

## ПЕТРОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ФОРМУВАННЯ ВИСОКОТИТАНИСТИХ МАГМАТИЧНИХ ПОРІД

С.Г. Кривдік<sup>1</sup>, О.В. Дубина<sup>1,2</sup>, В.О. Гаценко<sup>1</sup>

1 — Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03142, просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна,  
E-mail: kryvdik@ukr.net

2 — Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
Навчально-науковий інститут «Інститут геології»  
03022, вул. Васильківська, 90, Київ, Україна,  
E-mail: dubyna\_a@ukr.net

Розглянуто теоретичні аспекти формування високотитанистих магматичних порід у межах УЩ та зоні його зчленування зі структурою складчастого Донбасу. Виникнення таких порід можуть зумовлюватися як збагаченням титаном первинних глибинних магм, так і наступною їх диференціацією (кристалізаційним фракціонуванням або ліквідацією). Виникнення комплексних Fe-Ti-P родовищ і рудопроявів АРГП та низка особливостей їхньої геологічної будови і мінерального складу, які традиційно розглядалися з позиції кристалізаційної диференціації, більш вдало можуть бути пояснені ліквідаційними процесами. Обидва механізми диференціації не є взаємо-виключними і можуть доповнювати один одного. Кристалізація суттєво ільменітових руд, окрім низької  $fO_2$ , також пов'язана із підвищеними початковими концентраціями  $TiO_2$  у первинних розплавах порівняно до розповсюджених P-Ti-Fe родовищ і рудопроявів АРГП. Комплексні Ti-Fe родовища в розшарованих інтрузіях габроїдів АРГП, в яких переважає титаномагнетит, можуть представляти пізні стадії концентрації Fe та Ti в розплавах. У габро-сієнітових комплексах суттєвий вплив на концентрування титану і рудну мінералізацію, окрім первинної збагаченості вихідного розплаву на Ti та *PT*-умов кристалізації, справляє флюїдонасиченість розплаву, концентрація лугів, фосфору та інших компонентів. Так, в одних випадках підвищена концентрація лугів і низький вміст фосфору у вихідних розплавах габро-сієнітових комплексів (Октябрський, Малотерсянський) перешкоджають нагромадженню Fe і Ti в процесі диференціації. Тоді як у ході диференціації менш лужних і збагачених фосфором основних розплавів (Давидківський масив, Володарське родовище) створюються сприятливіші умови для нагромадження рудної мінералізації. Високотитанисті ефузивні та гіпабісальні дайкові породи ймовірно є похідними сублужних базальтів, які утворювалися в проміжних магматичних камерах у процесі кумуляції вкраплеників піроксену і відділення збагаченого титаном залишкового розплаву.

*Ключові слова:* ільменіт, титаномагнетит, титанові руди, диференціація, розшарована інтрузія, Український щит.

**Вступ.** Первинне накопичення титану найбільш притаманне магматичним породам (вірніше первинним магматичним розплавам, із яких вони кристалізувалися), тоді як в ендегенних породах іншого генезису — метаморфічних та метасоматичних, титан у значній кількості може тільки успадковуватися із магматичних (з високим вмістом  $TiO_2$ ) та параметаморфічних порід, які теоре-

тично можуть утворитися за рахунок алювіальних палеовідкладів (розсипищ) із відповідним вмістом ільменіту та / або рутилу. Проте наявність у природі високотитанистих метаморфічних порід типу кварцитів або сланців (похідних від згаданих палеоалювіальних відкладів) є проблематичною або ж вкрай обмеженою. І це не зрозуміло, якщо зважати на те, що, з одного боку, у фанерозої і в докембрії доволі широко розповсюджені магматичні породи з високим або підвищеним вмістом

© Кривдік С.Г., Дубина О.В., Гаценко В.О., 2019

титану (які могли б бути джерелом титаноносних палеорозсипищ), а з другого, — в названі палео-епохи формувалися суттєво кварцові породи (які часто приймають за метаморфізовані суттєво кварцові піски або гравеліти та конгломерати).

У статті розглянуто петрогенетичні аспекти формування тільки високотитанистих магматичних порід — плутонічних, гіпабісальних і вулканічних (ефузивних) — які відомі в межах Українського щита (УЩ) та зоні його зчленування зі структурою складчастого Донбасу. Подібні породи відомі і в межах Дніпровсько-Донецької западини, проте серед них рідко трапляються високотитанисті різновиди (вулканічні, субвулканічні), які не утворюють значних за розміром масивів або потужних покровів. Зрештою вони слабше вивчені в мінералогічному та геохімічному аспектах і в подальшому ми їх детально не розглядаємо.

Високотитанистими будемо вважати такі магматичні породи, в яких вміст  $TiO_2$  перевищує 5 %, оскільки в найпоширеніших базальтах (океанічні толеїти, континентальні трапові) вміст  $TiO_2$  загалом не перевищує 2 %. Головними мінералами-концентраторами титану в магматичних породах звичайно є рудні мінерали (ільменіт, титаномagnetит, рідше перовськіт та ін.) та силікати (сфен). Силікатні мінерали (титанавгіт,  $Ti$ -вмісні амфіболи,  $Mg-Fe$ -слюди) з підвищеним вмістом титану мають підпорядковане значення. Рутит, як мінерал із найвищим вмістом титану, в типових магматичних породах трапляється лише як акцесорний мінерал (часто вторинний), тоді як в деяких еклогітах, які вважаються метаморфічними породами, рутит є головним мінералом титану і за подальшого вивітрювання може концентруватися у розсипищах.

**Мета роботи** — узагальнення даних щодо особливостей мінерального і хімічного складу високотитанистих магматичних порід у межах Українського щита та з'ясування геологічних процесів, які сприяють появі таких порід, і можливих петрогенетичних механізмів концентрування титану в них.

**Методи досліджень** — порівняльний аналіз хімізму магматичних порід із різним вмістом титану з акцентом на їхні високотитанисті різновиди та узгодження цих спостережень із відомими експериментальними роботами щодо умов концентрування титану в магматичних розплавах.

**Поширення високотитанистих магматичних порід в УЩ.** Згідно із геохронологічними дослідженнями, в Україні можна виділити три епохи магматизму, які супроводжувалися формуванням

високотитанистих порід: дві з них у палеопротерозої (2,07—2,09 і 1,75—1,8 млрд рр.) і одна в девоні. Можливе існування і давніших титаноносних порід типу метабазитів Чимерпільської структури (Голованівська шовна зона) [3].

У межах УЩ більшість високотитанистих магматичних порід генетично пов'язані із великими — анортозит-рапаківігранітними плутонами (АРГП), дослідженню яких присвячено досить багато літератури. Проте навіть у межах цих, подібних за часом утворення, асоціацією порід та механізмом виникнення магматичних структур існують відмінності у поширенні високотитанистих порід, їхньому мінеральному та хімічному складі. Так, у межах габро-анортозитових масивів Коростенського плутону відома низка комплексних  $Fe-Ti-P$  родовищ та рудопроявів. У той же час, у межах Корсунь-Новомиргородського плутону виявлено лише одне корінне родовище (суттєво ільменітове) і низка рудопроявів.

Не вдаючись у детальний аналіз, зупинимось лише на ключових відмінностях особливостей рудної мінералізації родовищ і рудопроявів цих плутонів. У Коростенському плутоні більшість відомих родовищ і рудопроявів титану пов'язані із олівіновими габроїдами і троктолітами, рудна мінералізація яких представлена ільменітом та титаномagnetитом, меншою мірою апатитом. Лише в Кропивнянському рудопрояві титан концентрується переважно в титаномagnetиті. На цьому тлі суттєво вирізняється рудопрояр Пенізевиці, в якому, як і Носачівському родовищі Корсунь-Новомиргородського плутону, рудна мінералізація приурочена до норитів та габроноритів і представлена виключно ільменітом із незначним вмістом апатиту. За часом і механізмом виникнення, асоціацією і мінеральним складом порід комплексних  $Fe-Ti-P$  родовищ Коростенського плутону, подібним є і Південно-Кальчицький масив із Володарським  $Fe-Ti-P$  родовищем, а також габро-троктолітами (казанскітами) з ільменітом і титаномagnetитом [13, 24, 25]. Цей масив формувався в тому ж часовому інтервалі, що і АРГП, деякі дослідники розглядають його як їхній сієнітовий аналог [16].

Як показує світова практика, магматогенні родовища титану також часто генетично пов'язані із диференційованими масивами, для яких вихідними (первинними) були сублужні базальтоїдні магми або магми лужно-ультраосновного складу (меланефелініти, лужні пікрити, мелілітити). У межах УЩ прикладами таких високотитанистих

інтрузій є габро-сієнітові масиви протерозойського (Октябрський, Малотерсянський, Давидківський) та девонського (Покрово-Кириївський, Хомутовський) віку [11]. У згаданих масивах титан концентрується головним чином у основних породах сублужного ряду, що за мінеральним складом відповідають олівіновим або олівінвмісним габро,

в яких титаномagnetит переважає над ільменітом. Коливання вмісту  $TiO_2$  подібні до спостережених у породах АРГП. Проте від останніх вони суттєво відрізняються пониженою або низькою концентрацією фосфору (таблиця). Разом із тим, деякі платформні лужно-ультраосновні комплекси не проявляють потенційної рудоносності відносно

### Високотитанисті магматичні породи України

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	23,88	22,04	33,82	28,64	28,52	38,86	33,85	36,40	40,72	41,02	42,18	39,82
TiO <sub>2</sub>	24,77	26,08	16,71	21,05	21,80	9,05	10,02	9,24	8,44	8,40	8,97	6,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,96	9,62	7,87	5,56	4,49	3,58	2,52	6,60	8,10	8,69	8,42	5,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,92	3,24	0,75	2,43	7,35	6,56	11,12	10,66	8,66	7,55	9,26	9,60
FeO	29,02	28,78	23,24	26,03	21,16	12,97	13,68	8,86	7,36	8,16	7,26	9,07
MnO	0,32	0,33	0,24	0,25	0,28	0,09	0,19	0,24	0,17	0,23	0,33	0,26
MgO	5,58	3,28	7,21	7,78	4,11	11,72	10,50	8,83	6,73	7,32	7,02	10,11
CaO	4,84	3,60	3,50	3,24	7,17	14,23	14,27	14,19	13,24	13,44	12,58	14,19
Na <sub>2</sub> O	1,20	1,30	1,89	1,48	2,00	0,74	0,64	0,72	1,60	1,10	1,30	0,64
K <sub>2</sub> O	0,58	0,75	1,22	1,05	1,02	0,39	0,40	0,18	1,80	2,41	1,93	0,72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,68	0,64	0,23	0,77	0,66	0,21	0,90	0,29	0,26	0,38	—	0,92
S <sub>заг.</sub>	0,11	0,08	0,21	0,20	0,05	—	0,16	—	1,78	—	0,01	—
H <sub>2</sub> O	0,08	0,05	—	—	0,14	—	0,18	0,30	0,40	0,24	0,30	0,20
В. п. п.	0,49	0,32	2,99	1,08	0,80	1,28	1,02	2,69	1,12	0,62	0,72	1,74
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	0,35	0,35	—	—	—	0,10
Σ	99,43	100,11	100,27	101,43	101,73	99,68	99,80	99,55	100,53	99,71	100,39	99,78
Fe / (Fe + Mg)	0,76	0,84	0,65	0,67	0,79	0,47	0,56	0,54	0,56	0,53	0,55	0,50
Компонент	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO <sub>2</sub>	41,72	34,16	24,61	24,00	25,20	14,14	24,34	41,85	41,47	33,30	35,23	37,26
TiO <sub>2</sub>	5,70	10,60	10,60	13,60	10,28	36,15	25,51	5,18	5,93	9,90	6,70	8,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,56	12,15	7,90	1,90	5,30	3,87	8,57	9,61	3,97	4,12	7,68	5,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,56	6,60	6,65	3,30	4,20	4,22	4,72	7,00	21,09	10,80	6,51	8,89
FeO	9,12	17,13	23,47	29,10	22,20	32,55	28,08	7,09	—	11,78	11,03	10,75
MnO	0,21	0,21	0,23	0,48	0,42	0,38	0,24	0,10	0,30	0,20	0,17	0,22
MgO	10,47	6,65	4,72	9,60	7,50	5,07	3,47	11,42	14,38	11,80	14,11	11,44
CaO	14,21	5,48	10,79	9,70	14,20	1,51	2,84	10,84	10,00	13,49	13,58	13,26
Na <sub>2</sub> O	0,85	2,02	1,20	0,70	1,40	0,44	0,68	1,72	1,09	0,88	1,00	1,15
K <sub>2</sub> O	0,35	1,20	0,50	0,70	0,48	0,35	0,35	0,69	1,00	0,32	0,50	0,68
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,89	0,46	5,88	4,87	7,30	0,40	0,30	—	0,75	0,11	0,22	0,24
S <sub>заг.</sub>	0,03	0,14	0,55	0,13	0,25	0,31	0,01	—	—	0,18	0,52	0,34
H <sub>2</sub> O	0,04	0,08	0,06	0,20	—	—	0,25	—	—	0,53	0,61	0,06
В. п. п.	2,05	2,37	2,13	1,10	1,20	—	—	4,41	2,62	2,46	—	1,56
CO <sub>2</sub>	0,25	0,36	0,38	—	—	—	1,32	—	—	—	0,71	0,63
Σ	100,47	99,61	99,67	99,38	99,93	99,39	100,68	99,91	102,60	99,87	100,12	100,34
Fe / (Fe + Mg)	0,46	0,66	0,78	0,65	0,66	0,80	0,84	0,40	0,43	0,51	0,40	0,48

