УДК 552.321:553.08

В.М. Харитонов, канд. геол. наук, доц.,
О.В. Липко

Державний вищий навчальний заклад „Криворізький національний університет“, м. Кривий Ріг, Україна,
e-mail: wdnh@mail.ru; lenakrivbass@mail.ru

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПІРОКСЕНІВ КРОПИВНЯНСЬКОГО РОДОВИЩА ФОСФОР-ТИТАНОВИХ РУД (УКРАЇНА)

V.M. Kharytonov, Cand. Sci. (Geol.), Assoc. Prof.,
O.V. Lypko

State Higher Educational Institution “Kryvyi Rih National University”, Kryvyi Rih, Ukraine, e-mail: wdnh@mail.ru,
lenakrivbass@mail.ru

PYROXENE CHEMICAL COMPOSITION PECULIARITIES FROM KROPYVNIANSKE DEPOSIT OF PHOSPHORUS-TITANIUM ORES (UKRAINE)

Мета. Виявлення закономірностей розподілу основних та домішкових мінералоутворюючих компонентів в індивідах піроксенів, а також виявлення типоморфних ознак хімізму представників цієї групи мінералів з фосфор-титанових руд Кропивнянського родовища.

Методика. Мікрозондовий аналіз за допомогою РЕММА 102-02, розрахунок повних кристалохімічних формул і мінального складу за оксогеновою методикою, порівняльний аналіз хімічного складу піроксенів Кропивнянського та інших титанових родовищ України й світу.

Результати. В анортозит-рапаківігранітних плутонах Українського щита (УЩ) рудоносні габроїди з підвищеним або високим вмістом апатиту належать до сублужного ряду; моноклінні піроксени у високо-фосфорних базитах частіше представлені Ті-авгітом або феросилітом. Піроксени Кропивнянського родовища характеризуються низьким вмістом *Si* та *Mg*, а також більшим – *Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Na* в порівнянні з піроксенами родовищ України та світу. За особливостями хімічного складу кропивнянські піроксени розташовуються в полі висококальцієвого авгіту діаграми Г.І.Хесса. У результаті досліджень піроксенів Кропивнянського родовища встановлено, що від периферії до центру їх зерен збільшується кількість *Si, Fe, Mn, Na* та *V*. У центральній частині індивідів зменшується кількість кальцію, порівняно з периферією. Розподіл значень вмісту *Ti, Al, Mg* і *Sc* не має чіткої закономірності в межах окремих зерен.

Наукова новизна. Виявлена відмінність хімічного складу кропивнянських піроксенів порівняно з мінералами цієї групи з інших титанових родовищ. Встановлена закономірність розподілу хімічних елементів у межах окремих піроксенових індивідів Кропивнянського родовища в напрямку від їх периферії до центральних частин.

Практична значимість. Особливості хімічного складу піроксенів Кропивнянського родовища можна застосовувати в якості критеріїв для пошуково-оціночних робіт на прояви фосфор-титанової сировини в межах площ, близьких за геологічною будовою до території розміщення Кропивнянського родовища. Можливе їх використання для визначення різновиду мінералізації (апатит-ільменітова чи ільменіт-ульвіт-титаномагнетитова з апатитом). Так за хімічним складом піроксени Стремигородського й Носачівського родовища (апатит-ільменітові руди) суттєво відрізняються від піроксенів Кропивнянського родовища (ільменіт-ульвіт-титаномагнетитові руди з апатитом) вмістом *Si, Mg, Al, Fe* і *Ca*. Інформацію про хімізм піроксенів важливо враховувати під час складання рекомендацій з використання продуктів збагачення кропивнянських Р-Ті руд. Адже, після вилучення з них титаномагнетитового, ільменітового та апатитового концентратів, будуть скупчуватись суттєві об’єми олівін-піроксенового й олівін-плагіоклаз-піроксенового продуктів. Одним з напрямів їх використання може стати вилучення скандію та ванадію. Рівень скандієносності кропивнянських піроксенів (у середньому 8300 г/т.) майже в 1400 разів вищий за кларк скандію. Їх ванадієносність (5300 г/т.) перевищує кларк ванадію в 60 разів. Мінімальні промислові значення вмісту зазначених металів становлять 100 і 1000 г/т. відповідно.

Ключові слова: *Кропивнянське родовище, фосфор-титанові руди, піроксени, хімічний склад, типоморфізм*

Постановка проблеми. На території Українського щита широко розповсюджені інтрузії титаноносних габроїдів. З цими інтрузіями просторово та генетично пов’язані корінні родовища фосфор-титанових руд.У Житомирській області найбільш відомими з них є Стремигородське, Федорівське, Кропивнянське, Давид-

© Харитонов В.М., Липко О.В., 2015

ківське та ін. До регіонів поширення подібних родовищ також відносяться Черкащина (Носачівське родовище) і Приазов'я (Володарське). В інших країнах корінні родовища відомі в Польщі (Сувалкі), Норвегії (Теллнес), Канаді (Лак-Тіо, Грейдер), Росії (Медведівське, Пудожгірське), а також в Китаї, Індії, США, Австралії та ін. [1].

Комплексне використання видобутої з надр мінеральної маси продовжує бути однією з головних задач на шляху розширення сировинної бази України та одним з головних напрямів виходу з економічної кризи. Тому, дослідження хімічного складу піроксенів, як одного з компонентів продуктів переробки фосфор-титанових руд, є важливою прикладною мінералогічною задачею. У статті розглянуті закономірності розподілення основних та домішкових компонентів в індивідах клінопіроксенів з фосфор-титанових руд Кропивнянського родовища, як одного з основних нерудних мінералів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Інтрузії титаноносних габроїдів відомі вже достатньо довгий час, проте особливості хімізму мінералів, що їх складають, за винятком власне рудних мінералів (ільменіту, титаномагнетиту та апатиту), вивчені недостатньо. Дослідженням породоутворюючих мінералів займалась невелика кількість дослідників, серед них можна зазначити Л.В.Шумлянського (дослідження хімічного складу силікатних мінералів та апатиту Федорівського родовища), О.В.Митрохина, Т.В.Митрохіну (петрологія титаноносних габроїдних інтрузій Волинського мегаблоку Українського щита), С.Г.Кривдіка, О.В.Дубину, Т.В.Гуравського (мінералогічні та петрологічні особливості рудоносних габроїдів анортозит-рапаківігранітних плутонів Українського щита) та ін.

