—4 ГПа.

**Висновки.** Головною метою дослідження піропів із включеннями було максимально обгрунтовано визначити тип корінних порід, з яких вони походять. Узагальнивши викладене вище, можна дійти таких висновків.

1. Піропи із включеннями із різновікових осадових порід (сарматські, балтські, четвертинні) та різних пошукових площ (Волинь, Побужжя) походять з однотипних корінних порід. Те саме стосується решти піропів, поширених у теригенних відкладах західного схилу УЩ й суміжних територій.

2. Найімовірніше, материнськими породами піропів із осадових комплексів Західної України були кімберліти, еклогіти або еклогітоподібні породи, базальтоїди, гранатові перидотити «богемського» або «альпійського» типу. Для конкретизації цього висновку потрібні додаткові дослідження фактичного матеріалу, причому головно піропів із включеннями.

3. До піропів із теригенних відкладів західного схилу УЩ і суміжних територій широко використовують визначення «мінерал-супутник алмазу» та «індикаторний мінерал кімберлітів». Доти, поки не буде доведено генетичний зв'язок українських алмазів і піропів та остаточно не буде з'ясовано походження останніх, необхідно вилучити ці терміни з ужитку.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1. Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Похиленко Н.П. Поисковая минералогия алмаза. Новосибирск: ГЕО, 2010. 650 с.
- 2. Боткунов А.И., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. Минеральные включения в гранатах из кимберлитов Якутии // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1983. — Вып. 3. — С. 311—324.
- 3. *Буланова Г.П., Специус З.В., Пономаренко А.И.* Твердые включения в породообразующих минералах глубинных ксенолитов из кимберлитовых трубок «Мир» и «Обнаженная» // Минерал. журн. — 1993. — Т. 15, № 3. — С. 25—32.
- 4. *Вишневский А.А.* Хромсодержащие пиропы из балтских отложений Среднего Побужья (Украина) // Там же. 1994. Т. 16, № 2. С. 97—106.
- 5. Вишневський О.А. Твердофазові включення незвичайного складу в піропі з балтських відкладів Середнього Побужжя // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. 2008. Т. 5. С. 115—118.
- 6. Вишневський О.А., Колесник Ю.М., Вишневський А.С. та ін. Піроп з кристалічними включеннями з балтських відкладів Середнього Побужжя // Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1985. № 4. С. 9—14.
- 7. Вишневский А.А., Иванов А.С., Колесник Ю.Н., Вильковский В.А. Армолколит первая находка в виде включений в пиропе // Минерал. журн. 1992. Т. 14, № 1. С. 77—82.

