

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.03.047>
УДК 549.552.33 (477)

С.Г. Кривдік, д-р геол.-мін. наук, проф.

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

E-mail: kryvdik@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

О.В. Дубина, д-р геол. наук, доц., пров. наук. співроб.

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

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Навчально-науковий інститут "Інститут геології"

03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90

E-mail: dubyna_a@ukr.net; <http://orcid.org/0000-0002-6003-4873>

ЗБАГАЧЕНИЙ НА НАТРІЙ ТИТАНІТ ІЗ АПОКВАРЦИТОВИХ ФЕНІТІВ ПРИАЗОВ'Я (УКРАЇНА)

В апокварцитових фенітах балки Тунікова виявлено збагачений на натрій (до 3,53 % Na_2O) титаніт в асоціації з лужними амфіболами, егірином, низькоглиноземистими і високофтористими флогопітами, рутилом, бастнезитом-(Ce), монацитом-(Ce), збагаченим на Ва калієвим польовим шпатом, альбітом. Така мінеральна асоціація, як і агнайтова специфіка апокварцитового феніту ($(\text{Na} + \text{K})/\text{Al} > 2$), зумовлені впливом нерозкритої інтрузії магматичних лужних порід (силікатних або карбонатитових), які були джерелом фенітизуючих флюїдів. Збагачений на натрій титаніт містить, ваг. %: Y_2O_3 (до 3,48), Ce_2O_3 (до 0,98), Nd_2O_3 (до 1,13), Nb_2O_5 (0,02—2,8) і F (до 1,94), в незначній кількості FeO і MnO, практично не фіксується Al_2O_3 . Такий титаніт формувався як за рахунок первинного рутилу кварцитів, так і привнесених лужними флюїдами Na_2O , CaO, REE, Y, F. Ізоморфізм $\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$ супроводжувався паралельним заміщенням Y, REE $\rightarrow \text{Ca}$, частково $\text{O} \rightarrow \text{F}$, тоді як інші типи ізоморфізму, характерні для титанітів лужних порід, з одночасним ізоморфізмом $\text{Na} + \text{Nb} \rightarrow \text{Ca} + \text{Ti}$ або $\text{Nb} + \text{Fe}(\text{Al}) \rightarrow 2\text{Ti}$, у ньому практично не проявляються через невисокий вміст Nb у рутилі і в привнесених флюїдах, а також через збідненість на глинозем кварцитів.

Ключові слова: Na-збагачений титаніт, рутил, фенітизовані кварцити, лужні породи.

Вступ. Титаніт є поширеним акцесорним мінералом магматичних і метаморфічних гірських порід, зокрема лужних силікатних порід та їхніх екзоконтактових фенітових ореолах. Завдяки здатності нагромаджувати велику кількість мікроелементів, особливо LREE, Nb, Ta і Zr, титаніт та інші акцесорні фази, такі як апатит і перовскіт, мають важливе значення у вивченні генезису, геохіміч-

ної еволюції та умов формування. Хоча у Східному Приазов'ї відомі численні відслонення фенітизованих порід (Kryvdik et al., 2013), часто питання про генетичний зв'язок їх із певним типом магматичних порід, які слугували джерелом лужних флюїдів, залишається нез'ясованим. Знахідки Nb-, Zr- і LREE-збагачених різновидів титаніту в лужних силікатних породах і карбонатитах є до-

Цитування: Кривдік С.Г., Дубина О.В. Збагачений на натрій титаніт із апокварцитових фенітів Приазов'я (Україна). *Мінерал. журн.* 2024. 46, № 3. С. 47—54. <https://orcid.org/10.15407/mineraljournal.46.03.047>

© 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/>)

волі поширеними, проте Na-збагачені різновиди, або натротитаніт, є рідкісними.

Мета роботи — викласти результати досліджень Na-збагаченого титаніту (вперше виявленого в Україні), порівняти його із подібними титанітами з інших порід і регіонів і запропонувати петрогенетичну інтерпретацію хімічних особливостей таких різновидів титаніту.