У публікаціях попередніх дослідників стосовно хімізму мінералоутворюючих компонентів нерудних мінералів корінних фосфор-титанових руд України міститься обмаль відомостей про склад піроксенів Кропивнянського родовища. Частіше наводиться інформація щодо морфології, гранулометрії, характеру зростання, оптичних показників та ін.

За даними С.М.Зими, у рудах Кропивнянського родовища серед нерудних мінералів найбільше поширені піроксени, олівін, плагіоклази, рогова обманка та біотит. Серед піроксенів переважають моноклінні (переважно, авгітового складу), рідше зустрічаються ромбічні. Іноді відмічаються комплексні піроксенові включення типу розпаду твердих розчинів, складені орто- та клінопіроксенами. Піроксени Кропивнянського родовища представлені рожево-коричневим авгітом, тобто мають залізо-кальцій-магнієвий склад. Їх індивіди мають вигляд витягнутих ксеноморфних, рідше гіпідіоморфних зерен призматичного габітусу розміром від 0,2 до 7,0, у середньому 3,3 мм. Агрегати складені зернами авгіту, за формою носять гніздовидний характер [2].

Відомості про піроксени з інших титанових родовищ Коростенського плутону містяться в роботах Кудінової Л.А., Металіді С.В., Шумлянського Л.В., Кривдіка С.Г., Дубини О.В., Гуравського Т.В. та ін.

Піроксени з утворень центральної частини Стремигородського родовища, за даними Кудінової Л.А., Металіді С.В. [3], представлені авгітом. У крайових частинах родовища кількісно переважає гіперстен. Авгіт утворює крупні ксеноморфні зерна, забарвлені в рожево-коричневий колір, що пов'язано з домішками титану. Плеохроїзм проявлений слабко. За хімічним складом піроксени родовища наближаються до фероавгітів, тобто характеризуються дещо підвищеним вмістом заліза відносно кількості в їх складі кальцію та магнію.

Піроксени Федорівського родовища, за даними Шумлянського Л.В. [4], з нижньої його зони характеризуються найбільшою магнезіальністю, а також найвищим вмістом Al_2O_3, TiO_2 та Na_2O серед усіх порід масиву. У вертикальному розрізі родовища, у напрямку знизу догори, магнезіальність поступово зменшується й набуває найменшого значення у верхній частині. У цьому ж напрямку зменшується вміст Al_2O_3, у той час як вміст TiO_2 та Na_2O лишається сталим, а вміст MnO, навпаки, зростає.

За даними Кривдіка С.Г., Гуравського Т.В., Дубини О.В. [5] піроксени із сублужних габроїдів Давидківського, Федорівського та Стремигородського родовищ Коростенського плутону представлені коричнюватобурими (у шліфах) авгітами, а на діаграмі Г.І.Хесса займають, переважно, поле висококальцієвого авгіту або частково саліту. Вміст титану в них виявився досить незначним, що обумовлює їх більш темне забарвлення. Найбільш збагаченими на титан є піроксени олівінових габро Давидківського масиву (1,32 об.% TiO_2). Піроксени із габро Федорівського родовища містять від 0,45 до 1,13, частіше 0,8–1,0 об.%; з габро-троктолітів з Стремигородського родовища – 0,92 об.%.

Дещо нижчий вміст TiO_2 в зелених фероавгітах з габроїдів Володарського родовища: за даними Кривдіка С.Г., Гуравського Т.В., Дубини О.В. [5] – 0,44–0,66 об.%, за Царовським І.Д., Кравченко Г.Л [6] – 0,27–0,62%.

Невирішені аспекти проблеми. Недостатньо досліджено хімічний склад піроксенів Кропивнянського родовища, невстановлені закономірності розподілу хімічних елементів у межах їх зерен, а у зв'язку з цим – не виявлені типоморфні ознаки хімізму мінералів цієї групи.

Формування мети роботи. Метою роботи авторів є виявлення й розподіл основних та домішкових елементів у індивідах піроксенів з руд Кропивнянського родовища, а також виявлення типоморфних ознак їх хімізму.

Виклад основного матеріалу. Кропивнянське родовище фосфор-титанових руд розташоване в центральній частині Володарськ-Волинського анортозитового масиву (Коростенський плутон) і являє собою лінзу, витягнуту в північно-східному й північному напрямках довжиною 1,5 км та шириною 0,8 км. У розрізі рудне тіло має чашоподібну форму (максимальна товщина – 350 м). У плані лінза рудних габроїдів має зональну будову, у напрямку від периферії до центру виділяються: зона калішпатизованих габро-анортозитів → зона андезитів → зона лейкотроктолітів і габро → зона рудних олівінових габро → зона рудних олівінових піроксенітів і плагіоклазових перидотитів. Магматичні породи перекриті пухкими утвореннями мезозою-кайнозою.

Руди родовища відносять до апатит-ільменіт-титаномагнетитового мінерального різновиду. Пов'язані з

габро, габро-меланократовими, габро-перидотитами та перидотитами.

Габро має, переважно, темно-сірий, зеленувато-сірий колір, іноді з рідкісними темно-бурими плямами. Структура середньо-, крупнозерниста, рідше порфіровидна, сидеронітова. Текстура плямиста, вкраплена, рідше однорідна.

Габро меланократовий характеризується темно-сіро-зеленим до чорного кольором, іноді буро-зеленим. Структура породи середньо-, крупнозерниста, сидеронітова. Відмічаються поодинокі порфіри плагіоклазу. Текстура однорідна, вкраплена.

Колір *габро-перидотиту* темно-зеленувато-сірий зі світло-сірими плямами, рідше буро-зелений. Структура середньо-, крупнозерниста, порфіровидна, сидеронітова. Текстура однорідна, плямиста, жильна, вкраплена.

Перидотит має темно-сірий колір з поодинокими світло-сірими та світло-зеленими плямами. Структура – середньо-, крупнозерниста, сидеронітова. Текстура однорідна, плямиста.