- 8. Вишневський О.А., Павлюк О.В., Павлюк В.М. Піропи із середньосарматських відкладів Верхнього Побужжя (Україна) // Мінерал. журн. — 2012. — Т. 34, № 1. — С. 25—34.
- 9. Гейко Ю.В., Гурский Д.С., Лыков Л.И. и др. Перспективы коренной алмазоносности Украины. Киев: Центр Европы, 2006. 223 с.
- 10. Мацюк С.С., Зинчук Н.Н. Оптическая спектроскопия минералов верхней мантии. Москва: Недра, 2001. 428 с.
- 11. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1974. 261 с.
- 12. *Цымбал Ю.С.* Включения пикроильменита и ассоциирующих с ним минералов в пиропах из терригенных отложений западной части Украинского щита // Мінерал. журн. 2007. Т. 29, № 1. С. 67—73.
- Brey G.P., Kohler T. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers // J. Petrol. 1990. V. 31, N 6. P. 1353—1378.
- 14. *Harley S.L.* An experimental study of the partitioning of Fe and Mg between garnet and orthopyroxene // Contrib. Mineral. Petrol. 1984. V. 86. P. 359—373.
- Jenkins D.M. Stability and composition relations of calcic amphiboles in ultramafic rocks // Ibid. — 1983. — V. 83, N 3-4. — P. 375—384.
- Leake B.E., Woolley A.R., Arps C.E.S. et al. Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association on New Minerals and Mineral Names // Can. Mineral. — 1997. — V. 35. — P. 219—246.
- Leirmann H.P., Ganguly J. Fe<sup>2+</sup>—Mg fractionation between orthopyroxene and spinel: experimental calibration in the system FeO—MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>, and applications // Contrib. Mineral. Petrol. — 2003. — V. 145. — P. 217—227.
- 18. *MacGregor I.D.* The system MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>: solubility of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in enstatite for spinel and garnet peridotite compositions // Amer. Miner. 1974. V. 59. P. 110—119.
- Mercier S.C.C. Single-pyroxene thermobarometry // Tectonophysics. 1980. V. 70, N 1-2. — P. 1—37.
- Niida K., Green D.H. Stability and chemical composition of pargasitic amphibole in MORB pyrolite under upper mantle conditions // Contrib. Mineral. Petrol. — 1999. — V. 135. — P. 18—40.
- 21. *Nimis P., Trommsdorff V.* Revisited thermobarometry of the Alpe Arami and other garnet peridotites from the Central Alps // J. Petrol. 2001. V. 42. P. 103—115.
- 22. Seifert A.V., Vrana S. Bohemian garnet // Bulletin of Geosciences. 2005. V. 86, N 2. P. 113—124.
- Song S., Zhang L., Chen J., Liou J.G., Niu Y. Sodic amphibole exsolutions in garnet from garnet-peridotite, North Qaidam UHPM belt, NW China: Implications for ultradeep-origin and hydroxyl defects in mantle garnets // Amer. Miner. — 2005. — 90. — P. 814—820.
- 24. Vrana S. Mineral inclusions in pyrope from garnet peridotites, Kolin area, central Czech Republic // J. Geosciences. 2008. V. 53. P. 17—30.
- Wang L., Essene E.J., Zhang Y. Mineral inclusions in pyrope crystals from Garnet Ridge, Arizona, USA: implications for processes in the upper mantle // Contrib. Mineral. Petrol. — 1999. — V. 135. — P. 164—178.

Надійшла 06.03.2013

#### А.А. Вишневский

### МИНЕРАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ПИРОПАХ ИЗ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД ЗАПАДНОГО СКЛОНА УКРАИНСКОГО ЩИТА: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

В статье изложены результаты микрозондового исследования твердофазных включений в пиропах из разновозрастных осадочных пород западной части Украинского щита и обсуждается вопрос об их происхождении. Показано, что пиропы содержат как прото- или сингенетические, так и эпигенетические (количественно преобладают) включения. На основании анализа полученных данных сделан вывод, что температура и давление образования изученных пиропов, вероятнее всего, не превышали 1000—1200 °C и 3—4 ГПа, а их материнскими породами могли быть кимберлиты, эклогиты либо эклогитоподобные породы, базальтоиды, гранатовые перидотиты «богемского» или «альпийского» типа.

*Ключевые слова:* пироп, минеральные включения, происхождение, осадочные породы, Украинский щит.

### O.A. Vyshnevskyi

### MINERAL INCLUSIONS IN PYROPES FROM SEDIMENTARY ROCKS OF THE WESTERN PART OF THE UKRAINIAN SHIELD: GENERAL DESCRIPTION, ORIGIN AND GENETIC IMPLICATION

The results of microprobe investigation of mineral inclusions in pyropes from different age sedimentary rocks of the western part of the Ukrainian Shield are presented and a question of their origin is discussed. It is shown that pyrope crystals contain both proto- or syngenetic and epigenetic (prevail in number) solid inclusions. Obtained data allows to suggest that the studied pyropes were formed at temperatures and pressures no higher than 1000-1200 °C and 3-4 GPa. Their mother rocks could be kimberlites, mafic rocks of eclogite type, basaltic rocks, garnet peridotites, similar to those from the Central Alps, or Bohemian Massif.

Key words: pyrope, mineral inclusion, origin, sedimentary rocks, the Ukrainian shield.