

УДК 549(477)

**ГЕНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПІРОТИНОВИХ ФАЗ
ДЕЯКИХ БАЗИТ-УЛЬТРАБАЗИТІВ
ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА**

О. Драгомирецький

*Одеський національний університет імені І.І. Мечнікова
65024 м. Одеса, вул. Дворянська, 2*

На підставі численного фактичного матеріалу розглянуто особливості поширення, розподілу, онтогенії і спектрального складу піротинових фаз деяких ультрабазит-базитових інтрузивів західної частини Українського щита – Кумаровського, Букінського, Железняківського і Прутівського, розташованих у різних структурно-геодинамічних умовах. Онтогенічні дослідження довели, що кількість низькотемпературної моноклінної фази, зазвичай, значно більша у ксеноморфних виділеннях піротину; мінеральні фази халькопіриту і пентландиту частіше приурочені до ідіоморфних та субідіоморфних індивідів піротину, що свідчить про сингенетичне формування цих фаз.

Ключові слова: піротин, онтогенія, спектральний склад, ультрабазит-базитові інтрузії, Український щит.

У базитах і ультрабазитах піротин є постійним акцесорним, а частіше і рудоутворювальним мінералом. Складна внутрішня будова (кількість і взаємовідношення сульфідних фаз, зональність), мінливий хімічний склад і деякі фізичні особливості (мінлива магнітність тощо) зумовлюють підвищену зацікавленість до цього мінералу багатьох дослідників [5, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 19–21].

Сьогодні серед мінералів групи піротину виділяють високотемпературний (понад 300 °С) піротин гексагональної модифікації у вигляді твердих розчинів складу від FeS до Fe₇S₈ і низькотемпературні різновиди: моноклінний Fe₇S₈, проміжні – гексагональні Fe₉S₁₀, Fe₁₁S₁₂, ромбічну модифікацію Fe₁₀S₁₁ і гексагональний троїліт FeS [11, 14].

Форми виділення піротину різні – часто у вигляді вкраплень, іноді в суцільних масах, також він утворює тверді розчини FeS–CuFeS₂ – халькопіротин.

Розглянемо особливості онтогенії та спектрального складу піротину деяких ультрабазит-базитових інтрузивів західної частини Українського щита (УЩ) – Кумаровського, Букінського, Железняківського і Прутівського, розташованих у різних структурно-геодинамічних умовах. Перший з них належить до метамагматичних утворень гнейсогранулітового комплексу неоархею Дністерсько-Бузького району. Решта – це, відповідно, габро-монзоніт-чарнокітовий, дуніт-перидотит-габро-норитовий і габро-долеритовий комплекси орогенної стадії протогеосинклінального етапу палеопротерозою північно-західного району УЩ [3, 9].

Кумаровський масив приурочений до крайової південно-східної частини Молдовсько-Тарноватсько-Кумаровської синформної структури другого порядку в межах Голованівської шовної зони. Тут у північній частині Кумаровської структури

нижчого порядку розташований однойменний масив площею близько 7 км². Вісь Кумаровської структури орієнтована у північно-західному напрямі. Вздовж її крил простежено дві зони тектонічних порушень того ж напрямку. Замкова частина ускладнена субширотними розломами. Крила структури складені метаморфізованими породами (гнейси різного складу) бузької серії неоархею, а її центральна частина – основними та ультраосновними породами, які утворюють підкову з 11 тіл лінзоподібної й овальної форми (розміром від 80×125 до 250×300 м).

У геологічній будові масиву беруть участь габро-норити, місцями амфіболізовані й уралітизовані до габро-амфіболітів і амфіболітів. Габроїди вміщують тіла ультрабазитів, які представлені апоперидотитовими, рідше – аподунітовими й апопіроксенітовими серпентинітами, що часто облямовують ультрабазитові тіла.

Апоперидотитові серпентиніти поширені в північно-західній та центральній частині масиву і представлені сильно тріщинуватими породами темно-зеленого до чорного кольору, у зонах змін – до оливково-зеленого. Структура петельчата, іноді сидеронітова й волокниста. Мінеральний склад, %: серпентин (хризотил і лїзардит) – 70–90, олівін (релікти) – поодинокі знаки–20, ортопіроксен (енстатит, рідше гіперстен Fs₉₋₂₂), клінопіроксен (діопсид Hed₉₋₂₄) – 1–10, хромшпінеліди – 2–5, магнетит. Часто ортопіроксен заміщений баститом (2–5 %).

Аподунітові серпентиніти залягають серед апоперидотитових різновидів у північно-західній частині масиву. Це сильно тріщинуваті карбонатизовані породи темно-зеленого до чорного кольору з петельчатою, рідше сидеронітовою структурою. Мінеральний склад наближається до апоперидотитових різновидів з більшим вмістом серпентину і меншим – реліктів олівіну (без хромшпінелідів).

Апопіроксенітові серпентиніти облямовують апоперидотитові тіла, рідше утворюють самостійні тіла в південній і південно-східній частинах масиву. Структура ґраткова з елементами волокнистої. Мінеральний склад наближається до решти ультрабазитів з наявністю карбонатів (4–10 %) і шпінелі (до 2–3 %), а в північно-західній приконтатовій частині масиву – титанових лужних амфіболів: керсутиту й екерманіту, які ідентифіковано за рентгеноструктурними даними.