За даними хімічного аналізу, концентрація TiO_2 у рудних габроїдах сягає 8−10%, у середньому – 7,84%, P_2O_5 – 2−4%, у середньому – 3,17%. У перидотитах, габро-перидотитах зафіксовано вміст деяких елементів вище фонових значень – *P, Pb, V, Cr, Co, Ni, Zr, Cu, Zn, Sc, Sr.*

Умови утворення Кропивнянського родовища були відмінними від умов виникнення схожого за мінералого-петрографічним складом Федорівського родовища. Так для Кропивнянського тіла характерні різні типи розшарування: модальна шаруватість, що виявляється у зміні співвідношень різних мінералів; ритмічна та фазова шаруватість, пов'язана з появою ульвошпінелі, що може бути пояснено метасоматичною обробкою породи.

Головними титановими мінералами на родовищі є *титаномагнетит*, *ільменіт* і *ульвошпінель* (*ульвіт*). Утрьох вони складають рудні сидеронітові включення в силікатній матриці базит-гіпербазитів. Тобто, мають хвилястий характер зрощень з клінопіроксенами, олівіном і плагіоклазами. Перед подальшим розглядом рудних мінералів родовища слід визначитися з поняттям *„титаномагнетит"*.

У сучасній і класичній літературі цим терміном позначають: 1) різновид магнетиту з вмістом TiO_2 від декількох одиниць до перших десятків відсотків; 2) самостійний мінеральний вид – ульвошпінель $Fe^{2+}(Fe^{2+}Ti^{4+})O_4$ – представник серії магнетиту групи шпінелі; за Поварєнних О.С. – лідер власної підгрупи у групі шпінелі; 3) магнетит з механічними включеннями ульвошпінелі, ільменіту або рутилу – продуктів розпаду твердих розчинів у мінералі-носії. Для руд Кропивнянського родовища, у зв'язку зі специфікою їх мінерального складу, такий тріалізм поняття „титаномагнетиту" потребує більш чіткого визначення.

Головним критерієм якості руд є кількість TiO_2, отже, на думку авторів, саме цей показник слід обрати для розмежування поняття „титаномагнетит", яке закріпити за магнетитом із вмістом двооксиду титану понад 5,0 мас.%. Окремий мінеральний вид – ульвошпінель позначати виключно власною назвою або синонімом – ульвіт. Магнетит чи титаномагнетит з механічними домішками ільменіту, ульвіту чи рутилу – називати ільмено-магнетит, ільмено-титаномагнетит, ульвіто-магнетит, ульвіто-ільмено-титаномагнетит тощо.

Титаномагнетит є головним рудним мінералом. Характеризується ксеноморфністю зерен, що обумовлює сидеронітовий характер мікроструктури руд. Іноді зустрічаються сферолітоподібні й гіпідіоморфні зерна титаномагнетиту. Розмір індивідів коливається в широких межах від 0,001 до 1,7 мм, у середньому − 0,8 мм. У частково вивітрілих відмінах руд онтогенію титаномагнетиту доповнюють фізичні (тріщинуватість) та хімічні зміни (розчинення, заліковування вторинними мінералами).

Ільменіт представлений дрібними округлими зернами в тісному зрощенні з титаномагнетитом, рідше з титаномагнетитом і ульвошпінеллю. Зустрічається також у зростаннях з піроксеном, олівіном, плагіоклазом. Іноді ільменітові зерна мають біотитову облямівку. Розмір зерен за видовженням зрізів косо-нахилених індивідів 0,3−2,0 мм, за їх шириною – 0,02−0,3 мм.

Ульвошпінель, зазвичай, утворює тонку сітку в титаномагнетиті, помітну тільки за великого збільшення. Також включення мінералу відмічені в зернах ільменіту.

Вміст титану (за результатами мікрозондування на приладі „РЭММА-102-02" – дані авторів) коливається в межах 15,17−17,02, у середньому – 14,86 мас.%; в ільменіті – 30,08−31,32, у середньому – 30,57 мас.%; в ульвіті – 14,95−29,39, у середньому – 22,03 мас.%.

Отже, на думку авторів, мінеральний різновид кропивнянських руд доцільніше визначати як ільменіт-ульвіт-титаномагнетитовий з апатитом.

У даній роботі автори визначали вміст основних і домішкових компонентів у складі піроксенів з Кропивнянського родовища, як одного з найбільш перспективних серед корінних джерел фосфор-титанової сировини. Для виявлення типоморфізму хімічного складу індивідів піроксенів, результати, отримані авторами, порівнювалися з даними про хімічний склад піроксенових зерен, що були отримані іншими науковцями.

Дослідження проводились на зразках фосфор-титанових руд Кропивнянського родовища. Вивчалась одна технологічна проба, яку представляли в певному співвідношенні фосфор-титаноносні габро, габро меланократові, габро-перидотити та перидотити. Маса проби становила 1720,0 кг. Середній вміст двооксиду титану – 6,18, пентаксиду фосфору – 2,86 мас.%. З матеріалу технологічної проби були відібрані мінералогічні проби, з яких були виготовлені поліровані препарати.

Для піроксенів було проведено мікрозондовий аналіз за допомогою РЕММА 102-02. Точки зондування розташовані від периферії зерна піроксену до центру. Серед вивчених індивідів були як ті, що контактують з рудними мінералами (титаномагнетит), так і з нерудними (олівін, плагіоклаз) – рис. 1.

Можливості мікроаналізатора дозволяють отримати дані щодо хімічного складу мінералів у точці зондування в оксидній і безоксидній формах (табл. 1).

У результаті встановлено, що від периферії до центру зерна збільшується кількість *Si, Fe, Mn, Na* та *V*. У центральній частині піроксену зменшується кількість

кальцію. Зміна значень вмісту *Ti, Al, Mg, Sc* не виявляє чіткої закономірності від периферії зерен до їх центру.

Використання даних про хімічний склад у безоксидній формі обумовлене намаганням порівняти кількість основних і домішкових елементів.Серед більшості проаналізованих робіт, присвячених хімізму піроксенів фосфор-титанових руд, відомості про вміст основних компонентів наведені в оксидній формі, а вміст елементів домішок – у безоксидній (результати рентгеноспектральних аналізів). Тому дані, наведені в оксидній формі, були перераховані в безоксидну, до них були додані кількості елементів-домішок і загальна кількість усіх компонентів була прирівняна до 100%.

