

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.01.020>
УДК 548.549.514.63

В.М. Квасниця, д-р геол.-мін. наук, проф., зав. від.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34

E-mail: vmkvas@hotmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3692-7153>

О.А. Вишневський, канд. геол.-мін. наук, пров. наук. співроб.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34

E-mail: vyshnevskyy@i.ua; Researcher ID: I-9996-2018

Є.В. Науменко, наук. співроб.

Національний науково-природничий музей НАН України
01030, м. Київ, Україна, вул. Богдана Хмельницького, 15

E-mail: kyivmineralogist@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-5323-4706>

ВЕЛИКІ БАГАТОГРАННИКИ НІОБІЄВОГО РУТИЛУ З КАМЕРНИХ ПЕГМАТИТІВ ВОЛИНИ, УКРАЇНА

Вивчено кристаломорфологію, хімічний склад і мінеральні включення великих багатогранників ніобієвого рутилу із камерних пегматитів Волині. Також отримано рентгенівські дані одного кристала ніобієвого рутилу. Розмір здвійникованих чорних кристалів мінералу за видовженням становить 10—35 мм. Вони перебувають у зростках з клевеландитом і мікрокліном. Прості форми кристалів ніобієвого рутилу: тетрагональні призми {110} і {100}, дипіраміда {111} та іноді пінакоїд {001}. Габітус кристалів — дипірамідально-призматичний, обрис кристалів — ізометричний і короткостовпчастий. Грані призм покриті паралельною штриховкою у вертикальному поясі [001], дипіраміди — трикутними наростами. Кристали є двійниками за (101), частина із них є незакономірними зростками двійників. Параметри елементарної комірки вивченого кристала ніобієвого рутилу становлять $a = 4,6159$, $c = 2,9715$ Å. Хімічний склад мінералу, вміст основних компонентів, мас. %: TiO_2 — середній 76,16, Nb_2O_5 — до 20,45 (середній 12,77), Ta_2O_5 — до 4,92 (середній 3,49) і FeO — до 6,61 (середній 4,56). Мінеральні включення в кристалах ніобієвого рутилу представлені колумбітом, ільменітом, каситеритом, Fe- і W-фазами і кварцом. Порівняно морфологію ніобієвого рутилу із кристалічних порід України і проаналізовано залежність їхньої форми від хімічного складу. Імовірна температура утворення мінералу лежить у межах параметрів кристалізації клевеландиту — приблизно 300—400 °C.

Ключові слова: ніобієвий рутил, кристаломорфологія, хімічний склад, мінеральні включення, камерні пегматити, Волинь.

Вступ. Ніобієвий рутил є відміною рутилу, для якої характерний гетеровалентний ізоморфізм за схемою $2\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$ і $3\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{2+}$. Нині до цієї відміни відносять рутил із вмістом Nb_2O_5 приблизно від одиниць до 40 мас. % (Černý et al., 2007;

Hirtopanu, Fairhurst, Jakab, 2015; Krasotkina et al., 2017; Okrusch et al., 2003; Reznitsky et al., 2016). Раніше (Chukhrov, Bonshtedt-Kupletskaya (eds), 1965) під назвою ільменорутил її довгий час вважали мінеральним видом (дискредитовано 2007 р.). В Україні ніобіє-

Цитування: Квасниця В.М., Вишневський О.А., Науменко Є.В. Великі багатогранники ніобієвого рутилу з камерних пегматитів Волині, Україна. *Мінерал. журн.* 2024. 46, № 1. С. 20—31. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.01.020>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2024. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

вий рутил належить до недостатньо досліджених мінералів, його поширення мало вивчене, як і його мінералогія. У більшості публікацій є лише короткі повідомлення про наявність ніобієвого рутилу (частіше під назвою ільменорутил) в рудопрояві, у кращому випадку подано дані про загальну форму виділень і хімічний склад мінералу. Тільки у кількох вказаних нижче публікаціях відносно добре висвітлена його мінералогія. Так, дрібні кристали мінералу виявлені в гранітних пегматитах, ортоклазитах і карбонатитах Приазов'я (Krochuk, 1982; Lazarenko (ed.), 1981; Mitskevich et al., 1976), гранітах Корсунь-Новомиргородського плутону (Ponomarenko et al., 2019) і камерних пегматитах Волині (Naumko, 1996). Розмір цих кристалів рутилу не перевищує 1 мм, а їхніх агрегатів — 5 мм. Із вказаних знахідок кристаломорфологія детально вивчена лише для зразків ніобієвого рутилу із карбонатитів Приазов'я (Krochuk, 1982). Водночас зазначимо, що рутил — характерний мінерал зони вилуговування камерних пегматитів Волині в асоціації з сидеритом, слюдами і флюоритом (Lazarenko et al., 1973). У цій зоні він утворює кристали розміром від 1—2 мм до 2—3 см. Описані його багатогранники розміром до 0,7 мм з набором форм $\{110\} + \{100\} + \{111\} + \{101\}$. У гранітних пегматитах утворення рутилу пов'язують із процесами лужного метасоматозу — альбітизацією, мусковітизацією, мікроклінізацією.

Мета роботи. Вивчити кристаломорфологію, хімічний склад і мінеральні вклучення знайдених великих кристалів ніобієвого рутилу та пояснити їх кристалогенезис.

Зразки, методи дослідження. Вивчено шість двійникових зростків кристалів ніобієвого рутилу, зібраних Є.В. Науменком на відвалах шахти № 2 (околиця м. Хорошів). Імовірним джерелом цих зразків могло бути пегматитове тіло 394 цієї шахти, в якому асоціація основних мінералів представлена альбітом, топазом і мікрокліном. Колір кристалів чорний, злам раковистий. Розміри зростків від 10 до 35 мм. Гоніометричні заміри менших кристалів виконані на двоколовому гоніометрі ГД-1, а великих — за допомогою прикладного гоніометра. Мікроморфологія граней і хімічний склад ніобієвого рутилу, його

нано-мікрокристали вивчені із застосуванням сканувального електронного мікроскопа *JSM-6700F*, оснащеного енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300* (*JEOL*, Японія). Умови зйомки: прискорювальна напруга — 20 кВ, струм зонда — 1,0 наноампер, діаметр — 1 мкм, час набору спектра характеристичного рентгенівського випромінювання у кожній точці складав 60 с. Як стандарти використані чисті метали. Внесення поправок у результати вимірів і розрахунок концентрацій елементів здійснено методом *ZAF*-корекції з використанням оригінального програмного забезпечення фірми *JEOL*. Для вивчення внутрішньої будови кристалів ніобієвого рутилу з одного із них вирізали тонку пластину, орієнтовану паралельно площині (100). Усі вказані вище дослідження виконано в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України, тільки рентгенодифракційний аналіз одного кристала ніобієвого рутилу — в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України (аналітик О. Оранська) на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07, на мідному випромінюванні ($\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$) за $U = 30 \text{ kV}$ і $I = 20 \text{ mA}$, з кроком сканування $0,05 \text{ град/с}$. Сканування зразків здійснено в інтервалі кутів $10\text{—}75^\circ 2\theta$.