Базити залягають субзгідно з ультрабазитами у верхніх частинах інтрузивних тіл і займають більші поля в північно- і південно-східній ділянках масиву. Габро-норити представлені темно-сірими дрібно-середньозернистими породами слабо шаруватої, іноді плямистої текстури. Структура габрова, рідше бластогаброва, пойкилітова. Мінеральний склад такий, %: лабрадор чи бітовніт, рідше анортит – до 85, клінопіроксен (діопсид Hed₉₋₁₄) – 15–20, ортопіроксен (гіперстен Fs₁₂₋₃₄) – 3–10, рудні мінерали – 2–5, тремоліт – 2–3, біотит – поодинокі знаки. Габро-амфіболіти мають ускладнену гетерогранобластову, частіше гранобластову структуру, менший вміст плагіоклазу (до 50 %), більший вміст тремоліту (до 15 %) та авгіт, заміщуваний уралітом (до 10 %).

Ультрабазити і габроїди зазнали метаморфізму гранулітової фації, гранітизації (аж до появи чарнокітів) і пізнього діафорезу амфіболітової фації.

За хімічним складом ультрабазити належать до ненасичених SiO₂, вкрай низькоглиноземистих утворень магнезіального ряду від високонатрієвих до К-На відмін і займають позицію ближче до гарцбургітів. За мафітовим показником вони є ультрафербазитами і відповідають похідним основної магми.

Базити порівняно з типовими за класифікацією О.А. Богатикова [2] мають знижений вміст SiO₂ і підвищену концентрацію Fe, Ті й Са. Загалом базити належать

до низькоглиноземистих, від низько- до помірнотитанистих порід магнезіально-залізного ряду натрієвої серії.

Букінський масив розташований у південній частині Волинського мегаблока УЩ на перетині Центрального, Тетерівського і Красногірсько-Житомирського лінеаментів, де займає центральну частину великої антиформної структури. За геофізичними даними це типовий лаколіт загальною площею близько 180 км², видовжений у північно-західному напрямі. Вмісними породами є різні гнейси тетерівської серії.

У плані Букінський плутон виглядає зональним тілом, центральна частина якого складена діоритами, що оточені суцільною смугою двопіроксенових і амфібол-біотитових монцодіоритів 1,0–2,5 км завширшки. Монцонітоїди південної частини плутону мають складнішу зональну будову. Тут на контакті з гнейсовою товщею широкою смугою простежено габро й габро-норити, а також їхні змінені (амфіболізовані, біотитизовані) відміни.

Петрографічні та петрогеохімічні особливості порід масиву детально описані в літературі [3, 13]. Зазначимо, що для плутону характерна диференційованість порід з появою олівінових відмін.

Базити плутону належать до магнезіально-залізного меланократового помірно- низькотитанистого типу підвищеної лужності з підвищеним вмістом заліза, рідкісних і рідкісноземельних елементів.

Железняківський масив розміщений на південно-східному контакті Букінського плутону. Це еліпсоїдалне в плані, лійкоподібне інтрузивне тіло з хвилеподібними контактами, розмір якого становить 1,0×1,6 км. Породи масиву проривають граніт-мігматитові утворення кіровоградсько-житомирського комплексу. Зафіксовано північно-західне падіння порід інтрузиву до центру Букінського плутону.

Породи масиву диференційовані й розшаровані з закономірною зміною складу від периферії до центру. Виділяють три товщі порід різної основності (з північного сходу на південний захід): горизонт ультрабазитів (перидотити, олівінові та безолівінові піроксеніти) з прошарками габро-піроксенітів і базитів (габро-норитів і роговообманкових габро), потужність яких сягає 200 м; товща піроксенітів і амфіболізованих габро, потужність яких становить 300 м; товща різних габроїдів і габро-піроксенітів потужністю 800 м.

Петрографічні та петрогеохімічні особливості порід Железняківського інтрузиву описані в літературі [13]. За петрохімічними особливостями ультрабазити мають низький вміст Ті й належать до залізо-магнезіального ряду, базити слабо насичені кремнеземом, помірно- та високотитанисті зі зниженою лужністю за значного підвищення калію в загальній сумі лугів від базитів до ультрабазитів, що пояснюють впливом пізніх накладених процесів. Для ультрабазитів характерні підвищені концентрації некогерентних елементів (Nb, Sr, Ba та ін.), що відображає мантийне походження речовини.

Прутівський інтрузив розташований у північно-західній екзоконтактової зоні Букінського масиву на перетині розломів південної гілки Красногірсько-Житомирського й Тетерівського лінеаментів (Покостівська зона відколу). Інтрузив є силоподібним тілом габроїдів серед тінювих плагіомігматитів і гнейсів тетерівської серії. В плані тіло інтрузиву витягнуте в північно-західному напрямі й простежується на довжині 3 км під осадовим чохлам за ширини виходу до 350 м. Істинна потужність тіла близько 200 м, падіння північно-східне під кутом 23–35°, іноді з незначною ундуляцією (12–43°).

Інtruзив складений головно олівіновими субофітовими габро з біотитом і ортопіроксеном, менше – олівіновими габро-норитами, троктолітами, серед яких трапляються малопотужні (від перших до десятків метрів) шліроподібні виділення і прошарки габро-пегматитів. У будові інtruзиву чітко простежена вертикальна зональність.