Відомості про хімічний склад піроксенів в оксидній формі використовувались для розрахунку їх повних кристалохімічних формул і мінального складу. Розрахунки проводились за стандартної методики – метод за оксогеном [7]. Повні кристалохімічні формули вивчених авторами піроксенів Кропивнянського родовища наведено нижче.

1. $(Ca_{0,87}Na_{0,13})(Mg_{0,44}Fe_{0,39}Al_{0,03}Ti_{0,05}Mn_{0,01}Sc_{0,06}V_{0,02})[(Si_{1,88}Al_{0,12})_2O_6]$.

2. $(Ca_{0,86}Na_{0,14})(Mg_{0,44}Fe_{0,39}Al_{0,04}Ti_{0,04}Mn_{0,02}Sc_{0,05}V_{0,02})[(Si_{1,89}Al_{0,12})_2O_6]$.

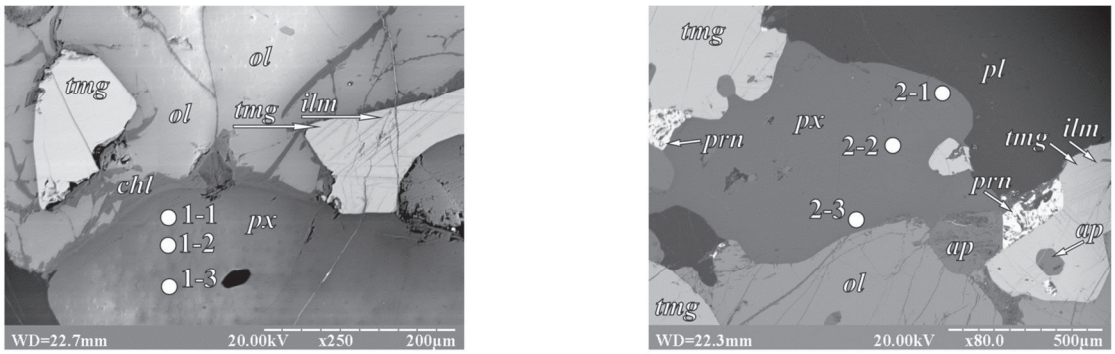
3. $(Ca_{0,87}Na_{0,13})(Mg_{0,43}Fe_{0,39}Al_{0,04}Ti_{0,04}Mn_{0,02}Sc_{0,05}V_{0,03})[(Si_{1,89}Al_{0,11})_2O_6]$.

4. $(Ca_{0,88}Na_{0,12})(Mg_{0,38}Fe_{0,46}Al_{0,03}Ti_{0,05}Mn_{0,02}Sc_{0,05}V_{0,02})[(Si_{1,84}Al_{0,16})_2O_6]$.

5. $(Ca_{0,89}Na_{0,11})(Mg_{0,36}Fe_{0,46}Al_{0,02}Ti_{0,05}Mn_{0,03}Sc_{0,06}V_{0,02})[(Si_{1,82}Al_{0,18})_2O_6]$.

6. $(Ca_{0,88}Na_{0,12})(Mg_{0,38}Fe_{0,45}Al_{0,02}Ti_{0,05}Mn_{0,02}Sc_{0,05}V_{0,03})[(Si_{1,82}Al_{0,18})_2O_6]$.

З метою виявлення типоморфних ознак хімічного складу піроксенів Кропивнянського родовища, дані з табл. 1 були порівняні з відомостями про піроксени інших родовищ України, а саме Стремигородського, Федорівського (Коростенський плутон) та Носачівського (Корсунь-Новомиргородський плутон) – табл.2, та піроксенів із закордонних родовищ Теллнес (Норвегія), Грейдер (Канада), Сувалкі (Польща) – табл. 3.



а *б*

Рис. 1. Досліджені індивіди піроксенів:а – мінералогічна проба 1; б – мінералогічна проба 2; 1-1÷1-3 та 2-1÷2-3 – точки зондування відповідно; ***px*** *–* *клінопіроксен;* ***ol*** *–* *олівін;* ***tmg*** *–* *титаномагнетит;* ***ilm*** *–* *ільменіт;* ***chl*** *–* *хлорит;* ***ap*** *–* *апатит;* ***pl*** *–* *плагіоклаз;* ***prn*** *–* *піротин*

Таблиця 1

Вміст хімічних елементів у складі піроксенів в оксидній/безоксидній формі, мас.%

Компонент	Проба 1			Проба 2			Середнє
	точки зондування			точки зондування			
	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	
SiO_2 / Si	37,87 / 22,16	38,03 / 22,26	37,92 / 22,19	35,84 / 20,68	34,88 / 20,41	35,08 / 20,53	36,6 / 20,8
TiO_2 / Ti	1,83 / 1,07	1,9 / 1,11	1,94 / 1,14	2,04 / 1,19	2,1 / 1,23	1,84 / 1,08	1,94 / 1,13
Al_2O_3 / Al	2,72 / 1,59	2,69 / 1,57	2,83 / 1,66	2,24 / 1,31	2,35 / 1,38	2,32 / 1,36	2,53 / 1,4
FeO / Fe	18,27 / 10,67	18,59 / 10,88	18,5 / 10,83	21,3 / 12,46	22,47 / 13,15	21,46 / 12,56	20,1 / 14,54
MnO / Mn	0,51 / 0,3	0,78 / 0,46	0,64 / 0,37	0,8 / 0,47	1,3 / 0,6	0,76 / 0,44	0,8 / 0,44
MgO / Mg	7,35 / 4,3	7,23 / 4,23	7,15 / 4,18	6,4 / 3,75	6,42 / 0,6	6,52 / 3,82	6,85 / 3,96
CaO / Ca	24,15 / 14,13	23,15 / 13,55	23,3 / 13,64	24,85 / 14,54	23,82 / 3,94	24,87 / 14,55	24,02 / 12,16
Na_2O / Na	1,32 / 0,77	1,55 / 0,91	1,42 / 0,83	1,33 / 0,78	1,26 / 0,74	1,36 / 0,8	1,37 / 0,81
Sc_2O_3 / Sc	1,5 / 0,88	1,37 / 0,8	1,49 / 0,87	1,34 / 0,78	1,58 / 0,92	1,38 / 0,81	1,44 / 0,83
V_2O_5 / V	0,87 / 0,51	0,97 / 0,57	0,99 / 0,58	0,88 / 0,51	0,86 / 0,5	1,05 / 0,61	0,94 / 0,53

Хімічний склад піроксенів Кропивнянського родовища суттєво відрізняється від мінералів цієї групи з відомих світових родовищ ільменіту та апатиту – Теллнес, Грейдер, Сувалкі. Кропивнянські піроксени характеризуються більшим вмістом заліза, титану, натрію та кальцію, також більш низьким вмістом магнію.