Результати дослідження. Асоціації. Ніобієвий рутил утворює зростки з альбітом-клевеландитом. Останній має вигляд окремих витягнутих дрібних сірих кристалів або їх скупчень. Виділення мінералу крихкі, відколки його кристалів за досконалою спайністю безбарвні і прозорі, зі скляним блиском. Вони у вигляді лейст та їх скупчень проростають поверхню кристалів ніобієвого рутилу. За даними мікроаналізу, хімічний склад лейст альбіту близький до стехіометричного, мас. %: Na_2O — 12,53, K_2O — 0,17, Al_2O_3 — 19,59, SiO_2 — 67,71. Зрідка на кристалах ніобієвого рутилу помітні мікроростки мікрокліну, його хімічний склад, мас. %: K_2O — 15,15, Al_2O_3 — 19,53, SiO_2 — 65,32.

Рентгенометричні дані. Для уламка з кристала ніобієвого рутилу, з якого було виготовлено орієнтовану пластину, виконано рентгенівське дослідження, яке підтвердило належність кристала до рутилу, а та-

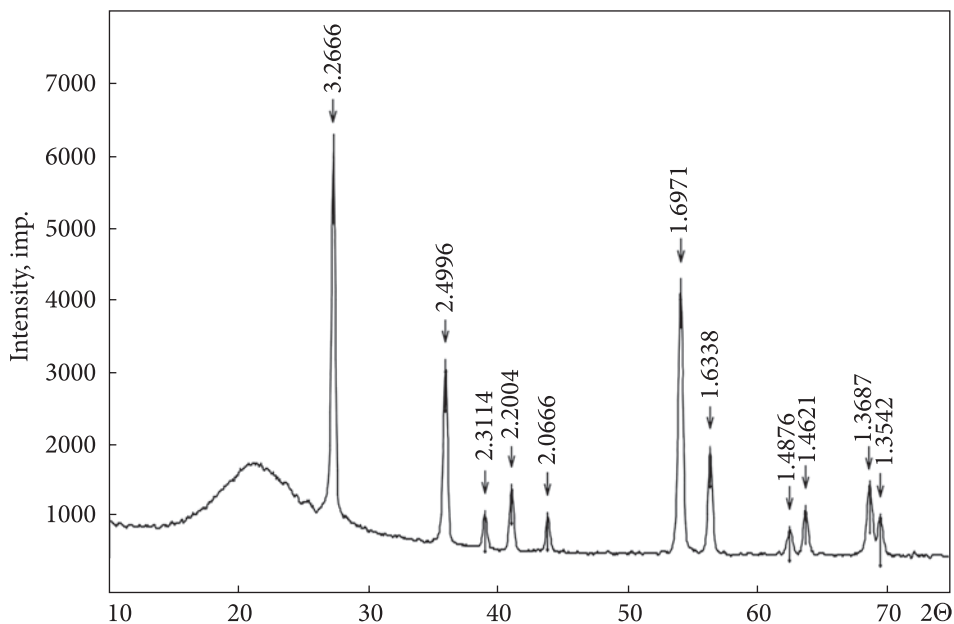


Рис. 1. Дифрактограма кристала ніобієвого рутилу з Волині

Fig. 1. Diffractogram of the Nb-rutile crystal from Volyn

кож зроблено порівняння отриманих аналітичних даних з деякими відомими результатами рентгенівського аналізу цього мінералу (рис. 1, табл. 1). З табл. 1 видно, що міжплощинні відстані зразків рутилу майже збігаються. Параметри елементарної комірки для вивченого кристала, розраховані по лініях (110) і (220) для параметра a , та по лініях (002) і (211) для параметра c , такі: $a = 4,6159$, $c = 2,9715$ Å.

Кристаломорфологія ніобієвого рутилу. Макрокристали. Всі досліджені кристали є

колінчатими двійниками за (101). Окрім того, деякі з них є незакономірними зростками двійників (рис. 2). Прості форми кристалів представлені двома тетрагональними призмами {110} і {100}, дипірамідою {111} і пінакоїдом {001} (рис. 3), останній було зафіксовано лише на одному кристалі у вигляді мініатюрної грані, покритої чотирьохкутними западинами. Сторони цих впадин паралельні площині (100). Грані призм скульптуровані вертикальною паралельною штриховкою за [001], а грані дипіраміди —

Таблиця 1. Результати рентгенодифракційного аналізу кристала ніобієвого рутилу з Волині

Table 1. Results of X-ray diffraction analysis of the Nb-rutile crystal from Volyn

Nb-rutile						Rutile		
Volyn (our data)		Volyn (Naumko, 1996)		# 00-031-0646 *		# 00-077-0444 *		
d , Å	In	d , Å	In	d , Å	In	d , Å	In	hkl
3,2666	100,0	3,27	10	3,26	100	3,26528	999	110
2,4996	49,1	2,50	10	2,5	80	2,50318	430	101
2,3114	9,7	2,314	4	2,305	10	2,3089	62	200
2,2004	17,4	2,206	4	2,192	30	2,20065	167	111
2,0666	10,0	2,073	4	2,067	10	2,06514	59	210
1,6971	73,0	1,703	10	1,697	90	1,69717	439	211
1,6338	28,2	1,637	6	1,633	40	1,63264	120	220
1,4876	6,7	1,492	4	1,494	10	1,4894	60	002
1,4621	12,3	1,468	5	1,462	20	1,46028	54	310
1,3687	15,0	1,372	5	1,361	40	1,36748	130	301
1,3542	5,4	1,358	3			1,35509	67	112

* Дані з XRD Database; In — інтенсивність.

* Data from XRD Database; In — intensity.

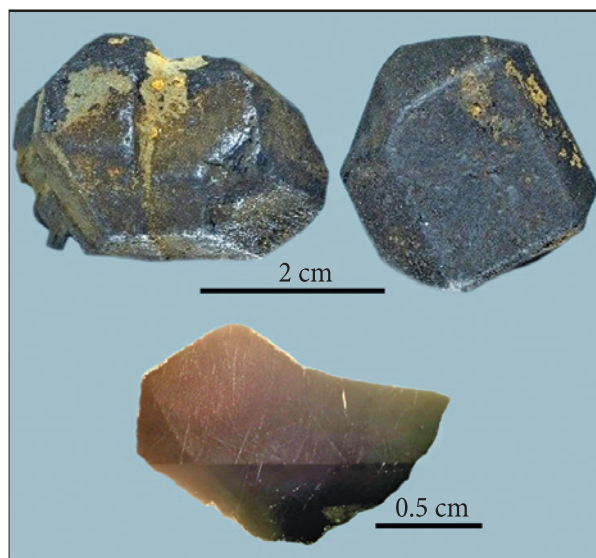


Рис. 2. Зростки багатогранників ніобієвого рутилу і вирізана за (100) пластина із одного із зростків. Прямі лінії на пластині — сліди двійникового шва, який виокремлює індивіди зростка. Розміри зростків за видовженням 2—3,5 см. Пегматитове тіло 394 шахти 2, Волинь