У розрізі тіла виділено дві товщі: верхня розшарована потужністю до 130 м з апатит-ільменіт-титаномagnetитовою спеціалізацією і нижня потужністю до 80–90 м, яка складена олівіновими габроїдами з сульфідними мідно-нікелевими рудами потужністю до 15 м у лежачому боці. Петрографічні й геохімічні особливості порід Прутівського інtruзиву детальніше описані в праці [13].

Фактичним матеріалом для досліджень слугував керновий матеріал свердловин, пробурених під час вивчення рудоносності описаних вище масивів. З цього матеріалу відібрано проби (усього понад 60) для проведення кількісно-мінералогічного (протоколні проби) і мінераграфічного (поліровані шліфи) аналізів, а також рентгеноструктурних і рентгеноспектральних досліджень (виконані в лабораторіях рентгеноструктурного аналізу Кримського відділення УкрДГРІ, Воронежського державного університету і в лабораторії рентгеноспектрального аналізу Інституту геології Дніпропетровського національного університету). Акцесорні сульфідні мінерали виділені за відомими методиками В.В. Ляховича та І.В. Носирєва [12] з методичними доповненнями автора щодо обробки великооб'ємних мінералогічних проб меланократових порід.

Поширення і розподіл піротину. У Кумаровському масиві максимальний вміст піротину пов'язаний з амфіболізованими піроксенітами (до 3 398,5 г/т), де піротин розподілений більш чи менш рівномірно (117 %), і деякими зміненими серпентинітами (до 70,6 г/т), у яких нерівномірність розподілу піротину вища (до 134 %). У решті порід масиву спорадично трапляються поодинокі зерна мінералу.

Біотитизовані габронорити Букінського масиву мають порівняно високий вміст піротину (до 712,3 г/т) на тлі його рівномірного розподілу (95 %). У незмінених габроїдах його вміст зменшується (до 158 г/т) з досить значною нерівномірністю розподілу (понад 200 %).

Високий вміст піротину у Железняківському масиві пов'язаний з частково амфіболізованими олівіновими піроксенітами і габро (до 3 011,4 і 1 144,8 г/т, відповідно), зафіксовано порівняно високий коефіцієнт варіації його кількості – до 120–167 %. Перидотитам властивий рівномірніший розподіл мінералу за досить значного вмісту (до 534,7 г/т).

У Прутівському інtruзиві максимальний вміст піротину (до 1356,9 г/т) характерний для підшовної частини, де разом з іншими сульфідами сягає рудних концентрацій за порівняно рівномірного розподілу (до 121 %).

Аналіз статистичних характеристик поширення й розподілу піротину в товщах ультрабазит-базитів свідчить про те, що його високий вміст пов'язаний як з процесами магматичної диференціації (Железняківський та Прутівський інtruзиви), так і з пізнішими накладеними, передусім метаморфогенними процесами амфіболітової фації і, можливо, ще пізнішими (Кумаровський та Букінський масиви).

Розмір, морфологія, внутрішня будова і спектральний склад піротину. Кумаровський масив. Тут піротин трапляється як усередині пороодоутворювальних мінералів (піроксен, амфібол), так і в інтерстиціях серед темноколірних мінералів амфіболізованих піроксенітів; представлений, головно, ксеноморфними кристала-

ми, зрідка з фрагментами граней простих форм. Зафіксовано також ідіоморфні кристали гексагонального габітусу, часто спотворені, з асиметрично розвиненими гранями пінакоїда $\{0001\}$ і біпіраміди $\{10\bar{1}1\}$, рідше – призми $\{10\bar{1}0\}$. Поверхня зерен шорсткувата (зі слідами розчинення і штрихуванням). Розмір зерен коливається від $0,10 \times 0,15$ до $0,30 \times 0,35$ мм, зрідка – до $0,5-0,8$ мм.

Під час вивчення внутрішньої будови кристалів піротину (за аншліфами) зафіксовано їхню багатофазовість (рис. 1):

а) гомогенна фаза темно-жовтого кольору, суттєво нікелевого складу, з невеликою кількістю включень, середній розмір не перевищує $0,10 \times 0,15$ мм;

б) гомогенна фаза ясно-жовтого кольору з великою кількістю включень силікатних і рудних (магнетит) мінералів, майже завжди обростає першу фазу і має розмір $0,250 \times 0,175$ мм;

в) гетерогенна фаза темно-жовтого кольору піротин-пентландитового складу, з полум'яподібними просіченнями ясно-жовтої сульфідної фази; розмір зерен не перевищує $0,1$ мм.

Ксеноморфні кристали піротину частіше поширені в інтерстиціях, де оточують кристали залізистої шпінелі (плеонасту) в асоціації з магнетитом і частково заміщують породоутворювальні мінерали.

За рентгеноструктурними даними в цьому піротині зафіксовано гексагональну і моноклінну фази, однак більше поширена моноклінна модифікація. У змінених серпентинітах переважає моноклінна фаза піротину. Для серпентинітів, які не зазнали гранітизації, характерна гексагональна модифікація.