Методи дослідження. Дослідження виконано на сканувальному мікроскопі *TESCAN MIRA 3 LMU* (Інститут геології та мінералогії ім. В.С. Соболева СВ РАН, 2010—2012 рр.). Хімічний склад рудних мінералів із фенітів балки Тунікова (рутил, ільменіт) визначено на мікрозонді *JEOL JXA-8100*. Параметри зйомки: струм 30 нА, прискорювальна напруга 20 кВ, розмір мікрозондового пучка 2 мкм. Стандарти: рутил та ільменіт (Ti), MnFe_2O_4 (Mn, Fe), ZnFe_2O_4 (Zn), Cr_2O_3 (Cr), LiNbO_3 (Nb), MgAl_2O_4 (Mg, Al). Склад лужних амфіболів із фенітів Дмитрівки, використаних для порівняння, визначено на мікрозонді *Camebax-Micro*. Валові аналізи порід і частково лужних амфіболів б. Тунікова виконано в хімічній лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України.

Геологічне положення. Апокварцитові феніти та фенітизовані кварцити б. Тунікова є одним із численних проявів фенітизації у Приазов'ї. Фенітизовані кварцити та розвинені по них апокварцитові феніти виявлено у ході розчистки площі у кілька десятків квадратних метрів ($47^\circ 23' 21,1''$ $37^\circ 25' 53,6''$), у балки Тунікова, лівої притоки балки Валі-Тарама. Цей прояв знаходиться в 9 км південніше Октябрського лужного масиву, в 1,0 км південніше с. Краснівка. Характер відслонення не дає змоги визначити масштаб поширення кварцитів, як і ту частину, що піддавалась лужному метасоматозу, але інші невеликі відслонення на цій ділянці свідчать про наявність і фенітизованих гранітоїдів, і апофенітових альбітитів.

Досліджувана порода має неоднорідну будову, у найменш змінених ділянках складена переважно (до 90 % і більше) кварцом із вкрапленістю амфіболу, рутилу, інколи монациту. Первинна структура кварциту не збереглась унаслідок інтенсивних метасома-

тичних перетворень. У більш змінених метасоматичними процесами ділянках, які, ймовірно, приурочені до тріщинуватості, спостерігаються агрегати і прожилки (до кількох сантиметрів за потужністю) егірину та лужного амфіболу (ряд Mg-рибекіт — Mg-арфведсоніт) з високофтористим флогопітом, рутилом і титанітом, монацитом-(Ce) та бастнезитом-(Ce), мінералом серії коронадит $\text{Pb}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$ — голандит $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$, цирконом. Ці мінерали наявні як розсіяна вкрапленість, так і у вказаних прожилках егірину та лужного амфіболу і детально розглянуті авторами в іншій публікації (Kryvdik et al., 2013), де титаніту приділено мало уваги, хоча підвищений вміст Na був дещо незвичним: відмічено тільки межі варіацій вмісту Na_2O , Y_2O_3 , REE, Nb_2O_5 і F в цьому мінералі. Вже тоді було зафіксовано високий вміст Na_2O (до 3,5 %), що загалом трапляється доволі рідко в природних титанітах. У переважній більшості опублікованих аналізів титанітів вміст Na_2O не перевищує 0,2—0,4 %. Проте в титанітах із масивів агап'їтових фельдшпатоїдних порід (Хібінський, Ловозерський) фіксуються коливання вмісту Na_2O від 1,4 до 3,18 %. У малін'їтах і ювітах Покрово-Кириївського масиву в деяких аналізах титаніту також зафіксовано до 1,3—1,7 % Na_2O . Нефелінові сієніти цього масиву мають значну подібність з однойменними породами Хібінського масиву. Підвищений вміст Na_2O (0,8—0,9 %) відмічено і в титаніті з Октябрського масиву (Lazarenko (ed.) *Mineralogy of Azov region*, 1981). Титаніт із масиву Верхне Еспе (Казахстан) містить до 5,55 % Na_2O , що дало підстави виділити новий мінерал — натротитаніт (Stepanov et al., 2012). Цей мінерал наявний в екзоконтакті гранітного масиву в асоціації з мікрокліном, альбітом, кварцом, лужним амфіболом, егірином, біотитом, астрофілітом, куплетськітом, тарбагатаїтом, бафертиситом, цзиньшацьзянітом, нарсарсукітом, мінералами групи пірохлору, колумбітом, рутилом, ільменітом, цирконом, ельпідитом. Більшість із названих мінералів спостерігаються у різних проявах фенітизованих порід Приазов'я і, як згадано вище, частково у апокварцитових фенітах б. Тунікова.