Fig. 2. Intergrowths of niobium rutile polyhedra and a (100) cut plate from one of the intergrowths. The straight lines on the plate are traces of a twin seam that separates the individuals of the intergrowth. The sizes of the intergrowths according to elongation are 2—3.5 cm. Pegmatite body 394 of mine 2, Volyn region

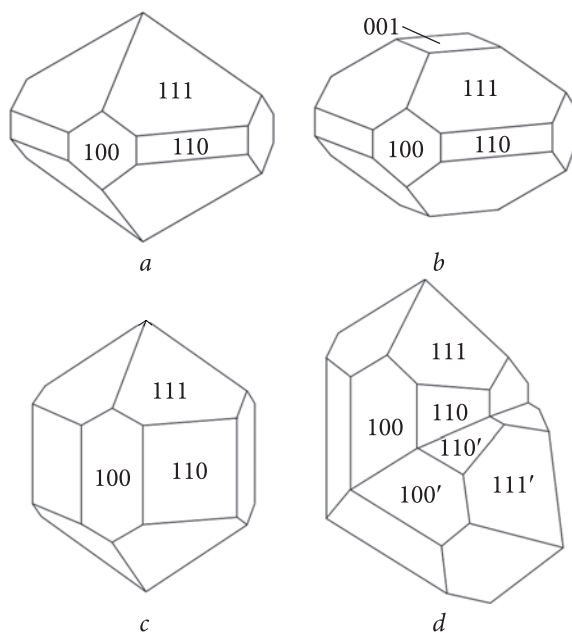


Рис. 3. Ідеалізовані зображення кристалів волинського ніобієвого рутилу: *a* — дипірамідальний кристал; *b* — дипірамідальний кристал з гранями пінакоїда; *c* — дипірамідально-призматичний кристал; *d* — колінчатий двійник дипірамідально-призматичних кристалів

Fig. 3. Idealized drawings of Volyn niobium rutile crystals: *a* — dipyramidal crystal; *b* — dipyramidal crystal with pinacoid faces; *c* — dipyramidal-prismatic crystal; *d* — cranked twin of dipyramidal-prismatic crystals

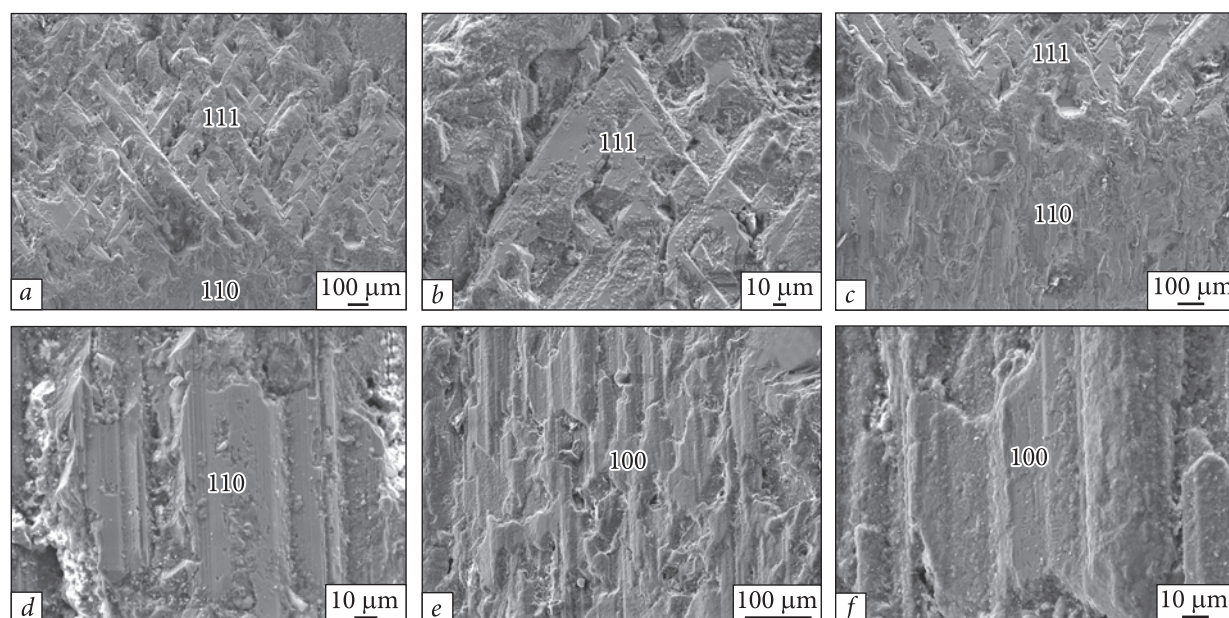


Рис. 4. Скульптури на гранях різних простих форм великих кристалів волинського ніобієвого рутилу: *a*, *b* — трикутні нарости на грані дипіраміди (111); *c*, *d* — штриховка на грані призми (110); *e*, *f* — штриховка на грані призми (100)

Fig. 4. Sculptures on the faces of various simple forms of large crystals of Volyn niobium rutile: *a*, *b* — triangular overgrowths on the face of dipyramid (111); *c*, *d* — hatching on the face of prism (110); *e*, *f* — hatching on the face of prism (100)

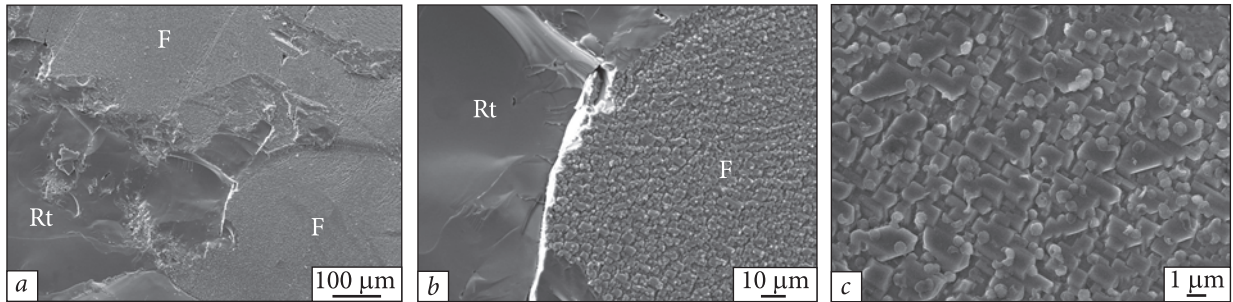


Рис. 5. Морфологія нано-мікрокристалів ніобієвого рутилу, які утворюють плівку на зламі макрокристала ніобієвого рутилу: *a, b* — зображення контакту плівки з матрицею кристала; *c, d* — ділянки плівки з різними за обрисами нано-мікрокристалів. Rt — рутил, F — плівка
 Fig. 5. Morphology of nano-microcrystals of niobium rutile, which form a film on the fracture of a macrocrystal of niobium rutile: *a, b* — image of the contact of the film with the matrix of the niobium rutile crystal; *c, d* — areas of the film with different shapes of nano-microcrystals of niobium rutile. Rt — rutile, F — film