Розподіл елементів-домішок у піротині з амфіболізованих піроксенітів відповідає описаній вище будові сульфідних фаз. Першій фазі властивий високий вміст Ni, Co, Cu і наявність Zr й Mo. У другій фазі фіксують знижений вміст цих елементів. Третя фаза має високий вміст Co без Mo (див. таблицю).

Железняківський масив. Піротин цього масиву представлений ксеноморфними зернами в інтерстиціях породоутворювальних мінералів, які часто формують зростки з піритом і магнетитом. Для ультрабазитів характерні таблитчасті кристали з фрагментами граней біпіраміди і призми. Розмір кристалів – від $0,01$ до $0,5-0,8$ мм.

Рентгеноструктурний аналіз також підтвердив існування двох модифікацій піротину – гексагональної і моноклінної з переважанням першої. Для гексагонального піротину $d_{102} = 2,0625-2,0660$ нм (47,0–47,5 ат. % Fe), для моноклінної модифікації $d_{202} = 2,0610-2,0615$ нм. У піротині з габроноритів є фаза, яка близька до трійліту з $d_{102} = 2,0980$ нм.

Для ультрабазитів масиву характерна багатофазова будова піротину. Виділяють такі фази:

а) гетерогенна пентландит-піротинова фаза з численними ясно-жовтими голчастими виділеннями (моноклінна фаза піротину), орієнтованими в одному напрямі й приуроченими до периферії зерен; середній розмір фази – $0,05-0,50$ мм;

б) гетерогенна халькопірит-пентландит-піротинова фаза з червоподібними темно-бурими виділеннями халькопіриту та голчастими полум'яподібними ясно-жовтими виділеннями пентландиту розміром до $0,03-0,05$ мм. У перидотитах ця фаза містить кристали хромшпінелідів і магнетиту. Іноді вона обростає більш ранні кристали олівіну, магнетиту, формуючи структуру типу “пташине око” (рис. 1);

в) гомогенна фаза з численними включеннями силікатів, яка приурочена до піроксенової матриці, середній розмір – $0,3-0,4$ мм;

Ti	0,005	–	0,20	–	0,003	–	0,01	0,02
V	–	–	–	–	–	–	100	100
Cr	100	300	100	100	300	–	–	–
Mn	0,10	0,20	0,20	0,15	0,10	0,05	0,30	0,30
Co	5000	7500	2000	10000	500	3000	1500	1500
Ni	50000	70000	30000	50000	9000	3000	1500	1500
Cu	2000	1000	700	1500	–	25000	60000	50
Zn	–	–	–	–	–	Сліди	Сліди	–
Pb	–	–	–	–	–	–	–	–
Nb	–	–	–	–	–	100	100	100
Zr	300	300	300	300	300	300	500	500
Mo	500	300	300	–	–	–	300	300
Au	–	–	–	–	–	–	–	–
Ag	–	–	–	–	–	30	30	–
Ni/Co	10	9	15	5	18	1	1	1

Елементи	Букинський масив, амфіболізовані габро-норити		Железняківський інтрузив, перидотити					
	54/26	54/31	66/32	66/33	66/34	66/35	66/36	66/37
	9	10	11	12	13	14	15	16
Sc	–	–	–	–	–	–	–	–
Ti	0,03	0,30	–	0,05	0,15	–	0,01	–
V	–	–	–	–	200	–	–	–
Cr	–	Сліди	–	300	8000	–	300	5000
Mn	0,25	0,20	0,03	0,25	0,25	0,35	0,35	0,10
Co	2500	700	200	25000	100	12000	–	2000
Ni	2500	3000	7500	50000	9000	50000	2500	50000
Cu	50	–	1000	7000	4000	1000	300	50
Zn	–	–	500	300	300	–	–	–
Pb	–	–	–	–	1000	1000	1000	–
Nb	100	–	–	–	–	–	–	–
Zr	500	700	–	–	500	500	700	700
Mo	300	–	–	300	–	Сліди	300	–
Au	–	–	–	–	–	–	–	–
Ag	–	–	–	–	–	–	–	–
Ni/Co	1	4,3	37,5	2	90	4	–	25

П р и м і т к и. 1–3 – епігенетичні сульфідні пірит-піротинового складу, розмір зерен 0,16×0,22; 0,22–0,27 мм; 4, 5 – ксеноморфна сульфідна фаза піротин-піритового складу (епігенетичний пірит з численними включеннями обростає сингенетичний піротин), розмір зерен 0,02×0,75 мм; 6–8 – сингенетичний ксеноморфний сульфід пентландит-халькопірит-піротинового складу з чітко вираженою зональністю: ідіоморфний сульфід складу кубаніт-халькопірит (6) розміром 0,1×0,2 мм обростає піротиновою фазою ранньої генерації (7) і пізнішою (8) з двома фазами розміром 0,40×0,52 мм; 9 – сингенетична ксеноморфна фаза пі-

Закінчення таблиці

Елементи	Железняківський інтрузив, олівінові піроксеніти							Прутівський інтрузив, олівінові габродолерити		
	63/3	63/5	63/6	63/7	63/8	63/9	63/10	203/12	203/14	203/16
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Sc	500	1000	–	1500	–	–	–	–	500	–