Коротка характеристика титаніту та результати мікрозондових досліджень. Тита-

Рис. 1. Взаємовідношення рутилу і збагаченого на натрій титаніту у апокварцитових фенітах б. Тунікова: *a* — зростання рутилу і титаніту; *b* — облямівка збагаченого на натрій титаніту навколо рутилу. Мінерали: амфібол (Amp), бастнезит-(Ce) (Bsn), монацит-(Ce) (Mnz), кварц (Qz), рутил (Rt), титаніт (Ttn)

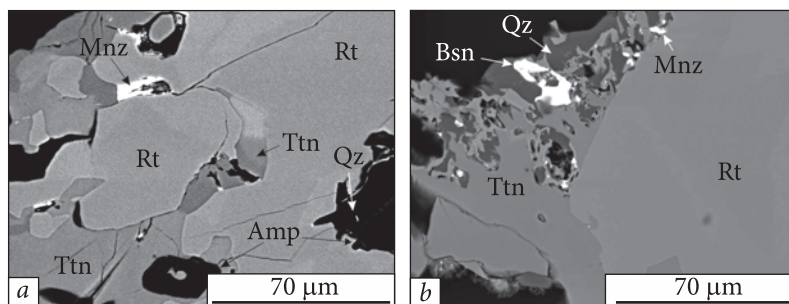


Fig. 1. Relationship between rutile and Na-enriched titanite in apokvartzite fenites of the Tunikova gully: *a* — intergrowth of rutile and Na-enriched titanite; *b* — rim of Na-enrich titanite around rutile. Minerals: amphibole (Amp), bastnaesite-(Ce) (Bsn-Ce), monazite-(Ce) (Mnz), quartz (Qz), rutile (Rt), titanite (Ttn)

ніт є третім після рутилу та ільменіту головним мінералом—концентратором титану апокварцитових фенітів. Валові хімічні аналізи останніх наведено у попередній статті (Kryvdik et al., 2013), тому тут обмежимось зазначенням деяких петрологічних особливостей породи, з якої ми дослідили Na-збагачений титаніт. У наведених п'яти хімічних аналізах апокварцитових фенітів коефіцієнт аґаїтності $(Na + K)/Al$ коливається в межах 2,72—6,96, що зумовлено наявністю згадуваних вище лужних мінералів (егіріну, амфіболів серії рибекіт-арфведсоніт. Це позначилось і на хімізмі досліджуваного збагаченого на Na (і безалюмінієвого) титаніту.

Титаніт, порівняно з іншими титановими мінералами, трапляється доволі рідко. Він виявлений у двох фрагментах породи (рис. 1). Просторово титаніт тісно пов'язаний з рутилом, який утворює кристали до 400 μm і, очевидно, є первинним мінералом кварцитів. Належність мінералу до рутилу підтвердив рентгеноструктурний аналіз. Поряд із однорідними (на BSE-знімках), досить часто трапляються зерна рутилу із неоднорідною ("плямистою") будовою. Світліші ділянки таких зерен збагачені на Nb (до 5,2 % Nb_2O_5 , меншою мірою Fe і Cr), тоді як у зернах рутилу однорідної будови домішка Nb не фіксується. Інколи у "плямистих" зернах рутилу є включення дрібного лужного амфіболу та низькоглиноземистого фторфлогопіту, що, як і "плямиста" будова рутилу, пояснюється впливом фенітизуючих флюїдів і активізацією іонообмінних процесів, або перекристалізацією. Титаніт спостерігається як дрібні зерна у тріщинах рутилу (рис. 1, *a*), або як облямівки навколо рутилу (рис. 1, *b*). Розмір

цих агрегатів змінюється в межах 10—50 μm , потужність облямівок до 30 μm . У деяких зернах титаніту спостерігаються грані під гострим кутом, які, ймовірно, оконтурюють ромбоподібні кристалики мінералу. Іноді за рахунок первинного рутилу по периферії кристалізується ільменіт, без титаніту, з високим вмістом Mn або і Zn (до 18 % MnO і 7,5 % ZnO), що також відображає лужні умови заміщення рутилу.