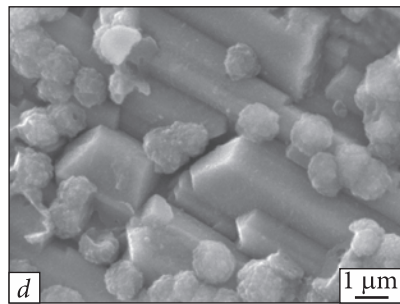
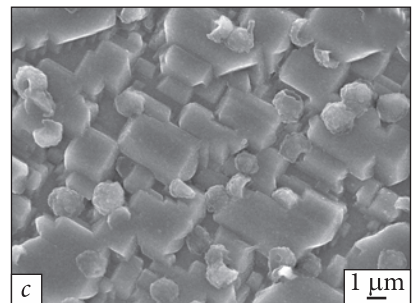
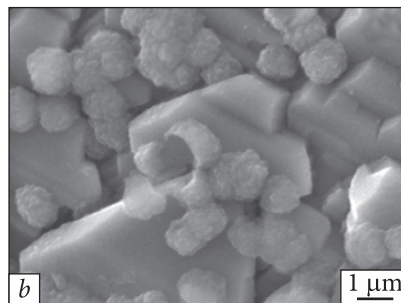
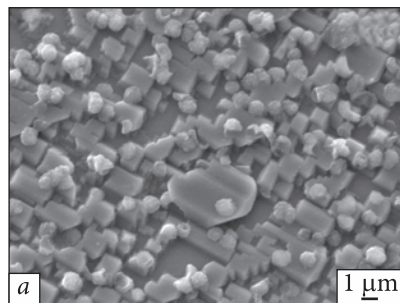
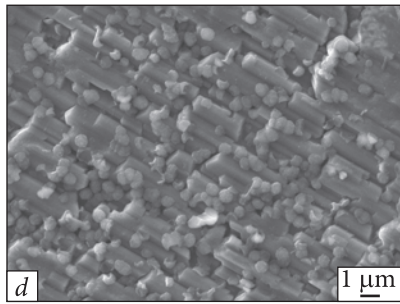


Рис. 6. Морфологія нано-мікрокристалів ніобієвого рутилу, які утворюють плівку на зламі макрокристала ніобієвого рутилу: *a* — великий кристал в центрі — $\{110\} + \{100\} + \{111\}$; *b* — двійник кристалів у центрі (?); *c* — коротко- і *d* — довгопризматичні кристали
 Fig. 6. Morphology of nano-microcrystals of niobium rutile, which form a film on the fracture of a macrocrystal of niobium rutile: *a* — a large crystal in the center — $\{110\} + \{100\} + \{111\}$; *b* — twin crystals in the center (?); *c* — short and *d* — long prismatic crystals

численними трикутними наростами (рис. 4), сторони яких паралельні ребрам грані дипіраміди.

Мікрокристали ніобієвого рутилу. Вони знайдені в надзвичайно тонкій плівці товщиною в кілька мікронів, яку виявили на зламі під час розколювання великого двійника кристалів ніобієвого рутилу в процесі отримання орієнтованої пластини. Площа плівки значна — $0,3 \times 0,5$ мм. Чи виповнювала плівка тріщину в кристалі, яка мала вихід на поверхню, з'ясувати не вдалось. Плівка суцільно покрита переважно строго орієнто-

ваними численними субпаралельними нано-мікрокристалами ніобієвого рутилу (рис. 5). У ній розвинуті різні за обрисами нано-мікрокристали цього рутилу — короткостовпчасті дипірамідально-призматичні і призматичні кристали (рис. 5, *c*; 6, *c*) і довгостовпчасті призматичні кристали (рис. 5, *d*; 6, *d*). Їхні прості форми можна орієнтовно визначити як призми $\{110\}$, $\{100\}$ і дипіраміди $\{111\}$, $\{101\}$ (рис. 6). Тобто їхня морфологія за набором простих форм близька до морфології макрокристалів, проте відрізняється розмаїттям обрисів і габітусів на дуже малій

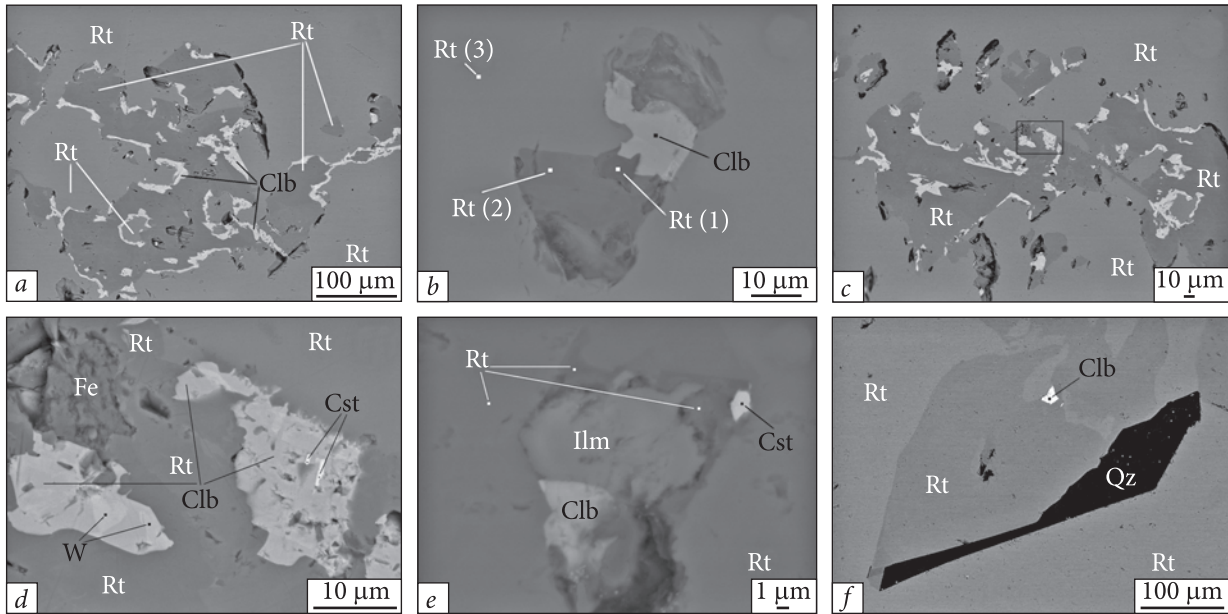


Рис. 7. Включення в ніобієвому рутилі: *a* — колумбіту на контакті двох різних за хімічним складом рутилів; *b* — колумбіту на контакті трьох різних за хімічним складом рутилів; *c, d* — включення колумбіту в асоціації з каситеритом, фазами заліза і вольфраму; *e* — включення ільменіту; *f* — включення кварцу. Позначення: Clb — колумбіт, Cst — каситерит, Ilm — ільменіт, Qz — кварц, Rt — рутил, Fe — фаза, W — фаза

Fig. 7. Inclusions in niobium rutile: *a* — columbite at the contact of two rutiles with different chemical composition; *b* — columbite at the contact of three rutiles with different chemical composition; *c, d* — inclusion of columbite in association with cassiterite, iron phase and tungsten phase; *e* — inclusion of ilmenite; *f* — inclusion of quartz. Notations: Clb — columbite, Cst — cassiterite, Ilm — ilmenite, Qz — quartz, Rt — rutile, Fe — phase, W — phase

площі розвитку — від ізометричних дипірамідально-призматичних до видовжених призматичних кристалів.