**Примітка:** прочерк — не визначено; 1, 2 — рудні норити Носачівського родовища; 3—5 — рудні норити Пенізевицького рудопроая; 6—8 — рудні піроксеніти Покрово-Кириївського масиву [1]; 9—11 — ефузивні аналоги ПШ піроксенітів, зона зчленування ДДЗ і УЩ (б. Комишуваха) [19]; 12, 13 — дайкові лужні метаультрабазити Приазов'я [5]; 14, 15 — збагачений ільменітом троктоліт нижньої частини і апатит-ільменіт-олівіновий кумулат на границі апатитового габро-діабазу, відповідно, Давидківський масив [16]; 16—18 — рудні габроїди, Стремігородське родовище [22]; 19 — рудне габро, Граби-Меленівський рудопроая; 20, 21 — пікритобазальти, зона зчленування ДДЗ і УЩ (ан. 20 за [1], ан. 21 [18]); 22—24 — рудні піроксеніти, Хомутовська інтрузія [11].

титану (та / або фосфору), як, наприклад, невеликі інтрузії примітивних олівінових мельтейгіт-якупірангітів північно-західної частини УЩ (Городницька, Глумчанська, Болярківська, Губківська невеликі гіпабісальні інтрузії) [17].

Високотитанисті (до 9–12 %  $TiO_2$ ) лужні породи (з егірін-діопсидом) вивчені тільки в Чернігівському карбонатитовому масиві та в його околицях, у лужних піроксенітах якого середній вміст  $TiO_2$  становить 5,6 % (у деяких пробах до 9 %), а в піроксенових горнблендитах Кунсугура (на продовженні масиву) досягає 12,5 % [10]. Високий вміст титану (до 6,6 %  $TiO_2$ ) характерний і для горнблендитів, які утворюють пояс дайок, що відслонюються або розкриті кар'єрами на віддаль більше 35 км з шириною 10 км від с. Олексіївка до Сорокинської зони (с. Осипенко, Запорізької обл.). За петро- та геохімічними особливостями ці горнблендити подібні до піроксенітів Чернігівського масиву (особливо його Бегім-Чокрацької ділянки).

Крім згаданих вище сублужних континентальних базальтів коротко охарактеризуємо інші типи вулканічних та плутонічних порід із підвищеним або високим вмістом титану, хімічний склад яких наведено в таблиці. Якщо в плутонічних породах високий вміст титану (часто разом із фосфором) можна пояснити процесами кристалізаційної диференціації (з кумуляцією ільменіту, титаномagnetиту, а також апатиту), то дуже високий вміст титану (8–9 %  $TiO_2$ ) в слабо диференційованих вулканічних та гіпабісальних дайкових породах ймовірно зумовлено їхньою первинною збагаченістю ще на етапі зародження, хоча не виключено часткове накопичення титану в проміжних магматичних камерах (про що йдеться нижче). Такі вулканічні та гіпабісальні високотитанисті породи в Україні представлені (таблиця) согендалітами (ефузивні аналоги рудних піроксенітів) у зоні зчленування УЩ зі структурою складчастого Донбасу [19], а також дайковим аналогом рудного піроксеніту (авгітит) [4, 16] в гранітному кар'єрі с. Андріївка (Волноваський р-н Донецької обл.). Подібні дайкові породи (з 6–7 %  $TiO_2$ ) відомі також і в Приазов'ї та центральній частині УЩ, короткий огляд яких зроблено в попередніх публікаціях [12, 21]. Породи мають чітко виражену порфірову структуру з вкраплениками титанавгіту (крупніші з них зональні) і титаномagnetиту. За хімічним складом ці породи подібні або аналогічні рудним піроксенітам Покрово-Київського масиву, від яких дайкові високотитанисті породи відрізняються як порфіровою структурою, так і більш

титанистим складом вкраплеників піроксену (до 2 і 5 %  $TiO_2$  відповідно). Рудна мінералізація таких порід представлена переважно магнетитом, титаномagnetитом або ульвошпінеллю (с. Андріївка).

Високим вмістом титану (4,5–8,10 %  $TiO_2$ ) характеризуються і кімберліти Леляківської ділянки (Кіровоградський район) та лампрофіри Приазов'я. Серед зарубіжних кімберлітів з високим вмістом титану (до 7%  $TiO_2$ ) слід згадати однойменні породи трубки Маджгаван (їх рекомендували називати маджгаванітами [23]. Таким же або близьким до цього високим вмістом титану характеризуються деякі алмазонасні лампроїти Австралії [6] та деяких інших регіонів світу [72].

**Параметри вихідних розплавів, що впливають на концентрування титану в магматичних породах. Геодинамічні обстановки зародження магматичних розплавів.** Петрологічні та геохімічні дослідження останніх десятиріч дають змогу переконливо стверджувати, що однотипні (і однойменні) магматичні породи, які формуються в різних геодинамічних умовах, суттєво розрізняються за деякими петрохімічними та геохімічними особливостями. Так, наприклад, базальти рифтогенних зон докембрійських платформ різко відрізняються за вмістом  $Ti$  та  $Nb$  від базальтів областей стиснення земної кори (острівні дуги та окраїни континентів у зонах субдукції). Якщо в рифтогенних обстановках континентів вивергаються сублужні (їх часто називають лужними) базальти (базальтоїди) з високим вмістом  $Ti$  (до 5 % і більше  $TiO_2$ ), то в тектонічних умовах другого типу однойменні породи характеризуються деплетацією на  $Ti$  та  $Nb$ .

Вважається, що в субдукційних обстановках, де процесам плавлення піддаються переважно еклогіти, зароджуються магматичні розплави, збіднені на титан. Рутил, який є головним мінералом титану в еклогітах, є тугоплавким і залишається в реститі, в результаті чого базальтовий розплав, що генерується за таких умов, характеризується низьким вмістом титану. В рифтогенних обстановках плавленню підлягають переважно породи перидотитового складу з акцесорним і більш легкоплавким ільменітом, титан із якого екстрагується базальтовими розплавами [45, 77]. Залежність вмісту титану в основних та ультраосновних магмах від глибини та температури їх генерації частково підтверджується деякими експериментами [58], згідно з якими вміст  $TiO_2$  збільшується із підвищенням температури і тиску.

Звичайно, розплави, отримані в експериментальних умовах, відмінні від природних магм,

позаяк у них не враховано наявність  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  тощо. Проте вони частково підтверджують відому збагаченість титаном таких глибинних порід як сублужні базальти, меймечити, мелітити, кімберліти та лампроїти (вміст  $TiO_2$  не рідко перевищує 5 %). Крім того, навіть однопородні лужні породи (наприклад, комендити, гродудити, лейцитові лампроїти) складчастих (орогенних) областей відрізняються від однойменних порід рифтогенних континентальних обстановок значно нижчим вмістом несумісних рідкісних елементів (Nb, Zr, REE) [9, 72], а андезити, які звичайно є низькотитанистими, формуються тільки в областях стиснення земної кори. Тому утворення коротко розглянутих вище магматичних рудоносних порід із високим і промисловим вмістом титану та переважання в них технологічно придатних для подальшого збагачення мінералів (ільменіту, частково сфену) зумовлено іншими петрогенетичними механізмами, крім первинного збагачення титаном глибинних магм. Звичайно, високотитанисті базальти в процесі їх диференціації (в розшарованих інтрузіях) більш здатні сформувати багаті титаном (до рудних концентрацій) породи, ніж низькотитанисті магми, проте таке припущення не завжди є однозначним. Так, наприклад, у великих за площею АРГП (Коростенський і Корсунь-Новомиргородський) наявні пізні інтрузії габроїдів, з якими пов'язані багаті на титан (ільменіт, титаномagnetит) та / або фосфор руди. Вміст титану в розплавах, які вважаються вихідними для таких плутонів, є помірним (2,2–2,8 %  $TiO_2$ ) [2]. Хоча за оцінками [59, 81] первинні магми анортозитових комплексів є більш багатими на титан (понад 4 %  $TiO_2$ ).

*Вплив лужності на появу високотитанистих магматичних порід.* Високотитанисті магматичні породи можуть мати різний рівень лужності — від нормальних і сублужних до лужних. Згідно з результатами [83], збагачення залізом під час диференціації толеїтового розплаву тісно пов'язано із концентрацією лугів. Виявлено, що збагачення залізом (вище 22 мас. %  $FeO_{tot}$ ) і, вірогідно, це опосередковано стосується і титану, спостерігається тільки в бідних на луги розплавах. Типовим прикладом такого тренду еволюції є Скергаардський масив. На завершальних етапах формування гігантської розшарованої інтрузії Бушвельд, що, як вважається, також формувалася із первинного толеїтового розплаву, утворюються апатит-ільменітові руди, які розглядають як ліквідаційні утворення [48]. Крім того, луги мають значний

вплив на стабільність магнетиту і загальну тенденцію еволюції розплаву в алюмосилікатних системах [51, 73]. Цим, власне, і пояснюється, чому залізісті (фенерівський тренд) розплави характеризуються не лише низьким вмістом кремнезему, а й низьким вмістом лугів та високим співвідношенням  $Ca/Al$ .

Серед порід нормального ряду найвідоміші високотитанисті (до 30 %  $TiO_2$  і більше) габронорити та норити, в яких головним фемічним мінералом є ромбічний піроксен, а основним концентратором титану — ільменіт, за підпорядкованої ролі або повної відсутності первинного магнетиту. В Україні такими є габронорити Носачівського родовища (Корсунь-Новомиргородський плутон) та Пенізевицького рудопрояву (Коростенський плутон), а серед зарубіжних аналогів — габронорити і норити родовища Телнес в Норвегії (таблиця) [41, 76], які містять високоякісні ільменітові руди з низькою кількістю апатиту. Через високий вміст ільменіту (до 30–60 %) в цих породах вміст  $SiO_2$  (18–40 %) знижується до рівня «ультрабазитів», проте зі значною кількістю плагіоклазу (до 30–40 %), їх теж слід розглядати як габроїди (рудні, меланократові).

Поширенішими в межах АРГП УЩ є сублужні габроїди — троктоліти, олівінові габро, — в яких дещо нижчий вміст титану (до 10–13 %  $TiO_2$ ), але більше фосфору (до 7 %  $P_2O_5$ ). Саме з такими породами пов'язана більшість родовищ і рудопроявів Коростенського плутону. Головними мінералами титану є ільменіт і титаномagnetит, відносна кількість яких може змінюватися в широких межах (частіше другий переважає над першим, рідше зворотні відношення). Сублужний характер таких габроїдів проявляється в наявності титанистого висококальцієвого клінопіроксену (титанавгіт) за відсутності первинного ортопіроксену, інколи в підвищеній кількості калішпату (Давидківський масив) [20, 21]. Цікаво, що таких порід поки що не виявлено в Корсунь-Новомиргородському плутоні (де знаходиться Носачівське ільменітове родовище), який вважається більш еродованим порівняно з Коростенським. Скадається враження, що титаноносні габро-троктолітові і норитові інтрузії розмежовані, хоча в Пенізевицькому кар'єрі спостерігається два типи цих порід, розташованих поруч [15, 21].