На BSE-фото поверхні кристаликів титаніту проявляється неоднорідність у світлих і темних тонах, зумовлена відмінностями хімічного складу мінералу. Світліші ділянки мають підвищений вміст Nb_2O_5 (2,79 %), за високого Na_2O (2,87 %) та низького REE (0,64 %) (таблиця). На другій ділянці титаніт досить неоднорідний за хімічним складом: світліші частини мінералу збагачені Y_2O_3 (до 3,48 %) і REE (0,84 % Ce_2O_3 і 1,13 % Nd_2O_3), а темніші — 0,98 і 1,65 % Y_2O_3 за близьких значень REE. Водночас спостерігається позитивна кореляція між вмістом Y_2O_3 і Na_2O (максимальне зафіксоване значення останнього 3,53 %).

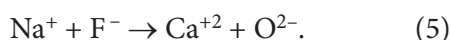
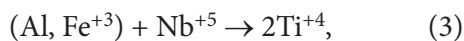
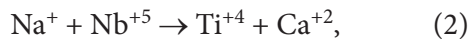
Подколи такі облямівки титаніту представлені складними зростаннями кварцу, бастнезиту-(Ce) і монациту-(Ce) (рис. 1, *b*). Також на периферії новоутвореного титаніту помітна зовнішня тонка облямівка (до 5 μm), яка представлена Ti-фазою (86,6 % TiO_2 — рутил?).

Ще одна цікава особливість хімізму досліджуваного титаніту — відсутність (не зафіксовано) Al_2O_3 та низький вміст FeO і MnO, але останній дещо переважає над FeO. Окрім того, у всіх аналізах зафіксовано підвищений вміст F (1,14—1,34 %).

Вважається, що Na входить у кристалічну ґратку титаніту паралельно із REE, заміщуючи Ca, для компенсації валентності гетеро-валентного ізоморфізму:



Можливі й інші варіанти ізоморфних заміщень:



Так, наприклад, у натротитаніті Верхньоспенського масиву половина катіонів Ca^{+2}

може теоретично заміщуватись Y^{+3} ($\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}$) (Stepanov et al., 2012), хоча, згідно з кристалохімічною формулою ($\text{Na}_{0,39}\text{Ca}_{0,32}\text{Y}_{0,15}\text{REE}_{0,14}$) $_{1,0}$ ($\text{Ti}_{0,95}\text{Nb}_{0,2\dots}$) $_{1,01}\text{Si}_{1,01}\text{O}_4(\text{O}_{3,83}\text{F}_{0,17})$, залишається 0,32 Ca ($\text{Ca}_{0,32}$). Згідно з відомими нам літературними даними, остаточно не з'ясовано, чи існує в природі титаніт із вмістом 0,5 р. ф. у. Na ($\text{Na}_{0,5}\text{Y}_{0,5}$), а тим паче "чисто" натрієвий титаніт із теоретичною формулою $\text{NaTiSiO}_4\text{F}$ (вміст головних елементів — 17,03 % Na_2O , 43,90 TiO_2 , 33,02 SiO_2 , 10,44 F, сума 104,39, з поправкою $-\text{O}=\text{F}_2$ (4,38) = 100,01). Можливо, що мінерал такого складу може бути відмінним за кристалічною структурою від титаніту.

Хімічний склад збагаченого на натрій титаніту з апокварцитових фенітів Приазов'я, % Chemical composition of enriched in Na titanite from apoquartzite fenites in Azov area, %