Хімічний склад ніобієвого рутилу. Оскільки вміст ніобію суттєво переважає над вмістом танталу і досягає у середньому майже 13 мас. % Nb_2O_5 , ми відносимо вивчені зразки саме до ніобієвого рутилу (табл. 2). Характерно, що вміст ніобію і танталу мінливий як у різних зразках, так і у межах кожного з них. Поверхня великої пришліфованої пластини під електронним пучком має плямисту структуру різної форми (переважно ксеноформи, зрідка кристалографічні форми), чітко виділяються світлі і темні ділянки ніобієвого рутилу, які контрастно різняться за хімічним складом. Темні ділянки багаті на TiO_2 (його вміст у середньому 86 мас. %) і бідніші на FeO , Nb_2O_5 і SnO_2 , часто вони містять різні мінеральні включення чи контактують із ними. Серед включень домінує колумбіт, багатий на FeO , Ta_2O_5 і WO_3 . Натомість світлі ділянки майже не містять включень. Вони бідніші на TiO_2 (його вміст в

середньому 70 мас. %) і багатші, порівняно з темними ділянками, майже на третину на FeO , Nb_2O_5 і SnO_2 . Трапляються ділянки майже чистого рутилу, нерідко й три сусідні ділянки є контрастними за його хімічним складом (рис. 7, *b*).

На плівці проаналізовано мікрокристали рутилу, його хімічний склад (середнє з 26 аналізів), мас. %: TiO_2 — 72,07, FeO — 4,07, Nb_2O_5 — 11,41, Ta_2O_5 — 7,81, SnO_2 — 0,90, Sc_2O_3 — 1,17 і WO_3 — 2,57. Деякі мікрокристали багаті на тантал і вольфрам, через те їх середній вміст є підвищеним. Плівка дуже тонка (2—4 мікрометри), тому визначений хімічний склад мікрокристалів рутилу може бути дещо спотвореним за рахунок підстильної ніобієвої матриці.

Включення в ніобієвому рутилі та їхній хімічний склад вивчені у пластині і представлені Fe-колумбітом, ільменітом, каситеритом, Fe-фазою, W-фазою і кварцом (табл. 2, рис. 7). Розміри включень переважно наномікрометрові за винятком деяких міліметрових включень колумбіту і кварцу. З них

Таблиця 2. Хімічний склад (мас. %) Nb-рутилу і мінеральних включень у ньому з камерних пегматитів Волині
Table 2. Chemical composition (wt. %) of Nb-rutile and its mineral inclusions from chamber pegmatites of Volyn

Component	Nb-rutile				Fe-columbite		Ilmenite		Cassiterite		W-phase		Fe-phase	
	1	2	3	Average from 46 point analyses	Content variations	Average from 14 point analyses	Content variations	1	2	1	2	Average from 16 point analyses		Content variations
WO ₃	0,18	0,51	0,97	1,06	0,18—2,13	4,69	3,67—6,18	0,49	0,30	0,65	0,16	29,13	20,62—51,57	0,74
Nb ₂ O ₅	0,68	7,32	15,39	12,77	0,68—20,45	68,42	65,21—72,17	0,06	0,12	0,38	0,29	45,16	26,84—53,98	0,05
Ta ₂ O ₅	0,20	3,28	3,81	3,49	0,20—4,92	3,93	2,71—6,74	0,12	0,19	2,27	1,63	1,83	0,05—5,85	1,94
TiO ₂	97,06	84,20	72,35	76,16	64,54—97,06	4,30	2,25—6,71	54,60	53,11	2,15	3,18			3,95
SnO ₂	0,13	0,45	0,85	0,81	0,04—1,49	0,55	0,08—1,35	0,59	0,09	91,43	92,74	0,75	0,12—1,92	0,14
UO ₂	0,04	0,08	0,07	0,11	0,06—0,23	0,23	0,05—0,78	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.			0,49
Sc ₂ O ₃	1,34	1,39	1,28	1,05	0,46—1,67	0,20	0,05—0,34	0,66	0,64	1,06	0,88			0,24
FeO *	1,17	2,86	5,34	4,56	1,17—6,61	17,74	17,15—18,64	43,53	45,67	1,78	0,77	18,21	16,25—19,20	80,14
MnO	0,06	0,12	0,09	0,10	0,05—0,17	0,15	0,05—0,25	0,05	0,03	b. d.	b. d.	0,38	0,08—1,20	0,08
Σ	100,86	100,21	100,15	100,09		100,21		100,10	100,15	99,72	99,65			87,77

Formula coefficients in terms of n oxygen atoms

n	2	2	2	2	2	6	3	3	3	2	2			
W	0,000	0,001	0,003	0,003		0,050	0,002	0,001	0,001	0,003	0,001			
Nb	0,004	0,046	0,102	0,083		1,724	0,001	0,001	0,001	0,004	0,003			
Ta	0,001	0,013	0,015	0,014		0,060	0,001	0,001	0,001	0,015	0,011			
Ti	0,973	0,889	0,795	0,827		0,180	1,021	1,002	1,002	0,040	0,058			
Sn	0,001	0,003	0,005	0,005		0,012	0,006	0,001	0,001	0,892	0,900			
U	0,000	0,000	0,000	0,000		0,003	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.			
Sc	0,016	0,017	0,016	0,013		0,010	0,014	0,014	0,014	0,023	0,019			
Fe	0,013	0,034	0,065	0,055		0,827	0,905	0,958	0,958	0,036	0,016			
Mn	0,001	0,001	0,001	0,001		0,007	0,001	0,001	0,001	b. d.	b. d.			
Σ	1,009	1,004	1,003	1,001		2,873	1,952	1,979	1,979	1,013	1,008			

* Сумарне залізо у формі FeO; b. d. — нижче межі визначення. Номери аналізів збігаються з номерами точок на рис. 7.
* Total iron as FeO; b. d. — below the detection limit. The numbers of analyzes correspond to the numbers of points in the Fig. 7.