Титаноносні габро-піроксенітові інтрузії сублужного ряду наявні і в Покрово-Київському масиві, де виділяються рудні піроксеніти (до 10 %  $TiO_2$ ), в яких наявний тільки один піроксен (титан-

авгіт), проте він більш магнезійний, ніж у подібних або однойменних породах АРГП. Нерідко в піроксенітах Покрово-Кириївського масиву спостерігається і керсутит, який не згадувався в основних породах АРГП. Це може свідчити про вищу лужність вихідного розплаву вже на ранніх стадіях формування Покрово-Кириївського масиву. Кінцевими дифенціатами цього масиву є фельшпатоїдні сієніти.

Високий вміст титану (до 6–7 %  $TiO_2$ ) спостерігається і в дайкових породах сублужного ряду Приазов'я та Центральної частини УЩ, де виявлено ефузивні та гіпабісальні породи (дайки) з дуже високим вмістом титану (до 9 %  $TiO_2$ ) (б. Комишуваха, гранітний кар'єр в с. Андріївка), що значно вище, ніж у типових сублужних базальтах (частіше нижче 5 %  $TiO_2$ ).

**Флюїдонасиченість.** Найбільший вплив води на фазову рівновагу в базальтових розплавах полягає у перешкоджанні ранній кристалізації плагіоклазу, у порівнянні з олівіном і клінопіроксеном (боуєнівський тренд), що буде сприяти ранній появі Fe-Ti-оксидів [74, 29, 31]. Таким чином висока активність водного флюїду запобігатиме значному збагаченню Fe і Ti під час диференціації та не сприятиме розвитку ліквацийних процесів. Враховуючи дані щодо мінерального складу (відсутність первинного амфіболу і незначна кількість біотиту), титанових родовищ АРГП УЩ та Південно-Кальчицького масиву, є ймовірним, що всі вони кристалізувалися в досить «сухих» умовах, тоді як в ультраосновних і основних породах габро-сієнітових комплексів вихідні розплави були більш флюїдонасичені, про що свідчить більший розвиток амфіболу і біотиту. Крім того, безводні умови фракціонування за низького тиску і в умовах низької фугітивності кисню можуть сприяти розвитку ліквацийного розділення під час диференціації первинних розплавів рудоносних порід АРГП.

**Фугітивність кисню.** Відомо, що вплив  $fO_2$  на склад силікатних мінералів та розподіл елементів між співіснуючими парами розплаву (в ліквацийних системах), також порівняно невеликий. Проте, фугітивність кисню суттєво впливає на склад мінералів гематит-ільменітової та магнетит-ульвошпінелевої серій. Вміст магнетиту в серії магнетит-ульвошпінель та вміст гематиту в серії ільменіт-гематит збільшуються зі зростанням фугітивності кисню [32, 54, 69]. Експериментальні дослідження стійкості оксидів Fe-Ti [75, 79] показали, що в базальтових системах за високої  $fO_2$  твердий розчин магнетит-ульвошпінель передую

є появі твердого розчину ільменіт-гематит, тоді як цей порядок змінюється на протилежний за низької  $fO_2$ . Насичення магнетиту вище  $FMO$  буферу призводить до різкого збагачення розплаву на  $SiO_2$  і збіднення на  $FeO_{tot}$ . Однак ільменіт є першим ліквідусним Fe-Ti-мінералом в масиві Грейдер і залишається модально розповсюдженішим мінералом порівняно з магнетитом. Тому, згідно з [79],  $fO_2$  впливає лише на поле стійкості магнетиту, тоді як кристалізація ільменіту контролюється насамперед вмістом  $TiO_2$  у розплаві.

**Можливі петрогенетичні моделі концентрування титану в магматичних породах.** Концентрування (накопичення) титану в магматичних розплавах відбувається як на етапі зародження магматичних розплавів, так і в процесі подальшої диференціації. В петрологічній літературі обговорюються різні моделі, ґрунтовані як на висновках польових спостережень, так і в результатах експериментального дослідження можливих шляхів генерації і подальшої кристалізації первинних магматичних розплавів різного хімічного складу і за різних  $PT$ -умов.

До найвірогідніших петрологічних процесів диференціації таких розплавів, що призводять до концентрування титану, належать: 1) кристалізаційна диференціація, в результаті якої відбувається гравітаційна акумуляція титаномангнетиту та ільменіту [28]; 2) ліквация первинної Fe-Ti-збагаченої базальтової магми на Fe-Ti-(P)-багатий і суттєво силікатний розплав в процесі кристалізації [35, 52, 85, 89]. Для габро-сієнітових інтрузій висловлюються й альтернативні думки щодо формування багатих на Fe і Ti розплавів [27]. Згідно з останнім, їх виникнення пояснюється існуванням окремого низькотемпературного високозалізного розплаву, виникнення якого пов'язано не із ліквациєю, а зі значним підвищенням вмісту Fe і Ti у залишкових порціях під час розкристалізації базальтового розплаву.

Звичайно, більшість петрологічних, геохімічних (включаючи ізотопну геохімію) та експериментальних досліджень континентальних і океанічних базальтів [39, 55, 78] вказують на те, що кристалізаційна диференціація є переважним процесом їхньої еволюції після переходу межі кора-мантія. Тому, зважаючи на досить детальний виклад загальних принципів у літературі і обмежений об'єм даної статті, ми не будемо детально зупинятися на висвітленні загальновідомих принципів такого способу диференціації.

Детальніше зупинимося на другому способі диференціації, який останнім часом набув в гео-

логічній літературі все більшої популярності. Можливість виникнення ліквацийного розшарування як у природних лавах феробазальтового-феродацитового складу, так і за результатами лабораторних експериментальних досліджень, підтверджує наявність стабільної області співіснування Si- і Fe-багатих розплавів [40, 56, 62, 63, 66, 67]. Ліквацийне розшарування між феробазальтовими та ріолітовими розплавами розглядається як потенційно важливий механізм диференціації магми багатьма дослідниками [60, 84, 85]. Ранніми експериментальними роботами [66, 67, 86] вже було показано, що залізо розширює поле ліквачії, тому наявність Fe-збагачених розплавів є ключовим параметром у питанні розвитку ліквацийних процесів у силікатних розплавах [40, 56, 57, 61, 64]. Крім того, експерименти [35] показали, що ліквацийне розділення може виникати також і в збагачених на  $\text{SiO}_2$  та бідних  $\text{FeO}_{tot}$  силікатних розплавах. Інші компоненти експериментальних систем, такі як  $\text{TiO}_2$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$ , розширюють поле ліквачії, виявлене [66], до лейцитового апексу, або зменшують температуру ліквідусу розплаву, сприяючи ліквацийному розділенню розплавів [30, 35, 46, 61, 87]. Накопичення  $\text{CaO}$  і  $\text{MgO}$  в процесі диференціації, навпаки, збільшуватиме температуру ліквідусу і стабілізуватиме поле одного розплаву, зменшуючи поле співіснування двох розплавів [30]. Розширення поля співіснування двох розплавів у бік більш лужних і глиноземистих порід було показано і на прикладі реальних порід [43, 44].

Останніми роками ознаки ліквацийного розшарування між силікатними і залізистими розплавами виявлено у залізистих габроїдах таких відомих розшарованих інтрузій, як Скергаард [49,

53], що також узгоджується із результатами більш ранніх робіт [56], Септ Ілес [37, 60], Делуз [65], Бушвелд [82], які тривалий час вважалися класичними прикладами кристалізаційної диференціації. Детальні геохімічні дослідження порід цих інтрузій та розплавних включень указують на те, що в масштабах великих інтрузивних камер ліквацийно розділені розплави різного складу можуть піддаватися подальшій кристалізації (сегрегації кристалів) з утворенням згаданих вище розшарованих інтрузій [60]. При цьому масштабна розкристалізація лікватів різного складу призводить до кристалізації двох типів залізистих габроїдів: лейкогабро, що кристалізується із розплаву, багатого на кремнезем, і меланогабро — із розплаву, збагаченого на залізо [37, 82]. Принаймні такий шлях еволюції та кристалізації вихідних розплавів може задовільно пояснювати геологічну будову хоча б детально вивчених Федорівського і Стремгородського родовищ, де більша частина рудної мінералізації приурочена до середніх або центральних частин інтрузій, представлених мелано- і мезократовими габроїдами. Тоді як безрудні олівінові лейкогабро складають нижні частини магматичних камер, що у випадку кристалізаційної диференціації вимагає кристалізації із суттєво пересичених залізом розплавів. Висока концентрація Fe і Ti, а також підвищена P, у породах цих масивів утворює повну серію порід, що перетинають експериментально визначену межу існування одного або двох розплавів (рис. 1, a). Вважають, що ці олівінові лейкогабро та ендоконтакткові габроїди близькі за складом до вихідних розплавів [27], з яких формувалися названі розшаровані титаносні інтрузії. Наприклад, у Давидківському

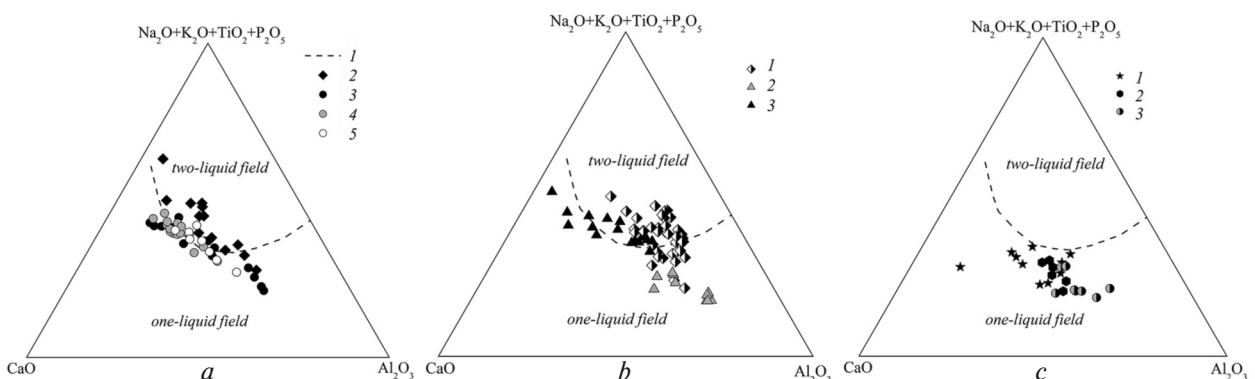


Рис. 1. Розподіл точок високотитанистих порід із різних магматичних комплексів УЩ між полями існування одного (*one liquid*) і двох (*two liquid*) розплавів на діаграмі  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ , за експериментальними даними [35]. Умовні позначення: a — 1 — межа, що розділяє поля одного і двох співіснуючих розплавів, за [35], породи Стремгородського (2) і Федорівського (3 — верхня, 4 — центральна і 5 — нижня розшаровані серії, за [42]) масивів; b — 1 — основні породи Давидківського масиву, 2, 3 — основні і рудні основні породи Південно-Кальчицького масиву, відповідно; c — основні породи Покрово-Київського (1), Октябрьського (2) і Малотерсянського габро-сієнітових масивів

масиві ендоконтактів олівін-піроксенові габроїди мають дрібнозернисту структуру, що пояснюється їхньою швидкою кристалізацією і, відповідно, близькістю до вихідного (для масиву) недиференційованого розплаву. Тому, розглядаючи геологічну будову цих родовищ лише із позиції кристалізаційної диференціації, можна зіткнутись із низкою суперечностей, які краще можна було б пояснити ліквідаційними процесами або паралельним розвитком кристалізаційної і ліквідаційної диференціації (рис. 1, b). Так, якщо згадати відомі родовища Телнес, Грейдер, Лак Тіо [34, 36, 38], плагіоклаз та ільменіт є першими ліквідуваними фазами, тоді як олівін, кліно- і ортопіроксен, магнетит і апатит з'являються у більш диференційованих породах. Якщо врахувати парадокс щільності плагіоклазового розплаву (*plagioclase-magma density paradox*) [33, 70], аккумуляція (флотація) плагіоклазу з формуванням шарів лейкократових габро повинна відбуватися у верхній частині магматичної камери, а осідання рудної мінералізації — формувати рудні породи в нижній її частині. Крім того, за умов кристалізації вихідного розплаву за низького тиску, першими ліквідуваними фазами є олівін або плагіоклаз, що сприятиме збагаченню заліза, а також швидкому зростанню вмісту  $TiO_2$  до початку кристалізації ільменіту [47]. Оскільки збагачення Fe і Ti призводить до розвитку ліквідаційних явищ, то кристалізація первинного базальтового розплаву за низького тиску має посилювати цей процес. Рання кристалізація плагіоклазу також повинна збіднювати залишковий розплав на алюміній, при цьому поле незмішуваності співіснуючих розплавів також буде розширюватися [88].