Ti	0,04	0,03	0,05	–	0,70	0,04	–	0,07	3,5	12
V	1000	–	500	–	500	700	–	–	150	–
Cr	–	100	500	Слі- ди	1000	700	100	–	–	–
Mn	0,15	0,15	0,07	0,20	0,07	0,07	0,20	0,12	0,15	0,30
Co	2000	4000	–	1500	200	1500	1500	3000	2500	1500
Ni	5000	7000	100	4000	300	3000	4000	5000	8500	15000
Cu	1000	5000	700	–	–	5000	50	3000	200	15000
Zn	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Pb	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Nb	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Zr	500	–	300	500	400	300	400	500	500	300
Mo	–	–	–	–	–	500	–	–	–	–
Au	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ag	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ni/Co	2,5	1,7	–	2,7	1,5	2	2,7	1,7	3,4	10

ротинового складу (дві фази піротину і троїліт), розмір зерен 0,35×0,50 мм; 10 – ксеноморфна фаза піротину в зрощенні з магнетитом в інтерстиціях породотворювальних мінералів, розмір фази 0,2×0,4 мм; 11 – сингенетичне ідіоморфне зерно піротинового складу розміром 0,10×0,15 мм в олівін-піроксеновій матриці; 12, 13 – сингенетичне зрощення сульфідної фази пентландит-піротинового складу з олівіном в олівін-піроксеновій матриці, розмір фази 0,20×0,26 мм; 14, 15 – епігенетичні сульфідні пірит-піротинового складу, розмір фази 0,17×0,25 мм; 16 – сингенетичний ідіоморфний сульфід пентландит-піротинового складу в олівін-піроксеновій матриці, розмір фази 0,09×0,12 мм; 17 – пізній сингенетичний ідіоморфний піротин розміром 0,3×0,4 мм у піроксеновій матриці; 18, 19 – зрощення епігенетичних ксеноморфних сульфідів пірит-піротинового складу з магнетитом в інтерстиціях олівіну-піроксену; 20, 21 – сингенетичний сульфід піротинового складу (дві фази) в піроксеновій матриці, розмір зерна 0,3×0,8 мм; 22, 23 – сингенетична сульфідна фаза пірит-піротинового складу розміром 0,22×0,40 мм у піроксеновій матриці; 24 – сингенетична фаза піротинового складу в зрощенні з магнетитом, розмір фази 0,15×0,40 мм; 25 – сингенетичний ідіоморфний сульфід пентландит-піротинового складу (0,2 мм) у зрощенні з пізнім магнетитом; 26 – сингенетична сульфідна фаза халькопірит-пентландит-піротинового складу у матриці темноколірних породотворювальних мінералів, розмір фази 0,3×0,3 мм. Вміст Ti й Mn наведений у масових відсотках; риска – елемент не виявлено. Спектральні аналізи виконані на лазерному мікроаналізаторі LMA-1 (Карл Цейс-Йена, Німеччина) в НДІ геології Дніпропетровського національного університету.

г) гомогенна фаза у зростках з магнетитом і піритом, розвинена в інтерстиціях породотворювальних мінералів, середній розмір – 0,1–0,5 мм.

Піротин з амфіболізованих габро представлений ксеноморфними гомогенними кристалами з численними включеннями силікатів, а також зростками з магнетитом. Середній розмір зерен – 0,2–0,5 мм.

Унаслідок дослідження спектрального складу виділених фаз піротину з перидотитів Железняківського інтрузиву з'ясовано, що для фази пентландит-піротинового складу характерний помірний вміст Ni й Cu за порівняно низького вмісту Co. Халькопірит-пентландит-піротиним фазам властивий високий вміст Ni, Co і Cu, в цих фазах фіксують Zn і Mo. У гомогенних фазах кількість Co різко зменшується, у них з'являються Pb та Zr. У складі ідіоморфних кристалів різко переважає Ni і підвищений вміст Zr.

Олівінові піроксеніти мають інший склад піротинових фаз з нижчим вмістом Ni, Co і Zr та появою таких елементів базитів, як V і Sc.

Букінський масив. В амфіболізованих габро-норитах масиву піротин утворює вкраплення дрібних (0,05–0,10 мм) кристалів гексагонального габітусу з добре вираженим пінакоїдом і призмою $\{10\bar{1}0\}$. Грані пінакоїда мають ямчасту, кавернозну поверхню. Зрідка трапляються більші (0,4–5,0 мм) ксеноморфні кристали.

Внутрішня будова кристалів складна, іноді зональна (див. рис. 1). Внутрішня гомогенна фаза темно-жовтого кольору представлена ідіоморфним кристалом з добре розвиненими гранями, без включень. Уздовж поперечної тріщини у кристалі простежено сліди сильного розчинення. Друга фаза темнішого кольору рівномірно обростає внутрішній кристал. Вона практично гомогенна, з невеликою кількістю включень. Цю фазу обростає гетерогенна фаза з численними силікатними включеннями, а також голчастими включеннями моноклінної модифікації у вигляді структур розпаду твердого розчину в периферійній частині зерна.

Рентгеноструктурним аналізом підтверджено наявність моноклінної модифікації ($d_{202} = 2,060$ нм). Однак можливе існування гексагональної модифікації і троїліту.