найчисленнішими є включення колумбіту. Менш поширені включення ільменіту і каситериту, рідкісними є включення Fe- та W-фаз і кварцу. Окремо трапляються включення колумбіту і кварцу, інші мінерали утворюють різні асоціації, найчастіше з колумбітом. Майже всі включення мають ксеноморфну форму і непостійний хімічний склад.

Обговорення результатів дослідження.

Кристаломорфологія. І. Костов побудував кристалогенетичну діаграму рутилу (Kostov, 1971). За його твердженнями, головними чинниками впливу на морфологію кристалів цього мінералу є швидкість кристалізації (залежить від ступеня пересичення розчинів) і вміст у кристалах домішок заліза, ніобію і танталу. У разі швидкого росту виникають видовжені призматичні і голчасті кристали, а за низького пересичення розчинів і під впливом захоплених вказаних домішок утворюються дипірамідальні кристали. Видовження кристала рутилу вздовж осі четвертого порядку повинно продукуватись через піраміди росту $\langle 111 \rangle$. Мікротопографія граней дипіраміди $\{111\}$ вивчених кристалів ніобієвого рутилу показує, що нашарування в її пірамідах росту відбувається поліцентрично трикутними акцесоріями. Тобто наростання йде не від вершин і ребер граней $\{111\}$, а від їхніх центральних частин завдяки численним дислокаціям. Імовірно, що ізоморфні домішки заліза, танталу і ніобію послаблюють зв'язки в ланцюжках октаєдрів $(\text{TiO}_6)^{8-}$, витягнутих у структурі рутилу вздовж осі $[001]$ — осі четвертого порядку, та поєднаних з нескінченними каналами вздовж цієї осі. Через це ріст кристала у цьому напрямі неначе гальмується.

М.В. Белов вказував на особливості будови плоских сіток площин (110) і (100) у структурі рутилу (Belov, 1976). У першій атоми титану чергуються з рівною кількістю атомів кисню. Це робить площини (110) структурно важливішими, що виражено у частоті і ступені розвитку граней цих двох простих форм, тому перша форма домінує за обома показниками. За даними цього ж автора (Belov, 1976), вміст заліза (гематитові прошарки Fe_2O_3 у структурі) в рутилі є причиною утворення його колінчатих двійників за $\{101\}$.

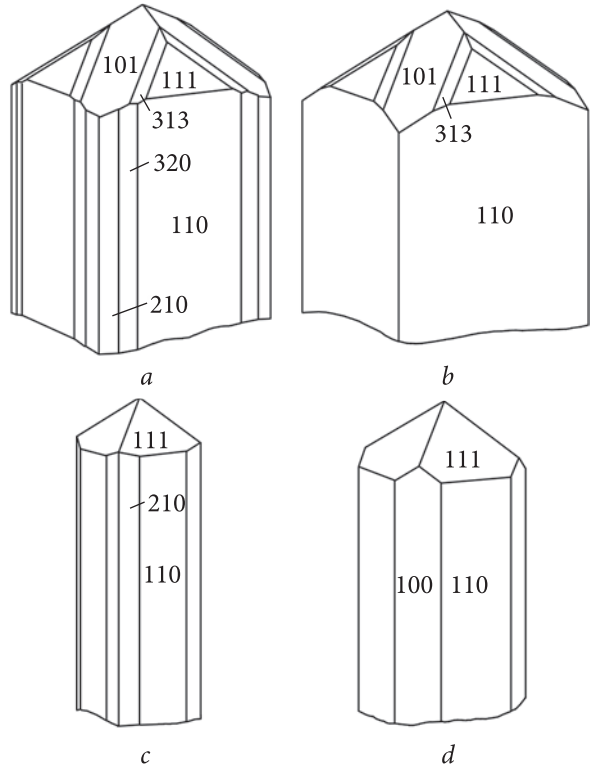


Рис. 8. Багатогранники ніобієвого рутилу із карбонатитів (a—c) і гранітних пегматитів (d) Приазов'я (Krochuk, 1982; Lazarenko (ed.), 1981)

Fig. 8. Polyhedra of niobium rutile from carbonatites (a—c) and granite pegmatites (d), Azov region (Krochuk, 1982; Lazarenko (ed.), 1981)

Водночас аналіз кристаломорфології ніобієвого рутилу із кристалічних порід України демонструє, що вказана І. Костовим "хімічна" тенденція впливу на морфологію мінералу не завжди простежується (табл. 3, рис. 8). Так, багаті на вміст заліза, ніобію і танталу кристали ніобієвого рутилу із гранітних пегматитів Приазов'я є призматичними, а помірно збагачені цими елементами кристали волинського ніобієвого рутилу є дипірамідальними і дипірамідально-призматичними. До того ж дрібні кристали ніобієвого рутилу із карбонатитів Чернігівської зони Приазов'я з відносно невеликим вмістом заліза, ніобію і танталу є призматичними і довгопризматичними. Вони ж виявились найбагатшими на прості форми (рис. 8), особливо на різні призми вертикального поясу $[001]$. На огранених кристалах ніобієвого рутилу інших знахідок (табл. 2) набір простих форм дуже бідний — лише три основні форми — дві призми $\{110\}$ і $\{100\}$ та дипіраміда $\{111\}$.

Таблиця 3. Морфологія кристалів ніобієвого рутилу із кристалічних порід України та вміст у них FeO, Nb₂O₅ і Ta₂O₅
Table 3. Morphology of niobium rutile crystals from crystalline rocks of Ukraine and their content of FeO, Nb₂O₅ and Ta₂O₅

Location of finding	Size, mm	Simple crystal forms and habitus of crystals			Chemical composition, wt. %		
		Main forms	Secondary forms	Habitus, outlines, twins	FeO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
Chamber pegmatites of Volyn, mine No. 2	10—35	{111}, {110}, {100}	{001}	Dipyramidal, dipyramidal-prismatic, isometric and short prismatic; twins on the (101) plane	4,56 *	12,77 *	3,49 *
Chamber pegmatites of Volyn, mine No. 1 (Naumko, 1996)	up to 5	—	—	Aggregates	9,5	24,2	13,1
Granite pegmatites of the Korsun-Novomyrhorod pluton (Ponomarenko et al., 2019)	up to 0,5	—	—	Xenograins	1,9—2,1	12,6—16,3	До 0,1
Carbonatites of the Azov region, Chernihiv zone, contact of carbonatites with phenites, calcite-albite veins (Krochuk, 1982)	up to 2	{101}, {111}, {110}, {210}, {313}	{001}, {100}, {810}, {710}, {920}, {310}, {830}, {520}, {940}, {530}, {320}, {430}, {540}, {508}, {515}	Prismatic, long prismatic; twins on the (101) and (301) plane	1,0—4,0	1,9—13,6	0,4
Granite pegmatites of the Azov region (Sapata ravine, Zelena Mohyla ravine, etc.), inclusions in microcline and quartz (Lazarenko (ed.), 1981)	up to 2—3	{111}, {110}, {100}	—	Prismatic, long prismatic	14,5	42,7	4,1
Orthoclases of the Azov region, the zone of contact of the Ukrainian Shield and Donbas, K-feldspar metasomatites (Mitskevich et al., 1976)	up to 0,1	—	—	Prismatic ?, long prismatic, dipyramidal ?, isometric	up to 13,5	up to 40	up to 0,4

* Наведено середній вміст оксидів.
* The average content of oxides is given.