На діаграмі Г.І. Хесса (рис. 2) піроксени Кропивнянського родовища займають поле висококальцієвого авгіту та субкальцієвого авгіту (одна проба), що співпадає з піроксенами з сублужних габроїдів Давидківського, Федорівського, Стремигородського та Носачіського родовищ. Піроксени зарубіжних родовищ є більш магнезіальними та займають поле енстатиту [5].

Для виявлення типоморфних особливостей хімічного складу піроксенів Кропивнянського родовища було проведено кореляційний аналіз пар хімічних елементів, та порівняно з даними родовищ України (Носачівське) та зарубіжних (Сувалкі та Теллнес).

Таблиця 2

Порівняльна характеристика хімічного складу піроксенів Кропивнянського, Стремигородського та Федорівського родовищ, мас.%

Хімічний елемент	Кропивнянське родовище[1]	Стремигородське родовище[2]	Федорівське родовище[3]	Носачівське родовище[1]
Si	20,8	29,30	29,76	30,19
Ti	1,13	1,49	0,48	0,21
Al	1,4	0,81	0,97	0,31
Fe	14,54	8,32	7,97	13,04
Mn	0,44	1,57	0,17	0,21
Mg	3,96	6,39	6,72	8,06
Ca	12,16	9,8	12,14	6,49
Na	0,81	1,51	0,20	0,07
Sc	0,83	-	-	-
V	0,53	0,03	-	-

Примітка: [1] – дані отримані авторами; [2] – дані отримані Л.А. Кудиновою, С.В. Металіді [3]; [3] – дані отримані Л.В. Шумлянським [4]

Таблиця 3

Порівняльна характеристика хімічного складу піроксенів Кропивнянського та закордонних родовищ (Теллнес, Грейдер, Сувалкі) , мас.%

Хімічний елемент	Кропивнянське родовище[1]	Родовище Теллнес (Норвегія)[2]	Родовище Грейдер (Канада)[2]	Родовище Сувалкі (Польща)[2]
Si	20,8	31,12	30,29	30,58
Ti	1,13	0,21	0,12	0,15
Al	1,4	1,21	1,29	1,25
Fe	14,54	9,64	10,57	10,69
Mn	0,44	0,16	0,29	0,37
Mg	3,96	15,50	11,67	12,57
Ca	12,16	0,68	3,96	2,69
Na	0,81	-	0,32	0,23
Sc	0,83	-	-	-
V	0,53	-	-	-

Примітка: [1] – дані отримані авторами; [2] – дані отримані Б.Чарлі [7]

Під час проведення кореляційного аналізу даних щодо хімічного складу піроксенів Кропивнянського родовища виявлено: 1) позитивний кореляційний зв'язок між елементами *SiO_2 і Al_2O_3, SiO_2 і MgO, SiO_2 і Na_2O, TiO_2 і MnO, Al_2O_3 і MgO, FeO і MnO;* 2) від'ємні кореляції – *SiO_2 і FeO, SiO_2 і MnO, SiO_2 і CaO, TiO_2 і MgO, Al_2O_3 і FeO, Al_2O_3 і CaO, FeO і MgO, FeO і Na_2O, MnO і MgO, MgO і CaO.*

Для піроксенів Носачівського родовища спостерігається кореляція для наступних пар хімічних елементів: позитивна – для *SiO_2-TiO_2, TiO_2-Al_2O_3, Al_2O_3-CaO, Al_2O_3-Na_2O, FeO-MnO, CaO-Na_2O*; від'ємна – для *TiO_2-FeO, TiO_2-MnO, Al_2O_3-FeO, Al_2O_3-MnO, FeO-CaO, FeO-Na_2O, MnO-CaO, MnO-Na_2O.*

Для піроксенів родовища Сувалкі позитивна кореляція виявлена лише для пари *SiO_2-MgO*; від'ємна для – *SiO_2-CaO, MnO-MgO* та *MgO-CaO.*

Позитивна кореляція піроксенів родовища Грейдер відмічається для пар *SiO_2-FeO, SiO_2-MnO, SiO_2-MgO, TiO_2-Al_2O_3, TiO_2-CaO, Al_2O_3-CaO, FeO-MnO, FeO-MgO, MnO-MgO.* Від'ємна кореляція спостерігається для – *SiO_2-TiO_2, SiO_2-Al_2O_3, SiO_2-CaO, TiO_2-FeO, TiO_2-MgO, Al_2O_3-FeO, Al_2O_3-MnO, Al_2O_3-MgO, FeO-CaO, MnO-CaO, MgO-CaO.*

Порівнявши коефіцієнти кореляції піроксенів Кропивнянського та Носачівського родовищ, можна виділити наступні відмінності:

1) для носачівських піроксенів відмічена позитивна кореляція в парі SiO_2 і TiO_2, що для кропивнянських піроксенів не встановлена (r= 0,49);

2) на відміну від піроксенів Носачівського родовища зі зворотнім зв'язком між титаном і залізом (r=-0,66), для кропивнянських зафіксована позитивна кореляція (r=0,62);

3) встановлена для пари TiO_2-MnO позитивна кореляція в піроксенах Кропивнянського родовища (r=0,80) є противагою від'ємному зв'язку для цієї пари компонентів у піроксенах Носачівського родовища (r=-0,62);