Звичайно, на розвиток ліквідаційних процесів під час кристалізації первинних розплавів основного складу суттєво впливають і *PT*-параметри кристалізації та наявність інших, окрім Ti і Fe, компонентів, як, наприклад, P. Детальні дослідження ролі фосфору під час кристалізації базальтових розплавів указують на його важливий вплив на фазову рівновагу і на розвиток ліквідаційних процесів [80]. Фосфор у магматичних системах поводить як несумісний елемент і під час диференціації великого об'єму базальтових розплавів його вміст може досягати 2—3 мас. %  $P_2O_5$  до насичення апатитом. Експериментальні дослідження [40, 56, 68] і спостереження природних порід і розплавних включень [63, 71] показали, що в ліквідаційних розплавах P концентрується переважно в залізистих розплавах. Крім того, фосфор сприяє збага-

ченню Fe під час диференціації, оскільки він де-стабілізує магнетит і збільшує модальне співвідношення плагіоклаз / піроксен, а також понижує температуру ліквідусу, розширюючи ліквідаційну область [30, 68, 86, 87]. Таким чином, основна роль  $P_2O_5$  полягає в тому, що створюються умови для появи силікатних розплавів із набагато вищим вмістом Fe, ніж це можливо для розплавів з низьким вмістом  $P_2O_5$ , що дозволяє досягати вищої концентрації Fe і Ti у розплавах. Можливо, що низька концентрація  $P_2O_5$  у вихідних розплавах та підвищена лужність перешкоджають концентруванню Ti і Fe в габроїдах габро-сієнітових комплексів до таких високих концентрацій, як це відбувається у менш лужних і більш збагачених фосфором породах АРГП та Південно-Кальчицького масиву та габро-сієнітовому Давидківському масиві (рис. 1, c), де досягаються умови розвитку ліквідаційного розшарування розплаву.

**Обговорення результатів.** Якщо узагальнити авторські та опубліковані результати досліджень, можна дійти таких висновків щодо мінералогії титану в різних типах порід із високим вмістом титану:

1. Відносний вміст титаномагнетиту щодо ільменіту загалом збільшується (до повної відсутності ільменіту) зі збільшенням  $fO_2$  та зменшенням рівня магматичної камери, розкритої глибиною ерозійного зрізу: в ефузивних та гіпабісальних дайкових породах суттєво переважає титаномагнетит, тоді як у більш абісальних умовах можуть утворюватися багаті на ільменіт і без первинного магнетиту руди (Носачівське родовище та Пенізевицький рудопрояв). Кристалізація суттєво ільменітових руд цих масивів, окрім низької фугітивності кисню, також пов'язана із вищими початковими концентраціями титану у первинних розплавах, порівняно з поширенішими P-Ti-Fe родовищами і рудопроявами АРГП. Висока концентрація  $TiO_2$  в розплавах за низької фугітивності кисню сприяє ранній кристалізації ільменіту і нагромадженню переважно ільменітових (без титаномагнетиту і магнетиту та з низьким вмістом гематитового міналу) руд, на відміну від гемоільменітових у відоміших родовищах Лак-Тіо та Телнес. Комплексні Ti-Fe родовища в шаруватих інтрузіях із АРГП, в яких переважає титаномагнетит, можуть представляти пізні стадії концентрації заліза та титану в розплавах з екстенсивною кристалізацією силікатів. Проте окисненість заліза (з утворенням магнетиту та високим вмістом гематитового міналу в ільменіті) залежить також від лужності базальтових розплавів, із яких кристалізува-



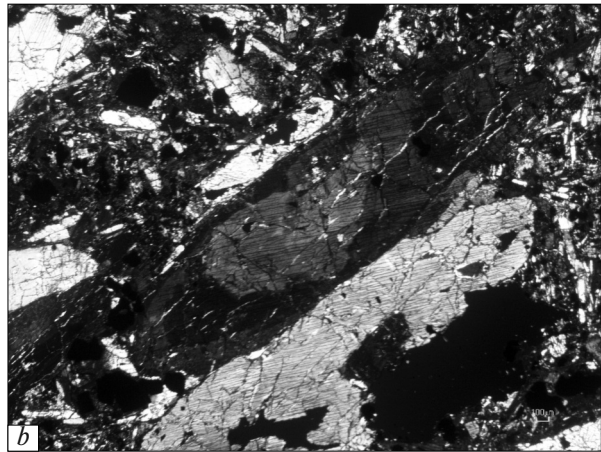
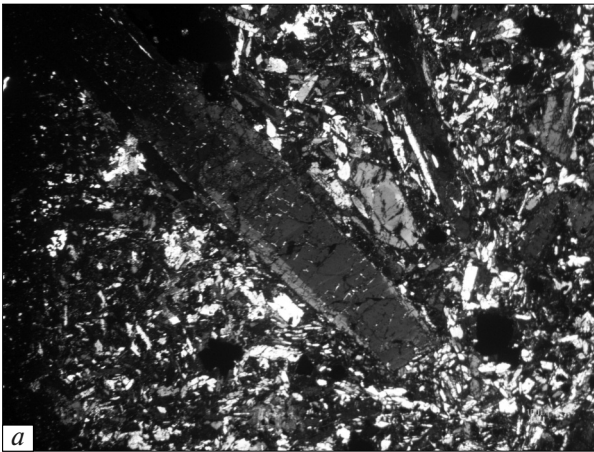


Рис. 2. Авгіти Андріївського кар'єру (ніколі схрещені): *a* — порфірова структура; *b* — кумуляція вкраплеників титанавгіту

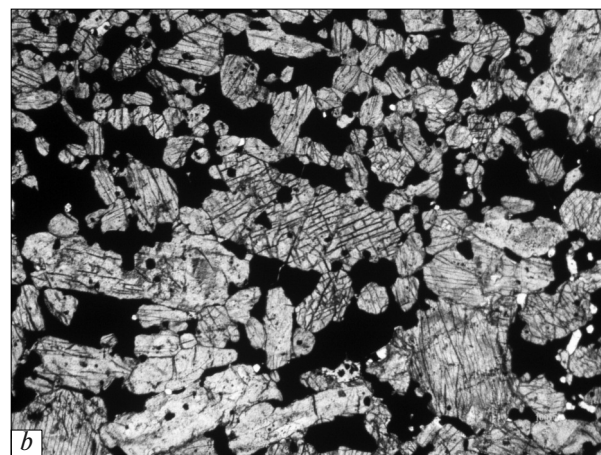
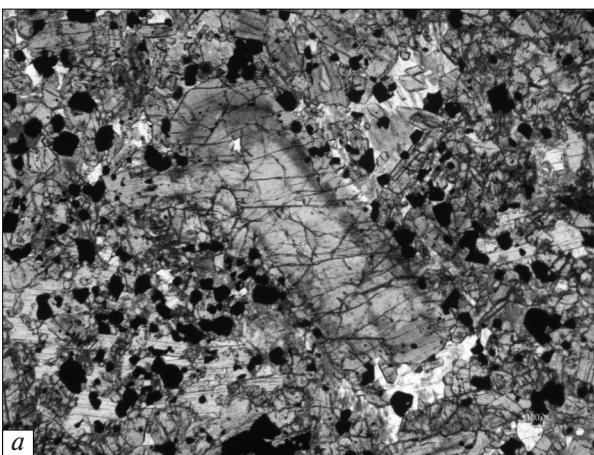


Рис. 3. Піроксеніти Покрово-Київського масиву (в одному ніколі): *a* — вкрапленик зонального титанавгіту в рудному піроксеніті; *b* — основна маси з ділянками сидеронітової структури

лися титаноносні габроїди. Так, у коротко розглянутих вище сублужних та лужних різновидах габроїдах і піроксенітах наявна асоціація ільменіту та магнетиту. Відносна кількість цих мінералів зумовлюється, крім вказаних геологічних та петрологічних факторів, передусім фугітивністю кисню (яка також взаємопов'язана з типом первинних або похідних основних та ультраосновних розплавів).

2. Крім магнетиту та ільменіту, в деяких високотитанистих лужних породах важливу роль відіграють такі мінерали як сфен і перовськіт. Сфен широко розповсюджений у лужних піроксенітах Чернігівського масиву, де він може заміщувати ільменіт або ж утворювати самостійні ідіоморфні виділення в піроксеновій масі. Сфен є характерним мінералом лужних сієнітів та сьовітів цього масиву.

3. Перовськіт є характерним мінералом (часто породоутворювальним) ультраосновних порід нормального та сублужного (олівініти, піроксеніти) і лужного (мелітоліти) ряду в багатьох карбонатитових комплексах Балтійського щита і Май-

меча-Котуйської провінції. В Україні цей мінерал достовірно діагностовано тільки в якупірангітах та мельтейгітах Городницької інтрузії [26]. Проте в інтрузіях лужно-ультраосновних порід північно-західної частини УЩ перовськіт є акцесорним мінералом, а самі породи характеризуються низьким (як для такого типу порід) вмістом титану. Очевидно, перовськіт кристалізується в недосичених кремнеземом (лужних, сублужних) ультраосновних розплавах у гіпабісальних та субвулканічних масивах (карбонатитові комплекси) та інтрузіях (кімберліти, лампроїти).

4. Значна частина титану ізоморфно входить у піроксени (до 5 %  $TiO_2$ ) сублужних і лужних високотитанистих порід. Цікаво, що в багатих титаном (до 36 %  $TiO_2$ ) рудних габроноритах (нормального ряду) клінопіроксени характеризуються низьким вмістом титану попри високий вміст його у породах. Очевидно, підвищена та висока лужність розплавів зумовлює входження титану в піроксени (а також амфіболи — керсутит, калієвий рихтерит),

біотит. Як показують результати наших попередніх досліджень, вміст титану в клінопіроксенах із лужних та сублужних порід знижується з глибиною кристалізації порід: в ефузивах та гіпабісальних інтрузіях вміст  $TiO_2$  у піроксенах може досягати 5–6 % (і, ймовірно, більше), тоді як в закристалізованих (плутонічних породах) він не перевищує 2,0–2,5 і опускається до 0,5–0,6 % [21].

Менш дослідженими є геохімічні особливості розподілу рідкісних металів у титаносних породах. Узагальнені раніше дані показують, що базити та ультрабазити лужних масивів (Чернігівський, Покрово-Кириївський, Октябрьський) характеризуються значно вищою концентрацією Nb (50–225 ppm) і REE (до 225 ppm Ce) порівняно з сублужними титаносними габроїдами АРГП, хоча в останніх проявляється деяка геохімічна неоднорідність. Так, доволі низький вміст Nb і REE виявлено в таких породах Федорівського родовища (8 ppm Nb і 66 Ce), дещо вищою є концентрація цих елементів у габроїдах Давидківського масиву (20 ppm Nb і 105 Ce) та троктолітах Стремигородської інтрузії (14 ppm Nb і 114 Ce) [7, 8, 21]. Схоже на те, що в цьому випадку вміст указаних елементів корелює з рівнем лужності порід.