Component	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	27.86	29.12	29.10	29.96	29.63	29.48	29.10	27.83
TiO_2	39.47	39.98	39.43	38.91	37.81	37.93	38.28	35.00
ZrO_2	—	0.16	0.13	0.10	—	—	—	—
SnO_2	—	—	—	—	—	—	—	0.57
Nb_2O_5	0.18	0.19	0.73	2.79	1.97	1.43	1.47	1.28
V_2O_5	—	—	—	0.40	—	0.37	—	0.36
FeO	0.18	0.11	0.13	0.21	—	—	—	0.23*
MnO	0.23	0.22	0.29	0.34	0.49	0.39	—	0.33
MgO	0.01	0.02	0.03	—	—	—	—	—
CaO	17.70	21.52	21.21	23.00	20.65	21.87	22.21	8.16
Na_2O	3.53	2.57	2.56	2.87	2.88	2.80	2.33	5.55
Y_2O_3	3.48	1.65	0.98	—	—	—	—	7.87
Ce_2O_3	0.84	0.67	0.98	—	—	—	—	0.83
Nd_2O_3	1.13	0.45	1.11	—	0.68	0.48	—	0.35
F	1.17	1.34	1.23	1.14	1.94	1.28	1.28	1.52
$-\text{O}=\text{F}$	0.49	0.56	0.52	0.48	0.81	0.54	0.54	0.64
Sum	95.29	97.44	97.39	99.38 ¹	95.25	95.49	94.13	98.29 ²
Calculated on the basis of 3 cations per formula unit								
Si	0.97	0.98	0.99	0.98	1.02	1.00	1.00	1.01
Ti	1.03	1.01	1.00	0.96	0.98	0.97	0.99	0.95
Nb	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02
Ca	0.66	0.78	0.77	0.81	0.76	0.80	0.82	0.32
Na	0.24	0.17	0.17	0.18	0.19	0.18	0.16	0.39
Y	0.06	0.03	0.02	—	—	—	—	0.15
REE	0.02	0.02	0.02	—	0.01	0.01	—	0.14
Fe+Mn+V+Sn	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	—	—
F	0.13	0.14	0.13	0.12	0.21	0.14	0.14	0.17

Примітка. * (Fe_2O_3); ¹ в суму входить також, ваг. %: 0,14 % SrO ; ² в суму входять також, ваг. %: 0,26 Sm_2O_3 ; 0,46 Gd_2O_3 ; 0,17 Tb_2O_3 ; 2,45 Dy_2O_3 ; 0,16 Ho_2O_3 ; 2,24 Er_2O_3 ; 0,50 Tm_2O_3 ; 2,53 Yb_2O_3 ; 0,28 Lu_2O_3 ; 1—7 — із апокварцитових фенітів Приазов'я (1—4 — мікрозондові аналізи; 5—7 — скани); 8 — натротитаніт із гранітів Казахстану (Stepanov et al., 2012).

Note. * (Fe_2O_3); ¹ including (wt. %): 0.14 % SrO ; ² including (wt. %): 0.26 Sm_2O_3 ; 0.46 Gd_2O_3 ; 0.17 Tb_2O_3 ; 2.45 Dy_2O_3 ; 0.16 Ho_2O_3 ; 2.24 Er_2O_3 ; 0.50 Tm_2O_3 ; 2.53 Yb_2O_3 ; 0.28 Lu_2O_3 ; 1-7 — from apoquartzite fenites, Azov area (1-4 — microprobe analyses; 5-7 — scans); 8 — natrotitanite in granites of Kazakhstan (Stepanov et al., 2012).