Спектральний склад описаного зонального кристала такий: внутрішній кристал має халькопіротиновий склад з високим вмістом Co, Ni, Cu (кубаніт-халькопірит), а також домішок Zn і Ag; у проміжній зоні високий вміст Cu (до 6 %) і менша концентрація Co, Ni; зовнішня зона вирізняється досить низьким вмістом Cu. Для всіх фаз характерні домішки Nb, Zr і Mo.

Прутівський інтрузив. У його габроїдах піротин утворює дрібні (середній розмір зерен 0,05–0,10 мм) розсіяні вкраплення та окремі більші (0,2–0,4 мм) субідіоморфні кристали з фрагментами граней пінакоїда і призми. Кристали піротину містяться у породоутворювальних мінералах та інтерстиціях, іноді в зростках з магнетитом.

Серед піротину виділено три сульфідні фази: а) гетерогенну пентландит-піротинову, яка представлена ідіоморфними кристалами з голчастими виділеннями пентландиту і моноклінної модифікації піротину в центрі кристала, середній розмір фаз – 0,02–0,10 мм; б) гетерогенну піротин-пентландит-халькопіритову, представлену ксеноморфними зернами з виділеннями халькопіриту (0,08–0,15 мм) і пентландиту в центрах зерен, розміром 0,2–0,3 мм; в) гомогенну фазу суттєво піротинового складу, представлену ксеноморфними кристалами без включень.

Рентгеноструктурний аналіз засвідчив, що переважає гексагональна модифікація зі значеннями $d_{102} = 2,0623$ – $2,0667$ нм (47,0–47,5 ат. % Fe). Трапляється також моноклінний піротин ($d_{202} = 2,0610$ нм) і фаза, наближена до троїліту ($d_{102} = 2,0895$ – $2,0980$ нм) [13].

З'ясовано, що гетерогенні фази містять підвищену кількість Ni і Cu; гомогенні, власне піротинові, фази мають низькі значення Ni й підвищені – Co.

Час і температура кристалізації піротину. Як відомо, під час кристалізації різні модифікації піротину охоплюють значний температурний інтервал. За низької температури (до 350 °C) для нього характерні численні інверсії [19]. Троїліт відомий у двох гексагональних модифікаціях, перехід між якими відбувається за температури 135 °C.

Моноклінний піротин стійкий до 225±10 °C. За вищої температури він розкладається на гексагональний піротин і пірит. Деякі автори оцінюють верхню межу

температури утворення моноклінної модифікації у 240–290 °С [21]. Фазові співвідношення в системі FeS понад 400 °С показані на рис. 2.

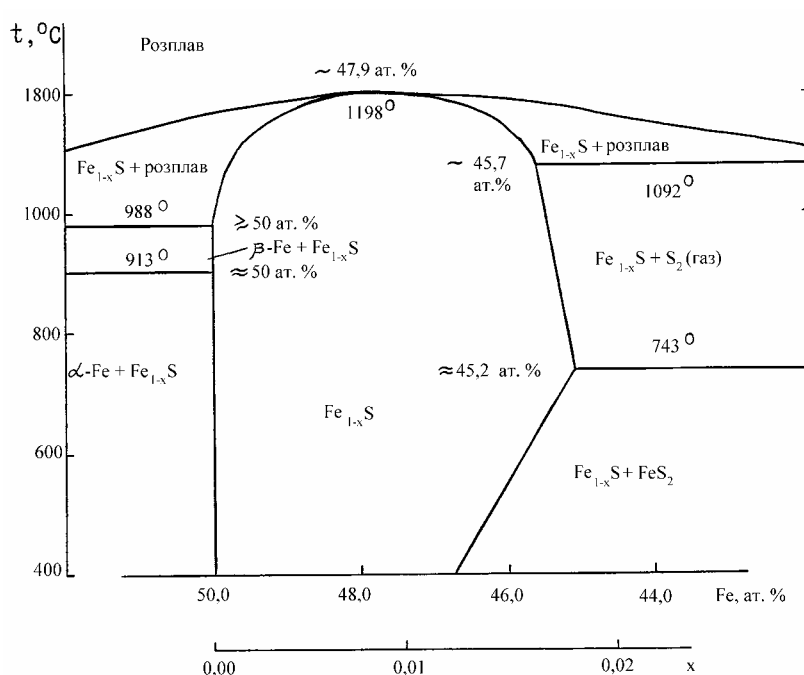


Рис. 2. Фазові співвідношення у системі Fe–S за даними Г. Кулеруда, П. Тулміна та ін.

За часом виділення піротинів зачисляють до раних магматичних мінералів, які утворюються внаслідок процесів ліквідації та у вигляді сульфідних крапель містяться всередині олівіну й піроксену. Цієї схеми утворення кристалів піротину дотримуються багато дослідників [4, 19, 21]. Окрім того, зафіксовано цементацію піротином олівіну й ільменіту в інтерстиціях без ознак заміщення. Цю генерацію мінералу також треба зачисляти до раних магматичних. Багато дослідників наголошує на важливому впливі флюїдів для відособлення сульфідної фракції в магмі [8].

Різні фази піротину можна виділяти за онтогенічними ознаками й елементами-домішками. Цим питанням присвячена низка публікацій [7, 17, 18].