Є підстави вважати, що формування багатих титаном (з ільменітом) плутонічних порід (габроїди, піроксеніти), пов'язаних із АРГП УЩ, зумовлено переважно кристалізаційною диференціацією. Так, у рудних ільменітових габроноритах Носачівського родовища та Пенізевицького рудопрояву виразно проявлені кумулятивні структури (субпаралельно орієнтовані ідіоморфні кристали ільменіту в плагіоклаз-ортопіроксеновій матриці) [14, 21]. Принагідно зауважимо, що апатити з ільменітових рудних габроноритів Носачівського родовища і Пенізевицького рудопрояву характеризуються дуже глибокими Eu-аномаліями (0,06–0,10), що пояснювалося процесом інтенсивного плагіоклазового фракціонування та відновними умовами формування цих порід [14, 21]. В апатитах із габро-троктолітів ці аномалії значно менші (0,30–0,45). У рудних (apatит, ільменіт, титаномагнетит) габроїдах ільменітом збагачені центральні (Стремигородське, Федорівське та інші родовища) або нижні (в Давидківському масиві) розшаровані серії.

Доведення важливості ліквідаційних явищ у процесі диференціації первинних магматичних розплавів, і не лише основного складу, є новим етапом в еволюції поглядів на глобальні процеси магмогенерації та диференціації. Часто докази

значення ліквідаційних явищ для формування комплексних Ti-Fe-родовищ у розшарованих інтрузіях габроїдів світу є наслідком проведення досліджень на новому, технічно досконалому прецизійному обладнанні. Проте, навіть за таких умов, пошуки доказів крупномасштабних явищ розшарування магматичних розплавів супроводжуються значними складнощами, оскільки часто такі процеси не залишають очевидних свідчень після повної розкристалізації плутонічних порід. Однак це не обов'язково зменшує їхнє значення як важливий процес під час магматичної диференціації, особливо якщо розвиток ліквідації відбувається на відносно ранніх стадіях еволюції розплаву.

У той же час, збагачені ільменітом (і магнетитом) лужні піроксеніти Чернігівського карбонатитового масиву формувалися, очевидно, з окремої порції (фази) розплаву, оскільки інші породи цього масиву (ійоліт-мельтейгіти, нефелінові і лужні сіеніти, карбонатити) характеризуються загалом низьким вмістом титану. Можливо, такий піроксенітовий розплав утворився в результаті ліквідації лужно-ультраосновної магми.

Проблематичним є утворення високотитанистих вулканітів б. Комишуваха і дайки авгітітів с. Андріївка (таблиця, рис. 2). Навряд чи ці породи є аналогами первинних магм (судячи з їх високої залізистості). Можна припустити, що такі високотитанисті розплави могли надходити з проміжних магматичних камер, які заповнювалися сублужними розплавами, подібними до таких, із яких формувалися рудні піроксеніти (таблиця) та габро Покрово-Кириївського масиву. В рудних піроксенітах спостерігаються неоднорідні структури: наявність крупних вкраплеників піроксену (титанавгіту) і дрібнозернистої маси, збагаченої рудними мінералами із сидеронітовою структурою (дрібні зерна піроксену цементуються магнетитом та ільменітом, рис. 3). Якщо відбудеться розділення вкраплеників піроксену і дрібнозернистої маси в процесі ліквідації або кристалізаційної диференціації (кумуляція вкраплеників) і виверження розплаву, близького за складом до цієї основної маси, то можуть сформуватися ефузивні або гіпабісальні дайки високотитанистих порід типу камішуватських або андріївських. При цьому розкристалізація цих розплавів на поверхні або за приповерхневих умов буде відмінною від такої в магматичній камері. Значна частина заліза увійде до титаномагнетиту, а з силікатної частини викристалізуються зональні вкрапленики і мікроліти піроксену, незначна кількість плагіоклазу.

**Висновки.** 1. Формування високотитанистих порід можуть бути зумовленими як збагаченням титаном первинних глибинних магм, так і подальшою їхньою диференціацією (кристалізаційне фракціонування, ліквідація).

2. Багаті титаном (до рудних концентрацій) магматичні породи можуть утворитися і в процесі тривалої кристалізаційної диференціації основних магм із помірним первинним вмістом титану, генетично пов'язаних із АРГП. Такими диференціатами є ільменітові габронорити Носачівського родовища та Пенізевицького рудопрояву, а також численні інтрузії олівінових габро і габро-троктолітів Коростенського плутону (Давидківське, Стремигородське, Федорівське та інші). Проте, враховуючи результати геологічних досліджень великих інтрузивних масивів із багатими титановими рудами останніх років та експериментальні

дані щодо можливих шляхів диференціації первинних базальтоїдних розплавів, досить імовірною може бути і значна роль процесів ліквідаційного розшарування в великих магматичних камерах.

3. Залежно від глибини кристалізації, а також лужності розплавів (і, відповідно, фугітивності кисню), можуть формуватися рудні магматичні породи з різним співвідношенням ільменіту і магнетиту.

4. Високотитанисті (до 8–9 %  $TiO_2$ ) ефузивні та гіпабісальні дайкові породи можуть бути, на нашу думку, похідними від сублужних базальтів. Розплави таких високотитанистих ефузивів могли утворитися в проміжній магматичній камері в процесі кумуляції вкраплеників піроксену і відділення збагаченого титаном залишкового розплаву (аналогічних за складом рудним піроксенітам Покрово-Киріївського масиву).

#### Література

1. Бутурлинов Н.В., Гоньшакова В.И., Зарицкий А.И. и др. Девонский щелочноультраосновный-щелочнобазальтоидный комплекс сочленения Донбасса с Приазовской частью Украинского щита. Базит-ультрабазитовый магматизм и минералогия юга Восточно-Европейской платформы. М.: Недра, 1973. С. 171–263.
2. Великославинский Д.А., Биркис А.П., Богатиков О.А. и др. Анортозит-рапакивигранитная формация Восточно-Европейской платформы. Л.: Наука, 1978. 296 с.
3. Гаценко В.О. Петрологія високотитанистих метабазитів та апобазитових метасоматитів Чемерпільської структури Голованівської шовної зони (Український щит): автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ, 2012. 20 с.
4. Глевасский Е.Б., Кривдик С.Г. Докембрійський карбонатитовий комплекс Приазов'я. Київ: Наук. думка, 1981. 228 с.
5. Глевасский Е.Б., Кривдик С.Г. Пояс докембрійських даек щелочных металаультрабазитов в Западном Приазовье. *Геол. журн.* 1985. № 4. С. 58–64.
6. Джейкс А., Луис Дж., Смит К. Кимберлиты и лампроиты Западной Австралии. М.: Мир, 1989. 430 с.
7. Дубина О.В. Геохімія лужних порід Український щит: Автореф. дис. ... д-ра геол. наук. Київ, 2015. 42 с.
8. Дубина О.В., Кривдик С.Г. Геохімічні і петрологічні особливості базитів та ультрабазитів лужних комплексів Українського щита. Зб. наук. праць УкрДГРІ. 2013. 1. С. 173–191.
9. Козловский А.М., Ярмолюк В.В., Коваленко В.И. и др. Трахиты, комендиты и паантеллериты позднепалеозойской рифтогенной бимодальной ассоциации хребтов Ноен и Тост Южной Монголии: особенности дифференциации и контаминации щелочно-салических расплавов. *Петрология.* 2007. 15, 3. С. 257–282.
10. Кравченко Г.Л. О природе богатых ильменитом горблендитов и карбонатных пород Кукусунгура (Западное Приазовье). *Минерал. журн.* 2010. № 3. С. 42–57.
11. Кравченко Г.Л., Донской А.Н. Хомутовский субщелочной массив (Восточное Приазовье): минеральный состав, парагенезис. *Минерал. журн.* 1999. 21, № 5/6. С.78–85.
12. Кривдик С.Г. Апатитоносність магматичних порід Українського щита. *Минерал. журн.* 1997. 19, № 2. С. 68–86.
13. Кривдик С.Г., Безсмолова Н.В., Дубина О.В. Особливості речовинного складу Південно-Кальчицького масиву. *Минерал. журн.* 2010. № 2. С. 25–38.
14. Кривдик С.Г., Дубина О.В., Самчук А.І., Антоненко О.Г. Типохімізм апатиту із багатих ільменітових руд Корсунь-Новомиргородського і Коростенського анортозит-рапакивигранітних плутонів (Україна). *Минерал. журн.* 2012. 34, № 1. С. 76–80.
15. Кривдик С.Г., Митрохин О.В., Дубина О.В., Вишневський О.А., Митрохіна Т.В., Гуравський Т.В. Розмаїтість і нові типи порід Пенізевицького кар'єру (Коростенський плутон). *Геол. журн.* 2013. № 2. С. 43–50.
16. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрологія щелочных пород Украинского щита. Киев: Наук. думка, 1990. 408 с.
17. Кривдик С.Г., Цымбал С.Н., Гейко Ю.В. Протерозойский щелочно-ультраосновный магматизм северо-западной части Украинского щита как индикатор кимберлитобразования. *Минерал. журн.* 2003. 25, № 5/6. С. 57–69.
18. Ляшкевич З.М., Завьялова Т.В. Вулканизм Днепровско-Донецкой впадины. Киев: Наук. думка, 1977. 178 с.
19. Макухіна Г.О. Петрографія дайково-ефузивного комплексу південно-західного Донбасу. Київ: Вид-во АН УРСР. 1961. 144 с.
20. Митрохіна Т.В. Геологічна будова, речовинний склад та умови формування титаносних габроїдних інтрузій Волинського мегаблоку Українського щита: Автореф. дис. ... канд. геол. наук. Київ, 2009. 26 с.
21. Пономаренко О.М., Кривдик С.Г., Дубина О.В. Ендогенні апатит-ільменітові родовища Українського щита (геохімія, петрологія та мінералогія). Донецьк: Ноулідж, 2012. 230 с.