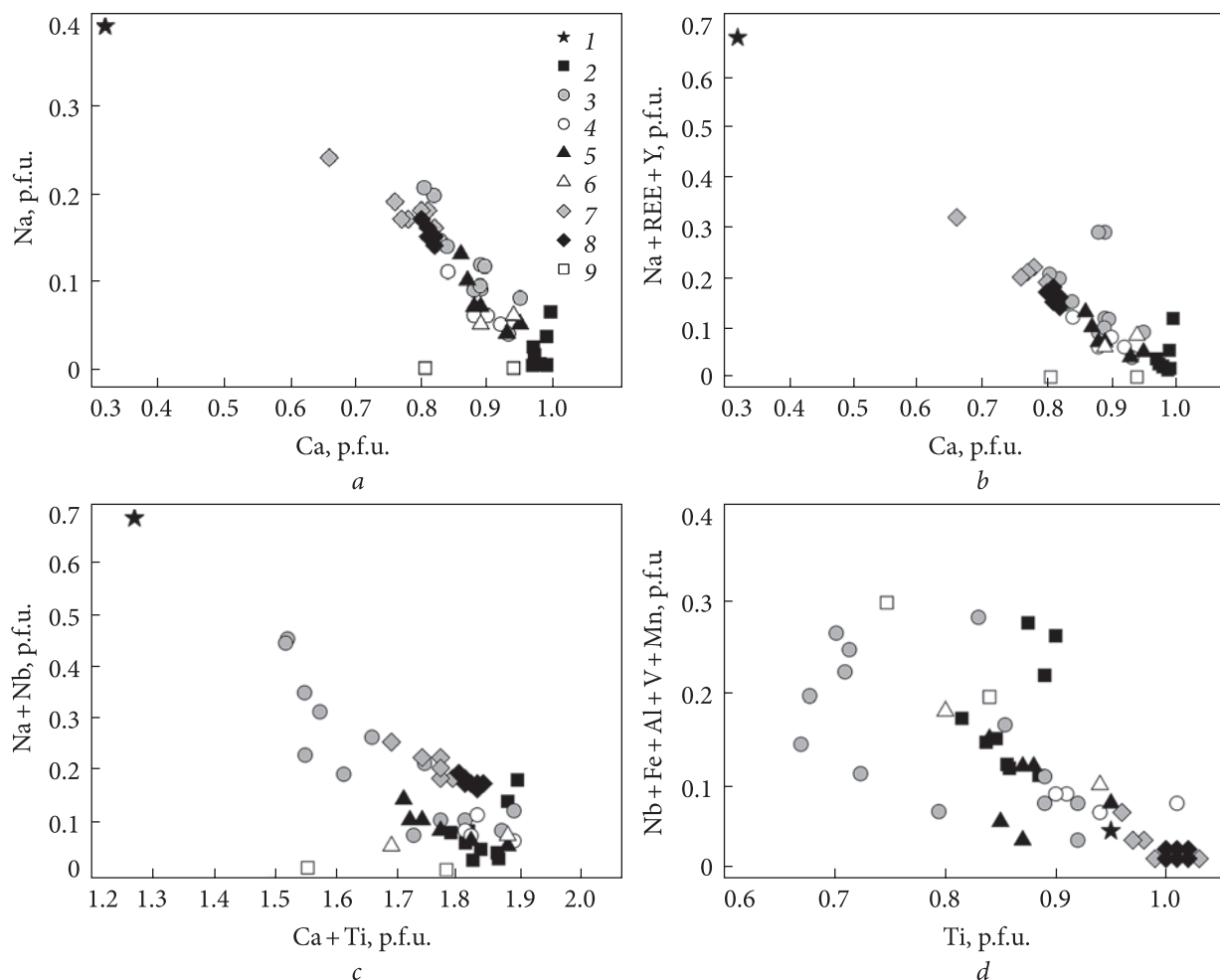
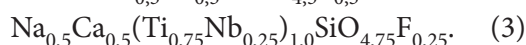
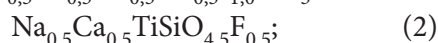
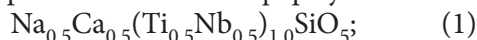


Рис. 2. Особливості ізоморфних заміщень у титанітах лужних порід: 1 — натротитаніт із фенітів, масив Верхнє Еспе (Stepanov et al., 2012); 2 — із ійолітів, мельтейгітів, нефелінових сієнітів, комплекс Ально (Vuorinen, Halenius, 2005); 3 — Хібінський масив (Mineralogy of Azov region, 1981, Liferovich, Mitchell, 2005); 4 — Ловозерський масив (Bussen, Sakharov, 1972); 5 — нефелінові сієніти, Покрово-Кириївський масив (Приазов'я, Україна); 6 — із нефелінових сієнітів, Октябрський масив (Mineralogy of Azov region, 1981); 7 — апокварцитових фенітів і фенітизованих кварцитів б. Тунікова; 8 — фенітів Петрівсько-Гнутівського прояву (Приазов'я, Україна); 9 — фенітів Хлібодарівського прояву карбонатитів (Приазов'я, Україна)