4) також розбіжності в хімічному складі піроксенів обох родовищ відзначаються в парах TiO_2-Al_2O_3 і TiO_2-MgO; для першої пари не встановлено кореляційного зв'язку для кропивнянських піроксенів, тоді як у носачівських відмічається позитивна кореляція – r=0,75; для другої пари не встановлено кореляційного зв'язку в піроксенах Носачівського родовища, а для кропивнянських – коефіцієнт кореляції становить 0,63;

5) для пари Al_2O_3-FeO кореляційний зв'язок у кропивнянських піроксенах має менше значення r=-0,92;

6) кореляція між Al_2O_3-CaO від'ємна для кропивнянських піроксенів (r=-0,77) і позитивна для носачівських (r=0,93);

7) встановлена позитивна кореляція для пари Al_2O_3-MgO (r=0,95) в піроксенах Кропивнянського родовища не виявлена в носачівських піроксенах;

8) пара компонентів Al_2O_3-MnO в піроксенах Носачівського родовища має від'ємний зв'язок (r=-0,94), а позитивний – відмічений для пари Al_2O_3-Na_2O (r=0,93), у піроксенах же Кропивнянського родовища для зазначених пар компонентів кореляція не встановлена;

9) кореляція між FeO-MgO відмічається лише для піроксенів Кропивнянського родовища та вона є від'ємною (r=-0,97);

10) для пари FeO-CaO кореляційний зв'язок відмічається лише в піроксенах Носачівського родовища і є позитивним (r=0,93);

11) кореляційний зв'язок між MnO-MgO встановлений лише в піроксенах Кропивнянського родовища (r=-0,68);

12) у піроксенах Носачівського родовища між парами MnO-CaO та MnO-Na_2O відмічається від'ємний зв'язок, що невластивий піроксенам Кропивнянського родовища;

13) зв'язок між MgO-CaO встановлений лише для кропивнянських піроксенів і є від'ємним (r=-0,64);

14) зв'язок між CaO-Na_2O встановлений лише в носачівських піроксенах і є позитивним (r=0,91).

Подібність між хімічним складом піроксенів Носачівського й Кропивнянського родовищ проявлена в характері кореляційного зв'язку між парами FeO-MnO і FeO-Na_2O. Для першої пари властива позитивна кореляція з коефіцієнтом 0,99 і 0,78 відповідно; для другої – від'ємна – -0,85 і -0,62 відповідно.

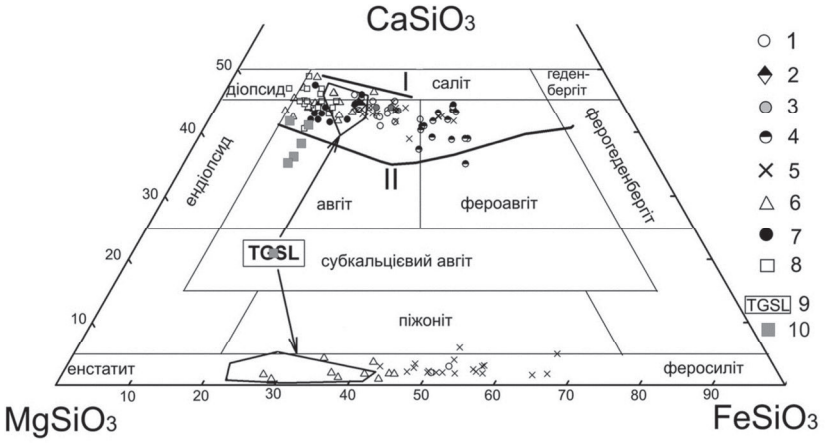


Рис. 2. Діаграма складу піроксенів з основних і ультраосновних порід [5] з доповненням авторів. Масиви, родовища, прояви: 1 – Федорівське; 2 – Стремигородське; 3 – Давидківське; 4 – Володарське (Південно-Кальчицький масив); 5 – Носачівське; 6 – Голосківське; 7 – Октябрський і Малотерсянський; 8 – Покрово-Кириївський, Маріупольський, Хомутівський, пікрито-базальти зони зчленування УЩ зі складчастим Донбасом, авгітити с. Андріївка; 9 – поле піроксенів із зарубіжних родовищ (Теллнес, Грейдер, Сувалкі); 10 – Кропивнянське (данні отримані авторами)

Порівняно з піроксенами родовища Сувалкі (Польща), позитивний кореляційний зв'язок між SiO_2 і MgO для мінералів Кропивнянського родовища має більшу значимість (r=0,95). Виявлений для піроксенів Сувалкі від'ємний характер взаємозв'язку SiO_2-CaO для кропивнянських піроксенів має меншу силу (r=0,86). Також ві-д'ємний зв'язок встановлено для пари MnO-MgO, що має більше значення в піроксенах Кропивнянського родовища (r=-0,68). Від'ємний зв'язок між MgO-CaO в піроксенах родовища Сувалкі має більш високе значення (r=-0,90) ніж у піроксенах Кропивнянського родовища (r=-0,64).

Коефіцієнт кореляції між хімічними елементами, виявленими у складі піроксенів родовища Грейдер (Канада), високий і становить r=±0,8−1,0. Кореляція між хімічними елементами піроксенів Кропивнянського родовища та родовища Грейдер співпала лише для пар SiO_2-MgO (0,95 і 0,86 відповідно), SiO_2-CaO (-0,65 і -0,81), Al_2O_3-FeO (-0,92 і -0,96), FeO-MnO (0,78 і 0,99) та MgO-CaO (-0,64 і -0,89).

Висновки та перспективи подальшого розвитку. Хімічний склад піроксенів, особливо їх моноклінних видів, є відображенням умов кристалізації та індикатором зруденіння на титан (ільменіт, титаномагнетит, перовськіт). Як відомо, наявність ортопіроксену є індикатором низької лужності порід. За рівності всіх інших умов (температура, тиск, вміст титану) підвищена лужність порід (розплавів) сприяє входженню титану до складу клінопіроксенів (а також амфіболів).