22. Тарасенко В.С. Богатые титановые руды в габбро-анортозитовых массивах Украинского щита. *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1990. № 8. С. 35–44.
23. Харькив А.Д., Жердев Ю.П., Махоткин И.Л., Шеремеев В.Ф. Особенности вещественного состава алмазонасной трубки Маджгаван (Центральная Индия). *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1991. № 3. С. 123–132.
24. Царовский И.Д., Кравченко Г.Л., Демьяненко В.В. Феррогортонолитовые казанскиты Приазовья — новый для Украины тип интрузивных пород. *Докл. АН УССР. Сер. Б.* 1990. № 10. С. 29–34.
25. Царовский И.Д., Кравченко Г.Л. Эволюция минерального состава габброидов и сиенитов Южно-Кальчикского массива (Приазовье). *Геол. журн.* 1992. № 2. С. 15–26.
26. Цымбал С.Н., Шербаков И.Б., Кривдик С.Г., Лабузный В.Ф. Щелочно-ультраосновные породы Городницкой интрузии (Северо-Запад Украинского щита). *Минерал. журн.* 1997. **19**, № 3. С. 61–80.
27. Шарков Е.В., Чистяков А.В., Щипцов В.В., Богина М.М., Фролов П.В. Происхождение Fe-Ti оксидной минерализации в среднепалеопротерозойском Елтыозерском сиенит-габбровом интрузивном комплексе. *Геология рудных месторождений.* 2018. **60**, № 2. С. 198–230.
28. Bai Z.-J., Zhong H., Naldrett A. J., Zhu W.-G., Xu G.-W. Whole-rock and mineral composition of constraints on the genesis of the giant Hongge Fe-Ti-V oxide deposit in the Emeishan Large Igneous Province, Southwest China. *Econ. Geology.* 2012. **107**, № 3. P. 481–506.
29. Berndt J., Koepeke J., Holtz F. An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 MPa. *Journ. of Petrol.* 2005. **46**. P. 135–167.
30. Bogaerts M., Schmidt M.W. Experiments on silicate melt immiscibility in the system  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  and implications for natural magmas. *Contrib Mineral Petrol.* 2006. **152**. P. 257–274.
31. Botcharnikov R.E., Almeev R.R., Koepeke J., Holtz F. Phase relations and liquid lines of descent in hydrous ferrobasalt — implications for the Skaergaard intrusion and Columbia River flood basalts. *Journ. of Petrol.* 2008. **49**. P. 1687–1727.
32. Buddington A.F., Lindsley, D.H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journ. of Petrol.* 1964. **5**. P. 310–357.
33. Campbell I.H., Roeder P.L., Dixon J.M. Plagioclase buoyancy in basaltic liquids as determined with a centrifuge furnace. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1978. **67**. P. 369–377.
34. Charlier B., Duchesne J.-C., Vander A.J. Magma chamber processes in the Tellnes ilmenite deposit (Rogaland Anorthosite Province, SW Norway) and the formation of Fe-Ti ores in massif-type anorthosites. *Chem. Geol.* 2006. **234**. P. 264–290.
35. Charlier B., Grove T.L. Experiments on liquid immiscibility along tholeiitic liquid lines of descent. *Contrib. Mineral. Petrol.* 2012. **164**. P. 27–44.
36. Charlier B., Namur O., Malpas S., de Marneffe C., Duchesne J.C., Vander A.J., Bolle O. Origin of the giant Allard Lake ilmenite ore deposit (Canada) by fractional crystallization, multiple magma pulses and mixing. *Lithos.* 2010. **117**. P. 119–134.
37. Charlier B., Namur O., Toplis M.J., Schiano P., Cluzel N., Higgins M.D., Auwera J.V. Large-scale silicate liquid immiscibility during differentiation of tholeiitic basalt to granite and the origin of the Daly gap. *Geology.* 2011. **39**, № 10. P. 907–910.
38. Charlier B., Sakoma E., Sauvй M., Stanaway K., Vander A.J., Duchesne J.-C. The Grader layered intrusion (Havre-Saint-Pierre Anorthosite, Quebec) and genesis of nelsonite and other Fe-Ti-P ores. *Lithos.* 2008. **101**. P. 359–378.
39. Cox K.G. A model for flood basalt volcanism. *Journ. of Petrol.* 1980. **21**. P. 629–650.
40. Dixon S., Rutherford M.J. Plagiogranites as late-stage immiscible liquids in ophiolite and mid-ocean ridge suites: an experimental study. *Earth and Planetary Science Letters.* 1979. **45**. P. 45–60.
41. Duchesne J.C. Fe-Ti deposits in Rogaland anorthosites (South Norway): geochemical characteristics and problems of interpretation. *Mineralium Deposita.* 1999. **34**. P. 182–198.
42. Duchesne J.C., Shumlyansky L., Charlier B. The Fedorivka layered intrusion (Korosten Pluton, Ukraine): An example of highly differentiated ferrobasaltic evolution. *Lithos.* 2006. **89**. P. 353–376.
43. Eby G.N. Minor and trace-element partitioning between immiscible ocelli-matrix pairs from lamprophyre dikes and sills, Monteregean Hills Petrographic Province, Quebec. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1980. **75**. P. 269–278.
44. Foley S.F. Liquid immiscibility and melt segregation in alkaline lamprophyres from Labrador. *Lithos.* 1984. **17**. P. 127–137.
45. Foley S.F., Wheller G.E. Parallels in the origin of the geochemical signatures of island arc volcanics and continental potassic igneous rocks: The role of residual titanates. *Chemical Geology.* 1990. P. 1–18.
46. Freestone I.C. Liquid immiscibility in alkali-rich magmas. *Chemical Geology.* 1978. **23**. P. 115–123.
47. Grove T.L., Bryan W.B. Fractionation of pyroxene-phyric MORB at low pressure: an experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1983. **84**. P. 293–309.
48. Gruenwaldt von G. Ilmenite-apatite enrichment in the Upper Zone of the Bushveld complex — a major titanium rock phosphate resource. *Terra nova.* 1993. **5**. Abst. № 3. P. 184.
49. Holness M.B., Stripp G., Humphreys M.C.S., Veksler I.V., Nielsen T.F.D., Tegner C. Silicate liquid immiscibility within the crystal mush: Late-stage magmatic microstructures in the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Journ. of Petrol.* 2011. **52**. P. 175–222.
50. Humphreys M.C.S. Silicate liquid immiscibility within the crystal mush: Evidence from Ti in plagioclase from the Skaergaard intrusion. *Journ. of Petrol.* 2011. **52**. P. 147–174. doi: 10.1093/петроlogy/egq076.
51. Irvine T.N. Metastable liquid immiscibility and  $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  fractionation patterns in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$ . *Carnegie Institution of Washington Yearbook.* 1976. **75**. P. 597–611.
52. Jakobsen J.K., Veksler I.V., Tegner C., Brooks C.K. Crystallization of the Skaergaard intrusion from an emulsion of immiscible iron- and silica-rich liquids: evidence from melt inclusions in plagioclase. *Journ. of Petrol.* 2011. **52**, № 2. P. 345–373.
53. Jakobsen J.K., Veksler I.V., Tegner C., Brooks C.K. Immiscible iron- and silica-rich melts in basalt petrogenesis documented in the Skaergaard intrusion. *Geology.* 2005. **33**. P. 885–888. doi: 10.1130/G21724.1.

54. Lattard D., Sauerzapf U., Käsemann M. New calibration data for the Fe–Ti oxide thermo-oxybarometers from experiments in the Fe–Ti–O system at 1 bar, 1,000–1,300 °C and a large range of oxygen fugacities. *Contrib. Mineral. Petrol.* 2005. **149**. P. 735–754.
55. Lightfoot P.C., Hawkesworth C.J., Devey C.W., Rogers N.W., Van Calsteren P.W.C. Source and differentiation of Deccan Trap lavas; implications of geochemical and mineral chemical variations. *Journ. of Petrol.* 1990. **31**. P. 1165–1200.
56. McBirney A.R., Nakamura Y. Immiscibility in late-stage magmas of the Skaergaard intrusion. *Carnegie Institution of Washington Yearbook.* 1974. **73**. P. 348–352.
57. McBirney A.R., Naslund H.R. The differentiation of the Skaergaard intrusion. A discussion of Hunter and Sparks (Contrib. Mineral. Petrol. 95: 451–461). *Contrib. Mineral. Petrol.* 1990. **104**. P. 235–240.
58. McGregor I.D. The effect of pressure on the minimum melting composition in the system MgO – SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>. *Trans. Amer. Geophys. Union.* 1966. **47**. № 1. P. 207–208.
59. Mitchell J.N., Scoates J.S., Frost C.D., Kolker A. The geochemical evolution of anorthosite residual magmas in the Laramie Anorthosite Complex, Wyoming. *Journ. of Petrol.* 1996. **37**. P. 637–660.
60. Namur O., Charlier B., Holness M.B. Dual origin of Fe–Ti–P gabbros by immiscibility and fractional crystallization of evolved tholeiitic basalts in the Sept Iles layered intrusion. *Lithos.* 2012. **154**. P. 100–114
61. Naslund H.R. The effect of oxygen fugacity on liquid immiscibility in iron-bearing silicate melts. *American Journal of Science.* 1983. **283**. P. 1034–1059.
62. Philpotts A.R. Silicate liquid immiscibility in tholeiitic basalts. *Journ. of Petrol.* 1979. **20**. P. 99–118.
63. Philpotts A.R. Compositions of immiscible liquids in volcanic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1982. **80**. P. 201–218.
64. Philpotts A.R., Doyle C.D. Effects of magma oxidation state on the extent of silicate liquid immiscibility in a tholeiitic basalt. *American Journal of Science.* 1983. **283**. P. 967–985.
65. Ripley E.M. Evidence for Sulfide and Fe–Ti–P-Rich Liquid Immiscibility in the Duluth Complex, Minnesota. *Economic Geology.* 1998. **93**. P. 1052–1062.
66. Roedder E. Low-temperature liquid immiscibility in the system K<sub>2</sub>O – FeO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. *Amer. Miner.* 1951. **36**. P. 282–286.
67. Roedder E. Silicate liquid immiscibility in magmas and in the system K<sub>2</sub>O – FeO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>: an example of serendipity. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1978. **42**. P. 1597–1617.
68. Ryerson F.J., Hess P.C. Implications of liquid–liquid distribution coefficients to mineral–liquid partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1978. **42**. P. 921–932.
69. Sauerzapf U., Lattard D., Burchard M., Engelmann R. The titanomagnetite–ilmenite equilibrium: new experimental data and thermo-oxybarometric application to the crystallization of basic to intermediate rocks. *Journ. of Petrol.* 2008. **49**. P. 1161–1185.
70. Scoates J.S. The plagioclase–magma density paradox re-examined and the crystallization of Proterozoic anorthosites. *Journ. of Petrology.* 2000. **41**. P. 627–649.
71. Shearer C.K., Papike J.J., Spilde M.N. Trace element partitioning between immiscible lunar melts: An example from naturally occurring lunar melt inclusions. *Amer. Miner.* 2001. **86**. P. 238–241.
72. Sheppard S., Taylor W.P. Barium- and LREE-rich, olivine–mica–lamprophyres with affinities to lamproites, Mt. Bundey, Northern Territory, Australia. *Lithos.* 1992. **28**. P. 303–325.
73. Shi P. Low-pressure phase relationships in the system Na<sub>2</sub>O – CaO – FeO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> at 1100 °C, with implications for the differentiation of basaltic magmas. *Journ. of Petrol.* 1993. **34**. P. 743–762.
74. Sisson T.W., Grove T.L. Experimental investigations of the role of H<sub>2</sub>O in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1993. **113**. P. 143–166.
75. Snyder D., Carmichael I.S.E., Wiebe R.A. Experimental study of liquid evolution in an Fe-rich, layered mafic intrusion: constraints of Fe–Ti oxide precipitation on the T–fO<sub>2</sub> and T–p paths of tholeiitic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1993. **113**. P. 73–86.
76. The Rogaland Intrusive Massifs – an excursion guide. *Nord. geol. under.* (Report 2001. 029). 139 p.
77. Thompson R.N., Fowler M.B. Subduction-related shoshonitic and ultrapotassic magmatism: a study of Siluro-Ordovician syenites from the Scottish Caledonides. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1986. **94**. P. 507–522.
78. Thompson R.N., Gibson I.L., Marriner G.F., Mathey D.P., Morrison M.A. Trace-element evidence of multistage mantle fusion and polybaric fractional crystallisation in the Paleocene lavas of Skye, NW Scotland. *Journ. of Petrol.* 1980. **21**. P. 265–293.
79. Toplis M.J., Carroll M.R. An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe–Ti oxide stability, phase relations, and mineral–melt equilibria in ferrobaltic systems. *Journ. of Petrol.* 1995. **36**. P. 1137–1170.
80. Toplis M.J., Libourel G., Carroll M.R. The role of phosphorous incrustallization processes of basalt: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. **58**. P. 797–810
81. Vander Auwera J., Longhi J., Duchesne J.C. A liquid line of descent of the jotunite (hypersthene monzodiorite) suite. *Journ. of Petrol.* 1998. **39**. P. 439–468.
82. Vantongeren J., Mathez E.A. Large-scale liquid immiscibility at the top of the Bushveld Complex, South Africa. *Geology.* 2011. **40**. P. 491–494. doi: 10.1130/G32980.1
83. Veksler I.V. Extreme iron enrichment and liquid immiscibility in mafic intrusions: experimental evidence revisited. *Lithos.* 2009. **111**. P. 72–82.
84. Veksler I.V., Charlier B. Silicate liquid immiscibility in layered intrusions. In B. Charlier, O. Namur, R. Latypov, C. Tegner, Eds., Layered Intrusions. Berlin, Springer, 2015.