Очевидно, що відповідальними за ту чи іншу кристаломорфологію ніобієвого рутилу можуть бути ще інші невідомі нам чинники, що демонструє розмаїття обрисів і габітусів нано-мікрокристалів рутилу на вивченій плівці в межах мініатюрної площі їх розвитку.

Хімічний склад і внутрішня будова кристалів. Nb, Ta, Sn і W — характерні домішки в рутилі гранітних пегматитів (Meinhold, 2010), значний вміст першої із них визначає відміну цього мінералу. Мінливий хімічний склад і, відповідно неоднорідну внутрішню будову кристалів ніобієвого рутилу відзначили багато дослідників цього мінералу (Černý et al., 2007; Chukhrov, Bonshtedt-Kupletskaya (eds), 1965; Hirtopanu, Fairhurst, Jakab, 2015; Krasotkina et al., 2017; Okrusch et al., 2003; Reznitsky et al., 2016). Волинські кристали ніобієвого рутилу, які ми вивчали, не є винятком. Мінливим є склад як різних ділянок самого рутилу, так і його найпоширеніших включень, насамперед колумбіту. На цьому етапі досліджень анатомії кристалів ніобієвого рутилу з пегматитів Волині ми не зафіксували, як чіткої їхньої зональної чи секторальної будови, на кшталт виявлених, наприклад, у кристалах цього мінералу з Румунії, Чехії, Росії (Černý et al., 2007; Hirtopanu, Fairhurst, Jakab, 2015; Krasotkina et al., 2017; Reznitsky et al., 2016), так і можливих у ньому ламелей гематиту (Putnis and McConnell, 1983).

Характерною рисою Nb-рутилів, докладно розглянутою у низці публікацій (Černý et al., 2007; Hirtopanu, Fairhurst, Jakab, 2015; Okrusch et al., 2003; Reznitsky et al., 2016), є присутність у них продуктів розпаду твердих розчинів. Установлено, що екссолуційні виділення найчастіше представлені Fe-колумбітом, інколи Mn-колумбітом, іксиолітом, псевдорутилом. Утворені під час розпаду фази можуть містити до 40—50 мас. % Nb₂O₅, а рутилова матриця після розпаду протомінералу-прекурсору зберігає від 20—25 до 17 мас. % Nb₂O₅ і навіть менше (Reznitsky et al., 2016). Подібна картина перерозподілу Nb₂O₅ та інших основних компонентів (Ta₂O₅, FeO) простежується і для волинського ніобієвого рутилу та виявлених у ньому включень.

Умови кристалізації ніобієвого рутилу. Для природного гідротермального рутилу з

низьким вмістом заліза температура кристалізації прогнозується орієнтовно 450 °C (Putnis and McConnell, 1983). Раніше встановлено (Naumko, 1996), що у пегматитах Волині мікроагрегати ніобієвого рутилу нарастають на кристали топазу і покриваються плівкою з кристаликів сидериту. Така ситуація характерна для зони вилугованих змінених порід волинських топазоносних об'єктів із реліктовими (мікроклін-пертит) і новоутвореними (топаз, альбіт і його відміна — клевеландит, сидерит та ін.) мінералами. З огляду на це, І.М. Наумко (Naumko, 1996) дійшов висновку, що температура кристалізації ніобієвого рутилу в камерних пегматитах Волині обмежена інтервалом температур утворення топазу (дещо вище 400 °C) і сидериту (340—280 °C). Вивчений нами ніобієвий рутил утворює зростки з мікрокліном і клевеландитом. Температура кристалізації останнього в камерних пегматитах Волині, згідно з (Lazarenko et al., 1973), становила 300—400 °C. Імовірно, вказані вище температурні умови утворення дослідженого нами Nb-рутилу були ідентичними.

Висновки. Для досліджених великих кристалів волинського ніобієвого рутилу характерні найтиповіші для цього мінералу прості форми — тетрагональні призми {110}, {100} і дипіраміда {111}. Ці ж форми простежено і на його нано- та мікрокристалах. Можна припускати, що дипірамідальний і дипірамідально-призматичний габітуси великих кристалів ніобієвого рутилу обумовлені значним вмістом домішок Fe, Nb, Ta і повільною кристалізацією мінералу. Оскільки головні причини росту великих кристалів гідротермальних мінералів криються в їх кристалізації на вузькій метастабільній ділянці існування мінералоутворювальної системи — у термостатованій або плавно змінній обстановці за малого ступеня пересичення розчинів. Хімічний склад як кристалів ніобієвого рутилу, так і його мінералів-включень мінливий, а внутрішня будова є сильно неоднорідною. Походження включень імовірно зумовлене "скиданням" Nb, Ta, Fe, W з вихідної, пересиченої домішками рутилової матриці, тож їх можна розглядати як продукти розпаду останньої. Проростання кристалів ніобієвого рутилу лейстами кле-

ландиту визначає температуру утворення цих мінералів у інтервалі 300—400 °С.

Автори висловлюють вдячність І.М. Наумку за консультацію щодо місця знахідки вивченого ним волинського ніобієвого рутилу.

Автори присвячують цю статтю світлій пам'яті Дмитра Костянтиновича Возняка — відомого дослідника мінералогії камерних пег-

матитів Волині. Дмитро Костянтинович був обізнаний із нашими роботами з вивчення волинських кристалів ніобієвого рутилу і планував долучитись до досліджень — вивчати в них та в лейстах парагенетичного кле-веландиту мінеральні і флюїдні включення. На превеликий жаль, 14 вересня 2023 р. славетний український мінералог Д.К. Возняк пішов з життя.