В анортозит-рапаківігранітних плутонах УЩ рудоносні габроїди з підвищеним або високим вмістом апатиту належать до сублужного ряду, в яких піроксен ча-

стіше представлений титанистим авгітом або феросалітом. Піроксени Кропивнянського родовища характеризуються низьким вмістом *Si* та *Mg,* а також більшим – *Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Na* в порівнянні з родовищами України та Світу. На діаграмі Г.І.Хесса розташовуються в полі висококальцієвого авгіту.

У результаті проведення мікрозондового спектрального аналізу піроксенів Кропивнянського родовища встановлено, що від периферії до центру зерен збільшується кількість *Si, Fe, Mn, Na* та *V*. У центральних частинах індивідів зменшується кількість кальцію. Зміна значень вмісту *Ti, Al, Mg, Sc* не виявляє чіткої закономірності від периферії зерен до їх центру.

Розглянуті особливості хімічного складу піроксенів Кропивнянського родовища можна використати як оціночні критерії потенційної рудоносності площ, близьких за геологічною будовою до території розміщення Кропивнянського родовища. Також отримані авторами дані можна застосувати для визначення типу мінералізації (апатит-ільменітова чи ільменіт-ульвіт-титаномагнетитова з апатитом). Наприклад, піроксени Стремигородського чи Носачівського родовища (апатит-ільменітові руди) відрізняються від піроксенів Кропивнянського родовища (ільменіт-ульвіт-титаномагнетитові руди з апатитом) більшою кількістю кремнію та магнію, меншим вмістом алюмінію, заліза та кальцію.

Ще інформацію про хімізм кропивнянських піроксенів важливо враховувати під час складання рекомендацій щодо використання продуктів збагачення *P-Ti* руд. Базується це твердження на відомостях про мінералого-петрографічну характеристику руд і принципові схеми їх переробки. З аналізу останніх відомо, що продуктами збагачення кропивнянських руд будуть титаномагнетитовий, ільменітовий і апатитовий концентрати. Одночасно з ними будуть отримані олівін-плагіоклаз-піроксеновий і олівін-піроксеновий продукти. Їх подальша утилізація стане актуальною проблемою після введення в експлуатацію родовища. Одним з напрямів їх використання може стати вилучення скандію та ванадію. Так рівень скандієносності (у середньому 8300 г/т.) кропивнянських піроксенів майже в 1400 разів вищий за кларк скандію, ванадієносності (5300 г/т.) в 60 разів більше за кларк ванадію.

Список літератури / References

1. Кривдік С.Г. Деякі мінералогічні та петрологічні особливості рудоносних (фосфор, титан) габроїдів анортозит-рапаківігранітних плутонів Українського щита / С.Г. Кривдік, О.В. Дубина, Т.В. Гуравський // Мінералогічний журнал. – 2008. – №4 (30). – С. 41−57.

Kryvdik, S.G., Dubyna, O.V. and Guravsky, T.V. (2008), "Some Mineralogical and Petrological Peculiarities of Ore-Bearing (Phosphorus, Titanium) Gabbroids in Anorthosite-Rapakivi-Granite Plutons from the Ukrainian Shield", *Mineralohichnyi Zhurnal*, no. 4 (30), pp. 41−57.

2. Зима С.Н. Минералого-петрографические особенности апатит-ильменит-титаномагнетитовой руды Крапивенского месторождения / С.Н. Зима // Новое в технологии и технике переработки минерального сырья. Сборник научных трудов НИИ „Механобрчермет".– Кривой Рог: изд-во „Механобрчермет". – 2007. – С.40−52.

Zima, S.N. (2007), "Mineralogic petrographic peculiarities of apatite-ilmenite-titanomagnetite ore in Krapivenskoe deposit", *The New in Technology and Technics of Processing Mineral Raw Materials*. Collection of scientific works of the Research Institute "Mehanobrchermet", pp. 40−52.

3. Піскун О.В. Типоморфізм хімічного складу силікатів Коростенського плутону / О.В. Піскун, В.М. Харитонов // Мінералогічний збірник. – 2012. – № 62. – С. 230–233.

Piskun, O.V. and Kharytonov, V.M. (2012), "Typomorphism of chemical composition of Korostenskyi pluton silicates", *Mineralogical Review*, no. 62, pp. 230–233.

4. Шумлянський Л.В. Варіації хімічного складу силікатних мінералів та апатиту Федорівського апатит-ільменітового родовища (Коростенський плутон) / Л.В. Шумлянський // Мінералогічний журнал. – 2007. – № 1 (29). – С. 5−22.

Shumlyanskyy, L.V. (2007), "Variations of Chemical Composition of Silicate Minerals and Apatite of Fedorivka Apatite-Ilmenite Deposit, Korosten Pluton", *Mineralohichnyi Zhurnal*, V. 29, no. 1, pp. 5−22.

5. Кривдік С.Г. Хімізм піроксенів з рудоносних основних та ультраосновних порід українського щита / С.Г. Кривдік, Т.В. Гуравський, О.В. Дубина // Геологічний журнал. – 2009. – № 3. – С. 51−59.

Kryvdik, S.G., Guravsky, T.V. and Dubyna, O.V. (2009), "Chemistry of ore-bearing pyroxene mafic and ultramafic rocks from the Ukrainan Shield", *Heolohichnyi Zhurnal*, no. 3, pp. 51−59.

6. Царовский И.Д. Эволюция минерального состава габброидов и сиенитов Южно-Кальчикского массива (Приазовье) / И.Д. Царовский, Г.Л. Кравченко // Геологічний журнал. – 1992. – № 2. – С. 15−26.

Tsarovsky, I.D. and Kravchenko, G.L. (1992), "The evolution of the mineral composition of gabbro and syenite South Kalchikskogo array (Sea of Azov)", *Heolohichnyi Zhurnal*, no. 2, pp. 15−26.

7. Charlier, B. (2007), *Petrogenesis of Magmatic Iron-Titanium Deposits Associated with Proterozoic Massif-Type Anorthosites*, Univ. de Liege, Belgium.

Цель. Выявление закономерностей распределения основных и примесных минералообразующих компонентов в индивидах пироксенов, а также выявление типоморфных признаков химизма представителей этой группы минералов из фосфор-титановых руд Кропивнянского месторождения.

Методика. Микрозондовый анализ с помощью РЕММА 102-02; расчет полных кристаллохимических формул и минального состава по кислородному методу; сравнительный анализ химического состава пироксенов Кропивнянского и других титановых месторождений Украины и мира.