85. Veksler I.V., Dorfman A.M., Borisov A.A., Wirth R., Dingwell D.B. Liquid immiscibility and the evolution of basaltic magma. *Journ. of Petrol.* 2007. **48**. P. 2187–2210.
86. Visser W., Koster van Groos A.F. Effect of  $P_2O_5$  and  $TiO_2$  on liquid–liquid equilibria in the system  $K_2O - FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ . *Amer. Journ. Sci.* 1979. **279**. P. 970–988.
87. Watson E.B. Two-liquid partition coefficients: experimental data and geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1976. **56**. P. 119–134.
88. Wood M.I., Hess P.C. The structural role of  $Al_2O_3$  and  $TiO_2$  in immiscible silicate liquids in the system  $SiO_2 - MgO - CaO - FeO - TiO_2 - Al_2O_3$ . *Contrib. Mineral. Petrol.* 1980. **72**. P. 319–328.
89. Zhou M.-F., Chen W.T., Wang C.Y., Prevec S.A., Liu P.P., Howarth G. Two stages of immiscible liquid separation in the formation of Panzhihua-type of Fe–Ti–V oxide deposits, SW China. *Geoscience Frontiers*. 2013. **4**. P. 481–502.

## References

1. Buturlinov, N.V., Gonshakova, V.I., Zaritsky, A.I. et al. (1973). Devonian alkaline-ultrabasic-alkaline-basaltoid complex of zone articulation of Donbass with the Azov part of the Ukrainian shield. Basite-ultrabasic magmatism and mineralogy of the south of the East European platform. Moscow: Nedra, pp. 171–263 [in Russian].
2. Velikoslavinsky, D.A., Birkis, A.P., Bogatkov, O.A. et al. (1978). Anorthosite-rapakivi granite formation of the East European platform. Leningrad: Nauka, pp. 296 [in Russian].
3. Gatsenko, V.O. (2012). Petrology of high titanium metabasites and apobasites metasomatites of the Chemerpel structure of the Golovanivska suture zone (Ukrainian shield): Author. dis. cand. geol. sciences. Kyiv, pp. 20 [in Ukrainian].
4. Glevassky, E.B., Kryvdik, S.G. (1981). Precambrian carbonatite complex of the Azov region. Kyiv: Nauk. Dumka, pp. 228 [in Russian].
5. Glevassky, E.B., Kryvdik, S.G. (1985). Belt of Precambrian dikes of alkaline metal ultrabasites in the Western Azov region. *Geol. Journ.* 4. pp. 58–64 [in Russian].
6. Jakes, A., Louis, J., Smith, K. (1989). Kimberlites and Lamproites of Western Australia. Moscow: Myr, pp. 430. [in Russian].
7. Dubyna, O.V. (2015). Geochemistry alkaline rocks of the Ukrainian shield: Abstract. dis. doc. of geol. scienc. Kyiv. pp. 42 [in Ukrainian].
8. Dubyna, O.V., Kryvdik, S.G. (2013). Geochemical and petrological peculiarities of the basic and ultrabasic alkaline complexes of the Ukrainian shield. *Zap. sciences. Praz UkrDGRI*. 1. pp. 173–191 [in Ukrainian].
9. Kozlovsky, A.M., Yarmolyuk, V.V., Kovalenko, V.I. et al. (2007). Trachites, comendites, and paantellerites of the Late Paleozoic riftogenic bimodal association of the Noen and Toast ranges of southern Mongolia: features of differentiation and contamination of alkaline-sialic melts. *Petrology*. 15, 3, pp. 257–282 [in Russian].
10. Kravchenko, G.L. (2010). On the nature of ilmenite-rich horblendites and carbonate rocks of Kuksungur (Western Azov region). *Mineral. Journ. (Ukraine)*. 3. pp. 42–57 [in Russian].
11. Kravchenko, G.L., Donskoy, A.N. (1999). Khomutovsky subalkaline massif (East Azov region): mineral composition, paragenesis. *Mineral. Journ.* 21, 5/6. pp. 78–85 [in Russian].
12. Kryvdik, S.G. (1997). Apatite-bearing igneous rocks of the Ukrainian shield. *Mineral. Journ. (Ukraine)*. 19, 2. pp. 68–86 [in Ukrainian].
13. Kryvdik, S.G., Bezsmolova, N.V., Dubyna, O.V. (2010). Peculiarity of the riverine warehouse of the Pivdenno-Kalchitsky massif. *Mineral. Journ. (Ukraine)*. 2. pp. 25–38 [in Ukrainian].
14. Kryvdik, S.G., Dubyna, O.V., Samchuk, A.I., Antonenko, O.G. (2012). Chemical features of apatites from rich ilmenite ores of Korsun-Novomirgorod i Korostensky anorthosite-rapakivi granite plutons (Ukraine). *Mineral. Journ. (Ukraine)*. 34, 1. pp. 76–80 [in Ukrainian].
15. Kryvdik S.G., Mitrokhina, O.V., Dubina, O.V., Vishnevsky, O.A., Mitrokhina, T.V., Guravsky, T.V. (2013). Diversity and new types of rocks from the Penizevichy quarry (Korostensky pluton). *Geol. Journ.* 2. pp. 43–50. [in Ukrainian]
16. Kryvdik, S.G., Tkachuk, V.I. (1990). Petrology of alkaline rocks of the Ukrainian shield. Kyiv: Nauk. Dumka, pp. 408 [in Russian].
17. Kryvdik, S.G., Tsybal, S.N., Geiko, Yu.V. (2003). Proterozoic alkaline-ultrabasic magmatism of the north-western part of the Ukrainian shield as an indicator of kimberlite formation. *Mineral. Journ. (Ukraine)*. 25, 5/6. pp. 57–69 [in Russian].
18. Lyashkevich, Z.M., Zavalova, T.V. (1977). Volcanism of the Dnieper-Donets depression. Kyiv: Nauk. Dumka. pp. 178 [in Russian].
19. Makukhina, G.O. (1961). Petrography of the dike-effusive complex south-western part of Donbas. Kyiv: Publ. AS of USSR. pp. 144 [in Ukrainian].
20. Mitrokhina, T.V. (2009). Geology, composition and condition of generation of titanium-bearing gabbroid intrusions of the Volinsky megablock of the Ukrainian Shield: Abstract. dis. cand. geol. sciences. Kyiv, pp. 26 [in Ukrainian].
21. Ponomarenko, O.M., Kryvdik, S.G., Dubyna, O.V. (2012). Endogenic apatite-ilmenite deposits of the Ukrainian Shield (geochemistry, petrology and mineralogy). Donetsk, *Knowlidg*, pp. 230 [in Ukrainian].
22. Tarasenko, V.S. (1990). Rich titanium ores in the gabbro-anorthosite massifs of the Ukrainian Shield. *Izv. USSR Academy of Sciences. Ser. geol.* 8. pp. 35–44 [in Russian].
23. Kharkiv, A.D., Zherdev, Yu.P., Mahotkin, I.L., Sheremeev, V.F. (1991). Features of composition of the Majgawan diamond-bearing pipe (Central India). *Izv. USSR Academy of Sciences. Ser. geol.* 3. pp. 123–132 [in Russian].
24. Tsarovsky, I.D., Kravchenko, G.L., Demyanenko, V.V. (1990). Ferrogortonolithic kazananskites of the Azov region - a new type of intrusive rocks for Ukraine. *Docl. USSR Academy of Sciences. Ser. B.* 10. pp. 29–34 [in Russian].

25. Tsarovsky, I.D., Kravchenko, G.L. (1992). The evolution of the mineral composition of gabbroids and syenites of the South Kalchik massif (Priazovye). *Geol. Journ.* 2. pp.15-26 [in Russian].
26. Tsymbal, S.N., Scherbakov, I.B., Kryvdik, S.G., Labuzny, V.F. (1997). Alkaline-ultrabasic rocks of the Gorodnitska intrusion (North-West of the Ukrainian Shield). *Mineral. Journ. (Ukraine)*. 19, 3. pp. 61-80 [in Russian].
27. Sharkov, E.V., Chistyakov, A.V., Shchiptsov, V.V., Bogina, M.M., Frolov, P.V. (2018). Origin of Fe-Ti oxide mineralization in the Middle Paleoproterozoic Eletozersky syenite-gabbro intrusive complex. *Geology of Ore Deposits*. 60, 2. pp. 198-230 [in Russian].
28. Bai, Z.-J., Zhong, H., Naldrett, A.J., Zhu, W.-G., Xu, G.-W. (2012). Whole-rock and mineral composition of constraints on the genesis of the giant Hongge Fe-Ti-V oxide deposit in the Emeishan Large Igneous Province, Southwest China. *Econ. Geology*. 107. 3. pp. 481-506.
29. Berndt, J., Koepke, J., Holtz, F. (2005). An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 MPa. *Journ. of Petrol.* 46. pp. 135-167.
30. Bogaerts, M., Schmidt, M.W. (2006). Experiments on silicate melt immiscibility in the system  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  and implications for natural magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* 152. pp. 257-274.
31. Botcharnikov, R.E., Almeev, R.R., Koepke, J., Holtz, F. (2008). Phase relations and liquid lines of descent in hydrous ferrobasalt – implications for the Skaergaard intrusion and Columbia River flood basalts. *Journ. of Petrol.* 49. pp. 1687-1727.
32. Buddington A.F., Lindsley, D.H. (1964). Iron–titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journ. of Petrol.* 5. pp. 310-357.
33. Campbell, I.H., Roeder, P.L., Dixon, J.M. (1978). Plagioclase buoyancy in basaltic liquids as determined with a centrifuge furnace. *Contrib. Mineral. Petrol.* 67. pp. 369–377.
34. Charlier, B., Duchesne, J.-C., Vander, A.J. (2006). Magma chamber processes in the Tellnes ilmenite deposit (Rogaland Anorthosite Province, SW Norway) and the formation of Fe–Ti ores in massif-type anorthosites. *Chem. Geol.* 234. pp. 264-290.
35. Charlier, B., Grove, T.L. (2012). Experiments on liquid immiscibility along tholeiitic liquid lines of descent. *Contrib. Mineral. Petrol.* 164. P. 27-44.
36. Charlier, B., Namur, O., Malpas, S., de Marneffe, C., Duchesne, J.C., Vander, A.J., Bolle, O. (2010). Origin of the giant Allard Lake ilmenite ore deposit (Canada) by fractional crystallization, multiple magma pulses and mixing. *Lithos*. 117. pp. 119-134.
37. Charlier, B., Namur, O., Toplis, M.J., Schiano, P., Cluzel, N., Higgins, M.D., Auwera, J.V. (2011). Large-scale silicate liquid immiscibility during differentiation of tholeiitic basalt to granite and the origin of the Daly gap. *Geology*. 39, 10. pp. 907-910.
38. Charlier, B., Sakoma, E., Sauv , M., Stanaway, K., Vander, A.J., Duchesne, J.-C. (2008). The Grader layered intrusion (Havre-Saint-Pierre Anorthosite, Quebec) and genesis of nelsonite and other Fe–Ti–P ores. *Lithos*. 101. pp. 359-378.
39. Cox, K.G. (1980). A model for flood basalt volcanism. *Journ. of Petrol.* 21. pp. 629-650.
40. Dixon, S., Rutherford, M.J. (1979). Plagiogranites as late-stage immiscible liquids in ophiolite and mid-ocean ridge suites: an experimental study. *Earth and Planetary Science Letters*. 45. pp. 45-60.
41. Duchesne, J.C. (1999). Fe-Ti deposits in Rogaland anorthosites (South Norway): geochemical characteristics and problems of interpretation. *Mineral. Deposita*. 34. pp. 182-198.
42. Duchesne J.C., Shumlyansky L., Charlier B. (2006). The Fedorivka layered intrusion (Korosten Pluton, Ukraine): An example of highly differentiated ferrobasaltic evolution. *Lithos*. 89. pp. 353-376.
43. Eby, G.N. (1980). Minor and trace-element partitioning between immiscible ocelli-matrix pairs from lamprophyre dikes and sills, Monteregian Hills Petrographic Province, Quebec. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75. pp. 269-278.
44. Foley, S.F. (1984). Liquid immiscibility and melt segregation in alkaline lamprophyres from Labrador. *Lithos*. 17. pp. 127-137.
45. Foley, S.F., Wheller, G.E. (1990). Parallels in the origin of the geochemical signatures of island arc volcanics and continental potassic igneous rocks: The role of residual titanates. *Chem. Geol.* pp. 1-18.
46. Freestone, I.C. (1978). Liquid immiscibility in alkali-rich magmas. *Chem. Geol.* 1978. 23. pp. 115-123.
47. Grove, T.L., Bryan, W.B. (1983). Fractionation of pyroxene-phyric MORB at low pressure: an experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.* 84. pp. 293-309
48. Gruenwaldt von, G. (1993). Ilmenite-apatite enrichment in the Upper Zone of the Bushveld complex – a major titanium rock phosphate resource. *Terra nova*. 1993. 5. Abst. 3. pp. 184.
49. Holness, M.B., Stripp, G., Humphreys, M.C.S., Veksler, I.V., Nielsen, T.F.D., Tegner, C. (2011). Silicate liquid immiscibility within the crystal mush: Late-stage magmatic microstructures in the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Journ. of Petrol.* 52. pp. 175-222.
50. Humphreys, M.C.S. (2011). Silicate liquid immiscibility within the crystal mush: Evidence from Ti in plagioclase from the Skaergaard intrusion. *Journ. of Petrol.* 52. pp. 147-174, doi: 10.1093/petrology/egq076.
51. Irvine, T.N. (1976). Metastable liquid immiscibility and  $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  fractionation patterns in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$ . *Carnegie Institution of Washington Yearbook*. 75. pp. 597-611.
52. Jakobsen, J.K., Veksler, I.V., Tegner, C., Brooks, C.K. (2011). Crystallization of the Skaergaard intrusion from an emulsion of immiscible iron- and silica-rich liquids: evidence from melt inclusions in plagioclase. *Journ. of Petrol.* 52. 2. pp. 345–373.
53. Jakobsen, J.K., Veksler, I.V., Tegner, C., Brooks, C.K. (2005). Immiscible iron- and silica-rich melts in basalt petrogenesis documented in the Skaergaard intrusion. *Geology*. 33. pp. 885-888, doi: 10.1130/G21724.1.
54. Lattard, D., Sauerzapf, U., K semann, M. (2005). New calibration data for the Fe–Ti oxide thermo-oxybarometers from experiments in the Fe–Ti–O system at 1 bar, 1,000–1,300 °C and a large range of oxygen fugacities. *Contrib. Mineral. Petrol.* 149. pp. 735-754.
55. Lightfoot, P.C., Hawkesworth, C.J., Devey, C.W., Rogers, N.W., Van Calsteren, P.W.C. (1990). Source and differentiation of Deccan Trap lavas; implications of geochemical and mineral chemical variations. *Journ. of Petrol.* 31. pp. 1165-1200.