Fig. 2. Features of isomorphic substitutions in titanites of alkaline rocks: 1 — natrotitanite from fenites, the Verhne Espe massif (Stepanov et al., 2012); 2 — from ijolites, melteigites, nepheline syenites, the Alno complex (Vuorinen, Halenius, 2005); 3 — the Khibina massif (Mineralogy of Azov region, 1981; Liferovich, Mitchell, 2005); 4 — the Lovozero massif (Bussen, Sakharov, 1972); 5 — from nepheline syenites, the Pokrovo-Kyryivsky massif (Azov region, Ukraine); 6 — from nepheline syenites, the Oktyabrsky massif (Mineralogy of Azov region, 1981); 7 — from apok quartzite fenites and fenitized quartzites of the Tunikova gully; 8 — fenites of the Petrivsko-Gnutivske carbonatite occurrence (Azov, Ukraine); 9 — fenites of the Khibodarivka occurrence of carbonatite veins (Azov region, Ukraine)

У титаніті реалізується ізоморфізм усіх типів, проте найчіткіше проявлений ізоморфізм (1) і (2) типу (рис. 2). Тобто можна припустити можливість існування різновидів мінералів групи титаніту (натротитаніту) з такими кристалохімічними формулами:



Останній і частково перший різновиди подібні до деяких титанітів із високим вмістом Nb_2O_5 (до 16,4 %), Na_2O (3,2 %) і ZrO_2 (до 9,0 %) (за низького вмісту REE і Y) з лужних порід плато Расвумчор, Хібіни (Liferovich, Mitchell, 2005). Звичайно ці формули ускладнюються за наявності в титаніті домішок Al і Fe, що часто трапляються в опублікованих аналізах титанітів.

Порівняння досліджуваного титаніту зі збагаченими натрієм титанітами інших порід і регіонів. Окрім натротитаніту із масиву Верхнє Еспе (до 5,55 % Na_2O), вміст Na_2O в титанітах інших порід і регіонів не перевищує 3,18 % (Liferovich, Mitchell, 2005). Також титаніти з підвищеним вмістом Na характерні для масивів агпаїтових фельдшпатоїдних сієнітів (Хібіни, Ловозеро), де одночасно із підвищенням концентрації Nb (до 16,4 % Nb_2O_5) різниця зарядів урівноважується підвищенням вмісту Na (до 3,2 % Na_2O). В лужних породах мельтейгіт-йолітового ряду, наприклад комплекс Ально, вміст Na_2O доволі низький (максимальний 0,98 %) (Vuorinen, Halenius, 2005). Слабо проявлені ізоморфні заміщення Ca і в титанітах із карбонатитів (до 1,6 % Na_2O) (Chakhmouradian, Zaitsev, 2002; Chakhmouradian, Reguir, Mitchell, 2003).

Наявні аналізи титанітів (авторські дані) із проявів лужного та карбонатитового магматизму відслонень фенітизованих порід Приазов'я дають змогу порівняти їх із На-збагаченим титанітом б. Тунікова. Так, титаніт із малінітів Покрово-Київського і сієнітів Малотерсянського масиву характеризується помірним вмістом Nb (до 0,76 і 1,63 % Nb_2O_5) і Na (1,67 і 1,28 % Na_2O), але збагачений на Fe (до 3,6 і 4,4 % FeO) та Al (до 2,65 і 2,14 % Al_2O_3). Вміст Na_2O в титанітах із нефелінових сієнітів Октябрського масиву досягає 0,8—0,9 %, Fe (до 2,5—3,95 % FeO + Fe_2O_3) та Al (до 3,39 % Al_2O_3) (Mineralogy of Azov region, 1981). Водночас в альбітитах Дмитрівського прояву, північніше від Октябрського масиву, титаніт взагалі не виявлено, хоча присутня низка рідкісних Ti-силікатів (астрофіліт, хейтманіт, бафертисит, баотит, перолтит, цзиньшацьзяніт) (Sharygin, Kryvdik, Dubyna, 2020). Альбітити цього прояву ми також вважаємо результатом фенітизації вмісних гранітоїдів, хоча їхній генетичний зв'язок із лужними породами Октябрського масиву або нерозкритими карбонатитовими тілами залишається нез'ясованим.