REFERENCES / ЛІТЕРАТУРА

- Belov, N.V. (1976), *Essays on structural mineralogy*, Nedra, Moscow, RU, 344 p. [in Russian].
[Белов, Н.В. (1976), *Очерки по структурной минералогии*. Москва: Недра. 344 с.]
- Černý, P., Novak, M., Chapman, R. and Ferreira, K.J. (2007), *J. Geosci.*, Vol. 52, pp. 143-159. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.008>
- Chukhrov, F.V. and Bonshtedt-Kupletskaya, E.M. (eds) (1965), *Minerals. Handbook*, Nauka, Moscow, RU, 342 p. [in Russian].
[Чухров, Ф.В., Бонштедт-Куплетская, Э.М. (ред.) (1965), *Минералы (справ.)*. Т. II, вып. 3. *Простые оксиды*. Москва: Наука. 342 с.]
- Hirtopanu, P., Fairhurst, R.J. and Jakab, G. (2015), *Proc. Rom. Acad., Ser. B*, Vol. 17, No. 1, pp. 39-55.
- Kostov, I. (1971), *Mineralogy*, Mir, Moscow, RU, 584 p. [in Russian].
[Костов, И. (1971), *Минералогия*. Москва: Мир. 584 с.]
- Krasotkina, A.O., Machevariani, M.M., Korolev, M.M., Makeev, A.B. and Skublov, S.G. (2017), *Zapiski RMO*, No. 2, RU, pp. 88-100 [in Russian].
[Красоткина, А.О., Мачевариани, М.М., Королев, М.М., Макеев, А.Б., Скублов, С.Г. (2017), *Зап. Рос. минерал. об-ва*. № 2. С. 88—100.]
- Krochuk, V.M. (1982), *Crystal morphology and genetic features of minerals from carbonatites of the Azov region*. Abstract diss. cand. geol.-min. sci., Kyiv, 17 p. [in Russian].
[Крочук, В.М. (1982), *Кристалломорфология и генетические особенности минералов карбонатитов Приазовья*: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Киев, 17 с.]
- Lazarenko, E.K. (ed.) (1981), *Mineralogy of the Azov region*, Nauk. dumka, Kyiv, 432 p. [in Russian].
[Лазаренко, Е.К. (ред.) (1981), *Минералогия Приазовья*. Киев: Наук. думка, 432 с.]
- Lazarenko, E.K., Pavlyshyn, V.I., Latysh, V.T. and Sorokin, Y.G. (1973), *Mineralogy and genesis of chamber pegmatites of Volyn region*, Vyshcha shkola publ., Lviv, UA, 360 p. [in Russian].
[Лазаренко, Е.К., Павлишин, В.И., Латыш, В.Т., Сорокин, Ю.Г. (1973), *Минералогия и генезис камерных пегматитов Волини*. Львов: Вища шк. 360 с.]
- Meinhold, G. (2010), *Earth-Sci. Revs*, Vol. 102, pp. 1-28. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2010.06.001>
- Mitskevich, B.F., Stadnyk, V.O., Cherepin, V.T., Kostyuchenko, V.G., Osadchyi, V.K., Sharkin, O.P., Stepchenko, S.B. and Yehorova, L.M. (1976), *Geol. Journ.*, Vol. 36, No. 4, Kyiv, pp. 123-127 [in Ukrainian].
[Мицкевич, Б.Ф., Стадник, В.О., Черепін, В.Т., Костюченко, В.Г., Осадчий, В.К., Шаркін, О.П., Степченко, С.Б., Єгорова, Л.М. (1976), *Геол. журн.* **36**, № 4. С. 123—127.]
- Naumko, I.M. (1996), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 18, No. 4, Kyiv, pp. 3-9 [in Ukrainian].
[Наумко, І.М. (1996), *Мінерал. журн.* **18**, № 4. С. 3—9.]
- Okrusch, M., Hock, R., Schüssler, U., Brummer, A., Baier, M. and Theisinger, H. (2003), *Amer. Miner.*, Vol. 88, pp. 986-985. <https://doi.org/10.2138/am-2003-0706>
- Ponomarenko, O.M., Mikuš, T., Kurylo, S.I., Bondarenko, S.M., Zaiats, O.V., Hrinchenko, O.V., Syomka, V.O. and Jeleň, S. (2019), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 41, No. 2, Kyiv, pp. 3-17 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.02.003>
- [Пономаренко, О.М., Мікуш, Т., Курило, С.І., Бондаренко, С.М., Заяць, О.В., Грінченко, О.В., Сьомка, В.О., Елень, С. (2019), *Мінерал. журн.* **41**, № 2. С. 3—17.]
- Putnis, A. and McConnell, J. (1983), *Principles of mineral behaviour*, Mir Publ. House, Moscow, RU, 304 p. [in Russian].
[Патнис, А., Мак-Коннелл, Дж. (1983), *Основные черты поведения минералов*. Москва: Мир. 304 с.]
- Reznitsky, L.Z., Sklyarov, E.V., Suvorova, L.F., Kanakin, S.V., Karmanov, N.S. and Barash, I.G. (2016), *Geol. and Geophys.*, Vol. 57, No. 12, RU, pp. 2178-2191 [in Russian]. <https://doi.org/10.15372/GiG20161205>
- [Резницкий, Л.З., Скляров, Е.В., Суворова, Л.Ф., Канакин, С.В., Карманов, Н.С., Бараш, И.Г. (2016), *Геология и геофизика*. **57**, № 12. С. 2178—2191.]

Received 16.10.2023

V.M. Kvasnytsya, DrSc (Mineralogy and Crystallography), Prof., Head of Department
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: vmkvas@hotmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-3692-7153>
O.A. Vyshnevskiy, PhD (Mineralogy and Crystallography), Leading Researcher
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: vyshnevskyy@i.ua; Researcher ID: I-9996-2018
Ye. V. Naumenko, Researcher
National Museum of Natural History of the NAS of Ukraine
01030, Kyiv, Ukraine, Bohdan Khmelnytskyi Str., 15
E-mail: kyivmineralogist@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-5323-4706>

LARGE Nb-RUTILE POLYHEDRA FROM CHAMBER PEGMATITES OF VOLYN REGION, UKRAINE

The crystal morphology, chemical composition and mineral inclusions of large Nb-rutile polyhedra from chamber pegmatites of Volyn region were studied. X-ray data for one niobium rutile crystal were also obtained. The sizes of twinned black crystals of the mineral are from 10 to 35 mm. They are interbedded with cleveandite and rare relict microcline. Simple forms of crystals: tetragonal prisms {110} and {100}, dipyramid {111} and sometimes pinacoid {001}. The habit of the crystals is dipyramidal and dipyramidal-prismatic, the shape of the crystals is isometric and short-prismatic. The faces of the prisms are covered with parallel hatching in the vertical belt [001], the faces of the dipyrramids are covered with trigon overgrowths. Crystals are twins according to (101), some of them are irregular growths of twins. The unit cell parameters for the studied niobium rutile crystal are $a = 4.6159 \text{ \AA}$, $c = 2.9715 \text{ \AA}$. The chemical composition of the mineral, the content of the main components, in mass. %: TiO_2 — average 76.16, Nb_2O_5 — up to 20.45 (average 12.77), Ta_2O_5 — up to 4.92 (average 3.49) and FeO — up to 6.61 (average 4.56). Mineral inclusions in Nb-rutile crystals are columbite, ilmenite, cassiterite, Fe-phase, W-phase, and quartz. A comparison of the morphology of Nb-rutile from crystalline rocks of Ukraine was made and the dependence of their shape on their chemical composition was analyzed. The probable temperature of the mineral formation lies within the crystallization parameters of cleveandite — approximately 300-400 °C.

Keywords: Nb-rutile, crystal morphology, chemical composition, mineral inclusions, chamber pegmatites, Volyn region.