56. McBirney, A.R., Nakamura Y. (1974). Immiscibility in late-stage magmas of the Skaergaard intrusion. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*. 73, pp. 348-352.
57. McBirney, A.R., Naslund, H.R. (1990). The differentiation of the Skaergaard intrusion. A discussion of Hunter and Sparks (Contrib. Mineral. Petrol. 95: 451-461). *Contrib. Mineral. Petrol.* 104. pp. 235-240.
58. McGregor, I.D. (1966). The effect of pressure on the minimum melting composition in the system  $MgO - SiO_2 - TiO_2$ . *Trans. Amer. Geophys. Union*. 47. 1. pp. 207-208.
59. Mitchell, J.N., Scoates, J.S., Frost, C.D., Kolker, A. (1996). The geochemical evolution of anorthosite residual magmas in the Laramie Anorthosite Complex, Wyoming. *Journ. of Petrol.* 37. pp. 637-660.
60. Namur, O., Charlier, B., Holness, M.B. (2012). Dual origin of Fe-Ti-P gabbros by immiscibility and fractional crystallization of evolved tholeiitic basalts in the Sept Iles layered intrusion. *Lithos*. 154. pp. 100-114
61. Naslund, H.R. (1984). Petrology of the Upper Border series of the Skaergaard intrusion. *Journ. of Petrol.* 25. pp. 185-212.
62. Philpotts, A.R. (1979). Silicate liquid immiscibility in tholeiitic basalts. *Journ. of Petrol.* 20. pp. 99-118.
63. Philpotts, A.R. (1982). Compositions of immiscible liquids in volcanic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 80. pp. 201-218.
64. Philpotts, A.R., Doyle, C.D. (1983). Effects of magma oxidation state on the extent of silicate liquid immiscibility in a tholeiitic basalt. *American Journal of Science*. 283. pp. 967-985.
65. Ripley, E.M. (1998). Evidence for Sulfide and Fe-Ti-P-rich liquid immiscibility in the Duluth Complex, Minnesota. *Econ. Geol.* 93. pp. 1052-1062
66. Roedder, E. (1951). Low-temperature liquid immiscibility in the system  $K_2O - FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ . *Amer. Miner.* 36. pp. 282-286.
67. Roedder, E. (1978). Silicate liquid immiscibility in magmas and in the system  $K_2O - FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ : an example of serendipity. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 42. pp. 1597-1617.
68. Ryerson, F.J., Hess, P.C. (1978). Implications of liquid-liquid distribution coefficients to mineral-liquid partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 42. pp. 921-932
69. Sauerzapf, U., Lattard, D., Burchard, M., Engelmann, R. (2008). The titanomagnetite-ilmenite equilibrium: new experimental data and thermo-oxybarometric application to the crystallization of basic to intermediate rocks. *Journ. of Petrol.* 49. pp. 1161-1185.
70. Scoates, J.S. (2000). The plagioclase-magma density paradox re-examined and the crystallization of Proterozoic anorthosites. *Journ. of Petrol.* 41. pp. 627-649.
71. Shearer, C.K., Papike, J.J., Spilde, M.N. (2001). Trace element partitioning between immiscible lunar melts: An example from naturally occurring lunar melt inclusions. *Amer. Miner.* 86. pp. 238-241.
72. Sheppard, S., Taylor, W.P. (1992). Barium and LREE-rich, olivine-mica-lamprophyres with affinities to lamproites, Mt. Bunday, Northern Territory, Australia. *Lithos*. 28. pp. 303-325.
73. Shi, P. (1993). Low-pressure phase relationships in the system  $Na_2O - CaO - FeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  at 1100 °C, with implications for the differentiation of basaltic magmas. *Journ. of Petrol.* 34. pp. 743-762.
74. Sisson, T.W., Grove, T.L. (1993). Experimental investigations of the role of  $H_2O$  in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 113. pp. 143-166.
75. Snyder, D., Carmichael, I.S.E., Wiebe, R.A. (1993). Experimental study of liquid evolution in an Fe-rich, layered mafic intrusion: constraints of Fe-Ti oxide precipitation on the T-f $O_2$  and T-p paths of tholeiitic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* 113. P. 73-86.
76. The Rogaland Intrusive Massifs – an excursion guide. *Nord. geol. under.* (Report 2001. 029). 139 pp.
77. Thompson, R.N., Fowler, M.B. (1986). Subduction-related shoshonitic and ultrapotassic magmatism: a study of Siluro-Ordovician syenites from the Scottish Caledonides. *Contrib. Mineral. Petrol.* 94. pp. 507-522.
78. Thompson, R.N., Gibson, I.L., Marriner, G.F., Matthey, D.P., Morrison, M.A. (1980). Trace-element evidence of multi-stagemantle fusion and polybaric fractional crystallisation in the Paleocene lavas of Skye, NW Scotland. *Journ. of Petrol.* 21. pp. 265-293.
79. Toplis, M.J., Carroll, M.R. (1995). An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase relations, and mineral-melt equilibria in ferrobasaltic systems. *Journ. of Petrol.* 36. pp. 1137-1170.
80. Toplis, M.J., Libourel, G., Carroll, M.R. (1994). The role of phosphorous in crystallization processes of basalt: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 58. pp. 797-810
81. Vander Auwera, J., Longhi, J., Duchesne, J.C. (1998). A liquid line of descent of the jotunite (hypersthene monzodiorite) suite. *Journ. of Petrol.* 39. pp. 439-468.
82. Vantongeren, J., Mathez, E.A. (2011). Large-scale liquid immiscibility at the top of the Bushveld Complex, South Africa. *Geology*. 40. pp. 491-494. 03-DOI: 10.1130/G32980.1
83. Veksler, I.V. (2009). Extreme iron enrichment and liquid immiscibility in mafic intrusions: experimental evidence revisited. *Lithos*. 111. pp. 72-82
84. Veksler, I.V., Charlier, B. (2015). Silicate liquid immiscibility in layered intrusions. In B. Charlier, O. Namur, R. Latypov, C. Tegner, Eds., *Layered Intrusions*. Berlin, Springer.
85. Veksler, I.V., Dorfman, A.M., Borisov, A.A., Wirth, R., Dingwell, D.B. (2007). Liquid immiscibility and the evolution of basaltic magma. *Journ. of Petrol.* 48. pp. 2187-2210.
86. Visser W., Koster van Groos A.F. (1979). Effect of  $P_2O_5$  and  $TiO_2$  on liquid-liquid equilibria in the system  $K_2O - FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ . *Amer. Journ. Sci.* 279. pp. 970-988
87. Watson, E.B. (1976). Two-liquid partition coefficients: experimental data and geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* 56. pp. 119-134.



88. Wood, M.I., Hess, P.C. (1980). The structural role of  $Al_2O_3$  and  $TiO_2$  in immiscible silicate liquids in the system  $SiO_2$ — $MgO$ — $CaO$ — $FeO$ — $TiO_2$ — $Al_2O_3$ . *Contrib. Mineral. Petrol.* 72. pp. 319-328.
89. Zhou, M.-F., Chen, W.T., Wang, C.Y., Prevec, S.A., Liu, P.P., Howarth, G. (2013). Two stages of immiscible liquid separation in the formation of Panzhihua-type of Fe-Ti-V oxide deposits, SW China. *Geoscience Frontiers*. 4. pp. 481-502.

*S.G. Kryvdik*<sup>1</sup>, *O.V. Dubyna*<sup>1,2</sup>, *V.O. Gatsenko*<sup>1</sup>

*1 — M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine*

*34, acad. Palladin ave., Kyiv, Ukraine, 03142*

*2 — Institute of Geology Taras Shevchenko National University of Kyiv*

*90, Vasylykivska str., Kyiv, Ukraine, 03022*

**Petrological aspects of high-titanium igneous rocks formation**

The theoretical aspects of the high-Ti igneous rocks formation within the Ukrainian Shield and its border zone connected with the Donbass folded structure are considered. The appearance of such rocks can be caused by both the Ti enrichment of primary melts and path of their subsequent differentiation (fractional crystallization or liquid immiscibility). The formation of complex Fe-Ti-P deposits and ore occurrences of anorthozite-rapakivi granite plutons (ARGP) and features of their geological structure and mineral composition, which were traditionally considered as a result of fractional crystallization, can also more successfully be explained by liquid immiscibility processes. Both differentiation mechanisms are not mutually exclusive and can complement each other. The crystallization of substantially ilmenite ores, in addition to low  $fO_2$ , is also related with higher initial Ti concentrations in primary melts, in comparison to more common P-Ti-Fe deposits and ore occurrences of ARGP. Complex Ti-Fe deposits in layered intrusions of ARGP, where titanomagnetite is predominant, can represent late stages of the concentration of Fe and Ti in residual melts. In gabbro-syenitic complexes, a significant effect on the concentration of Ti and type of ore mineralization, in addition to the primary Ti enrichment and PT-conditions of crystallization, was played by the fluid saturation, alkalies, phosphorus and other components concentration. So, in some cases, an increased alkalies concentration and low-P content in the initial melts of gabbro-syenitic complexes (Oktyabrsky, Malotersyansky) prevents substantial accumulation of Fe and Ti. Whereas the differentiation of less alkaline and phosphorus-enriched initial melts (Davydkovskiy massif, Volodarske deposit) creates more favorable conditions for the accumulation of rich ore mineralization. High-Ti effusive and hypabyssal dike rocks are probably derived from subalkaline basaltic melts, which were formed in intermediate magmatic chambers during pyroxene phenocrysts accumulation and separation of the Ti-enriched residual melt.

*Keywords:* ilmenite, titanomagnetite, titanium ores, differentiation, stratified intrusion, Ukrainian shield.

Надійшла 15.10.2019.