Деякі дослідники описують пластинчасту фазу в піротині [6]. Її виділення різко обриваються на межах кристала піротину і мають помірну анізотропію. Довжина виділень – 50 мкм, ширина – 2 мкм. Результати 30 експериментів засвідчили, що пластинки утворюються лише в разі швидкого охолодження взірця і вмісту в піротині заліза не менше 45,6 ат. %. Ця фаза збагачена сіркою. Якщо вона стабільна, то поле її стійкості понад 665 °С.

На думку дослідників, широка дифузність рентгенівських ліній d_{102} та інших є наслідком гетерогенності, яка зумовлена утворенням пластинчастої фази внаслідок розпаду твердого розчину. Її поява пов'язана зі швидкою інверсією, притаманною більшості піротину з дефіцитом заліза за температури 650–700 °С. У цьому разі дефіцит Fe спричинює скорочення ґратки мінералу [20].

Для піротину найбільше характерні домішки Ni, Co і Cu, які заміщують Fe²⁺. Однак надалі з'ясовано, що підвищений вміст цих елементів пов'язаний з виділенням пентландиту і халькопіриту. Максимальна кількість цих мінералів зафіксована в моноклінному піротині (до 1 %), менше – у гексагональному, і ще менше вони властиві троїліту. У піротині виявлено підвищений вміст Ni щодо Co, у троїліті – навпаки [9]. На співвідношеннях цих елементів побудована пірит-піротинова геотермометрія [1].

З наведеного вище випливає, що за низької температури існує три модифікації піротину: троїліт, гексагональний піротин змінного складу та моноклінний піротин.

На думку більшості дослідників, утворення моноклінного піротину в природі можливе такими шляхами: безпосереднім відкладенням з розчинів за температури не вище 260–325 °С [21]; у разі повільного охолодження гексагонального піротину; за впливу розчинів на гексагональний піротин змінного складу [15]. Під час переходу гексагональної модифікації в моноклінну утворюються пірит і магнетит, тобто виділяється частка заліза.

Для визначення температури кристалізації піротину ми використали кобальт-нікелевий пірит-піротиновий геотермометр [1]. Розрахунки за кобальтовим геотермометром дали змогу виявити, що температура кристалізації порівняно низьконікелевого гексагонального піротину в ультрабазитах Кумаровського масиву становить 726 °С. Температура кристалізації пізнішого моноклінного піротину коливається в межах 245–255 °С, тобто не перевищує температури амфіболізації ультрабазитів.

Кристалізація моноклінної модифікації піротину в ультрабазитах Железняківського інтрузиву відбувалася за температури не нижче 245 °С (згідно з розрахунками за нікелевим геотермометром [1]).

Отже, за часом утворення серед вивчених піротинових фаз виділено ранню гексагональну, яка виділилася до кристалізації основної маси породоутворювальних мінералів разом з ранніми хромшпінелідами і магнетитом; пізню моноклінну, яка утворилася з гексагональної під час повільного охолодження розплаву; пізню гексагональну змінного складу (Прутівський інтрузив) і троїліт. Останні два типи є низькотемпературними малосірчистими утвореннями.

Загалом система сульфідних фаз піротину досить метастабільна і дуже чутлива до змін термодинамічних параметрів розплавів, які кристалізуються, а також до постмагматичних змін.

Генераційні типи піротину. У разі виділення генераційних типів піротину необхідно враховувати багатофазовість будови кристалів і співвідношення різних фаз, зумовлених первинним хімізмом сульфідної складової магматичного розплаву.

Для сульфідних фаз у піротині характерна пластинчасто-лінзоподібна будова, поряд з ними поширені гребінчасті, іноді зазублені облямівки різної товщини та голчасті виділення світлішої сульфідної фази. П. Рамдор [15] пояснював існування двох різновидів такого роду як розкладання твердого розчину невизначеного типу. Однак дослідженнями А.Д. Генкіна та ін. [7] з'ясовано, що подібна будова зерен піротину відповідає існуванню гексагональної (внутрішня зона) і моноклінної (зовнішня зона) модифікацій, причому моноклінна є пізнішою і розвивається завдяки гексагональній з периферії індивідів.

Під час досліджень піротинових фаз розглянутих інтрузивів визначено, що:

а) кількість низькотемпературної моноклінної фази, зазвичай, значно більша у ксеноморфних виділеннях піротину;

б) мінеральні фази халькопіриту і пентландиту частіше приурочені до ідіоморфних та субідіоморфних індивідів піротину, що свідчить про сингенетичне формування цих фаз на ранньомагматичному етапі;

в) спектральний склад піротину значно зумовлений кількістю і взаємовідношеннями рудних і силікатних мінеральних фаз.

Отже, у разі визначення генераційних типів піротину треба враховувати кількість, розміри і взаємовідношення розвинених у ньому сульфідних фаз.

Серед вивчених різновидів піротину виділено такі генераційні типи:

1) гексагональний халькопірит-пентландит-піротинового і пентландит-піротинового складу, ідіоморфний і субідіоморфний, з невеликою кількістю моноклінної фази, середній розмір кристалів – 0,2–0,4 мм;

2) гексагональний суттєво піротинового складу, ксеноморфний, з широким розвитком моноклінної фази, середній розмір зерен – 0,4–0,6 мм;

3) моноклінний суттєво піротинового складу, ксеноморфний, з незначним розвитком гексагональної фази, середній розмір зерен – 0,3–1,0 мм;

4) гексагональний пірит-піротинового складу (можливо, троїліт), субідіоморфний і ксеноморфний, гомогенний, середній розмір – 0,2–0,5 мм.