Результаты. В анортозит-рапакивигранитных плутонах Украинскогло щита (УЩ) рудоносные габброиды с повышенным или высоким содержанием апатита относятся к субщелочному ряду; моноклинные пироксены в высоко-фосфорных базитах чаще всего представ-

лены *Ti*-авгитом или ферросилитом. Пироксены Кропивнянского месторождения характеризуются низким содержанием *Si* и *Mg*, а также большим – *Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Na* по сравнению с пироксенами месторождений Украины и мира. По особенностям химического состава кропивнянские пироксены располагаются в поле высококальциевого авгита на диаграмме Г.И. Хесса. В результате исследований пироксенов Кропивнянского месторождения установлено, что от периферии к центру их зерен увеличивается количество *Si, Fe, Mn, Na* и *V*. В центральной части индивидов уменьшается количество кальция, по сравнению с периферией. Распределение значений содержания *Ti, Al, Mg* и *Sc* не имеет четкой закономерности в пределах отельных зерен.

Научная новизна. Выявлено отличие химического состава кропивнянских пироксенов по сравнению с минералами этой группы из других титановых месторождений. Установлена закономерность распределения химических элементов в пределах отдельных пироксеновых индивидов Кропивнянского месторождения в направлении от их периферии к центральным частям.

Практическая значимость. Особенности химического состава пироксенов Кропивнянского месторождения можно применять в качестве критериев для поисково-оценочных работ на проявления фосфор-титанового сырья в пределах площадей, близких по геологическому строению к территории расположения Кропивнянского месторождения. Возможно их использование для определения разновидности минерализации (апатит-ильменитовая или ильменит-ульвит-титаномагнетитовая с апатитом). Так по химическому составу пироксены Стремигородского и Носачевського месторождений (апатит-ильменитовые руды) существено отличаются от пироксенов Кропивнянского месторождения (ильменит-ульвит-титаномагнетитовые руды с апатитом) содержанием *Si, Mg, Al, Fe* и *Ca*. Информацию о химизме пироксенов важно учитывать при составлении рекомендаций по использованию продуктов обогащения кропивнянских *P-Ti* руд. Ведь, после извлечения из них титаномагнетитового, ильменитового и апатитового концентратов, будут скапливаться существенные объемы оливин-пироксенового и оливин-плагиоклаз-пироксенового продуктов. Одним из направлений их использования может стать извлечение скандия и ванадия. Уровень скандиеносности кропивнянских пироксенов (в среднем 8300 г/т.) почти в 1400 раз выше кларка скандия. Их ванадиеносность (5300 г/т.) превышает кларк ванадия в 60 раз. Минимальные промышленные значения содержания указанных металлов составляют 100 и 1000 г/т. соответственно.

Ключевые слова: *Кропивнянское месторождение, фосфор-титановые руды, пироксены, химический состав, типоморфизм*

Purpose. To establish the regularities of distribution of main and admixture components in the individuals of pyroxene ore as well as detection of typomorphic indications of the chemical activity of samples of this group of minerals from phosphorus-titanium ores from Kropyvnianske deposit.

Methodology. The research employs the microprobe analysis using "PEMMA 102-02"; calculation of full crystal-chemical formulas and minal-composition by oxygenic methodic, comparative analysis of chemical composition of pyroxenes from the Kropyvnianske deposit with samples from other titanium deposits located in Ukraine and other regions of the world.

Findings. The gabbroids with high concentration of apatite from anortosire-rapakivigratite plutons of the Ukrainian Shield belong to subalkaline series; clinopyroxene from basites with high-level of phosphorus are often represented by *Ti*-augite or ferrosilite. Pyroxenes of Kropyvnianske deposit are characterized by low content of *Si* and *Mg,* and high content of *Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Na* compared to other deposits located in Ukraine and other regions of the world. The pyroxenes from Kropyvnianske deposit by the peculiarities of chemical composition are located in the field of high-calcium augite in H.I. Hess's diagram. During the investigation of pyroxenes from Kropyvnianske deposit, we found that quantity of *Si, Fe, Mn, Na* and *V* in the grains increases from periphery to the center. In the central part of individuals, the amount of calcium decreases compared to the periphery. The distribution of *Ti, Al, Mg* and Sc content has no clear regularity within the individual grains.

Originality. The difference between chemical content of pyroxene grains from Kropyvnianske deposit and minerals of the same group from other titanium deposits was determined. It was established the regularity of chemical elements distribution within some pyroxene individuals of Kropyvnianske deposit in the direction from the periphery to the central parts.

Practical value. The peculiarities of chemical composition of pyroxenes of Kropyvnianske deposit can be used as the criteria for prospecting the phosphor-titanium raw material within the areas similar to Kropyvnianske deposit by geological structure. They can also be used to determine the kind of mineralization (apatite-ilmenite or ilmenite-ulvit-titanomagnetite with apatite). Thus, the chemical composition of pyroxenes from Stremigorodske and Nosachevse deposits (apatite-ilmenite ore) differs essentially from pyroxenes from Kropivnyanske deposit (ilmenite- ulvit-titanomagnetite ore with apatite) as they contain *Si, Mg, Al, Fe* and *Ca*. It is important to take into account the information on pyroxene chemistry when preparing recommendations for use of *P-Ti* ores concentrate because it accumulates significant amounts of olivine, pyroxene and olivine-plagioclase-pyroxene products after the extraction of titanomagnetite, ilmenite and apatite concentrates. The extraction of scandium and vanadium is one of the possible ways of its utilization. The level of scandium of Kropyvnianske deposite pyroxsenes (8,300 g/t in average) is almost 1,400 times higher than scandium percentage abundance. The level of vanadium in them (5,300 g/t) is 60 times higher than vanadium percentage abundance. Minimal values of content of these metals suitable for commercial use are 100 and 1000 g/t, respectively.

Keywords: *Kropyvnianske deposit, phosphorus-titanium ore, pyroxenes, chemical composition, typomorphism*

Рекомендовано до публікації докт. геол.-мінерал. наук В.Д. Євтєховим. Дата надходження рукопису 20.05.14.