Надалі під час виділення генераційних типів піротину та інших рудних, насамперед сульфідних, мінералів найліпші результати можна отримати у разі структурного протравлювання полірованих шліфів, що дасть змогу визначати й описувати зональність кристалічних фаз і послідовність їхнього формування.

1. *Безмен Н.И., Тихомирова В.И., Косогова В.П.* Пирит-пирротиновый геотермометр: распределение никеля и кобальта // *Геохимия*. 1975. № 5. С. 700–714.
2. *Богатиков О.А., Косарева Л.В., Шарков Е.В.* Средние химические составы магматических горных пород: *Справочник*. М., 1987.
3. *Бухарев В.П.* Эволюция докембрийского магматизма западной части Украинского щита. Киев, 1992.
4. *Вахрушев В.А.* Рудные минералы изверженных и метаморфических пород. М., 1988.
5. *Воган Д., Крейг Дж.* Химия сульфидных минералов. М., 1981.
6. *Галий С.А., Козут К.В., Котвицкий Л.Ф.* и др. Сульфидная минерализация в базит-ультрабазитовых породах обрамления Букинского массива // *Докл. АН УССР*. Сер. Б. 1989. № 6. С. 9–12.
7. *Генкин А.Д., Логинов В.П.* О взаимоотношениях и особенностях размещения гексагональных и моноклинных пирротинов в рудах // *Геология рудных месторождений*. 1965. № 3. С. 112–123.
8. *Горбачев Н.С.* Флюидно-магматическое взаимодействие в сульфидно-силикатных системах. М., 1989.
9. *Есипчук К.Е., Щербаков И.Б., Галецкий Л.С.* и др. Магматизм и рудообразование в докембрии Украинского щита // *Геол. журн.* 1990. № 2. С. 57–68.
10. *Костов И., Минчева-Стефанова Й.* Сульфидные минералы. Кристаллохимия, парагенезис, систематика / Пер. с англ. М., 1984.
11. *Куллеруд Г., Йодер Х.* Стабильные отношения пирита в системе Fe–S // *Проблемы эндогенных месторождений*. М., 1966. Вып. 3. С. 71–131.

12. *Носырев И.В.* Методические рекомендации по количественно-генетической интерпретации результатов изучения акцессорных минералов. Киев / Ротапринт.
13. Петрогенезис никеленосных габброидных интрузий Волынского мегаблока Украинского щита / Скобелев В.М., Яковлев Б.Г., Галий С.А. и др. Киев, 1991.
14. Пирротины: Кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения / Г.В. Новиков, В.К. Егоров, Ю.А. Соколов. М., 1988.
15. *Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. М., 1962.
16. *Рябоконт С.М.* Метаморфогенное рудообразование никеля в мафит-ультрамафитовых комплексах западной части УЩ // Геол. журн. 1989. № 2. С. 103–106.
17. *Спиридонов Э.М., Дашевская Д.М.* Хромшпинелиды и ассоциирующие с ними минералы раннегеосинклинальных ультраосновных вулканитов Северного Казахстана // Новые данные о минералах. 1988. № 35. С. 161–182.
18. Справочник по петрографии Украины (магматические и метаморфические породы) / Усенко И.С., Есипчук К.Е., Личак И.Л. и др. Киев, 1975.
19. *Тулмин П., Бартон П.Б.* Термодинамическое исследование пирита и пирротина // Термодинамика постмагматических процессов. М., 1968. С. 182–229.
20. *Kullerud G., Doe B.R., Busech P.R., Froften P.F.* Heating experiments on monoclinic pyrrhotites. *Carneg. Inst. of Wash. Yearbook.* 1963. Vol. 62.
21. *Nakazawa H., Morimoto N.* Phase relations and superstructures of pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$ // *Materials Res. Bull.* 1971. N 6. P. 345–358.

**GENETIC PECULIARITIES OF PYRRHOTITE PHASES
IN SOME BASIC-ULTRABASIC ROCKS
OF THE UKRAINIAN SHIELD WESTERN PART**

O. Drahomyrets'kyi

*I.I. Mechnikov National University of Odesa
Dvoryans'ka St. 2, UA – 65024 Odesa, Ukraine*

On the basis of numerous facts (more than 60 mineralogical specimens and several tens of polished sections) some peculiarities of expansion, distribution, ontogenesis and spectral composition of pyrrhotite phases in some ultrabasic-basic intrusions from the

Ukrainian Shield western part (Kumarovs'kyi, Bukins'kyi, Zheleznyakivs'kyi and Protiv'skyi) are examined. The ontogenic analyses have proved that the quantity of low temperature monoclinic phase, as a rule, is significantly more present in xenomorphic grains of pyrrhotite; mineral phases of chalcopyrite and pentlandite are often confined to idiomorphic and subidiomorphic individuals of pyrrhotite that gives evidence of syngenetic origin of these phases together with the last one.

Key words: pyrrhotite, ontogenesis, spectral composition, ultrabasic-basic intrusions, Ukrainian Shield.

Стаття надійшла до редколегії 14.09.2007

Прийнята до друку 19.11.2007