Титаніт із фенітових ореолів карбонатитів різноманітніший. Так, у фенітах Петрівсько-Гнутівського прояву титаніт містить до 1,7 % Nb_2O_5 і до 2,6 % Na_2O , за незначного вмісту FeO (до 0,4 %) і відсутності Al. Титаніт із фенітів Хлібодарівського прояву також формує облямівку навколо рутилу, як і в

кварцитах б. Тунікова, але має помірний вміст Nb (до 1,12 % Nb_2O_5), за відсутності Na і високого значення Fe (до 5,5 % FeO) та Al (до 6,4 % Al_2O_3).

Як бачимо, у титанітах зі згаданих масивів і проявів фіксуються досить широкі варіації із вмістом Nb_2O_5 і практично завжди — підвищений вміст Al_2O_3 і Fe_2O_3 , чим вони відрізняються від виявленого титаніту із б. Тунікова. Останній за вмістом і розподілом головних ізоморфних домішок (високий вміст Na та Y, незначний вміст Fe і Al) подібніший до титаніту із фенітизованих гранітоїдів Петрівсько-Гнутівської дайки.

Причини кристалізації збагачених на натрій титанітів і натротитаніту. Враховуючи незначне поширення (або поодинокі знахідки, як у випадку із натротитанітом) цих мінералів, можна припустити рідкісний збіг у природних умовах декількох факторів. Наприклад, у масиві Верхнє Еспе такими є контакт інтрузії лужних гранітів із основними (збагаченими на Ti) породами, інтенсивна фенітизація яких призвела до рідкісної мінеральної асоціації, зокрема до заміщення більш ранніх Na-титанатів (наприклад, нарсарсукіту) натротитанітом. Очевидно, що подібний (рідкісний) механізм метасоматичних перетворень реалізувався і у кварцитах б. Тунікова, коли лужні і збагачені CO_2 та F флюїди потрапили у надзвичайно сприятливі для їх нейтралізації ділянки (принцип геохімічного бар'єру). Через природне збіднення кварцитів на інші (окрім Si) елементи виявлена асоціація новоутворених мінералів є досить вузькою, порівняно із фенітизованими породами Малотерсянського масиву або альбітитами с. Дмитрівка. Тому висока концентрація Na у флюїдній фазі, окрім реакції із кварцом і кристалізації лужних фемічних мінералів, разом із підвищеною фугітивністю CO_2 і F, підвищеною активністю SiO_2 створювали сприятливі умови для резорбції рутилу та ізоморфного входження Na (та Y) до структури титаніту замість Ca. Такий ізоморфізм відбувався без суттєвого привнесення у кварцити Nb, оскільки концентрація останнього у титаніті подібна до такої у рутилі. Очевидно, фенітизуючими флюїдами, окрім згаданих елементів, привносились і інші, які входять до складу різних мінералів,

зокрема Na-збагаченого титаніту: Fe (егірин і лужні амфіболи), Mn і Zn (Mn- і Zn-збагачений ільменіт, сфалерит, мінерали серії коронадит-голандит), *LREE* (бастнезит-(Ce) і монацит-(Ce)), Sr (монацит) і Ba (мінерали серії коронадит-голандит і Ba-збагачений калієвий польовий шпат).

Зв'язок із материнськими породами. Через агпаїтовий характер досліджуваних фенітизованих кварцитів і апокварцитових фенітів б. Тунікова, типових для процесу фенітизації структур заміщення, та мінеральну асоціацію, не викликає сумніву їхня приналежність до екзоконтактових ореолів нерозкритих тіл лужних магматичних порід. Відомо, що інтенсивну фенітизацію вмісних (особливо кварцових) порід можуть спричинити як карбонатити, так і лужні силікатні породи (міаскітового типу). Зважаючи на близьке розташування Октябрського масиву, а також наявність дайок егіринових мікрофойїтів (Kryvdik, Tkachuk, 1998), відомих у цьому районі (б. Хавалішина, б. Валі-Тарама), генетична спорідненість із лужними породами цього масиву видається достатньо очевидною. Однак в екзоконтактах згаданих дайок мікрофойїтів відсутні ознаки фенітизації, так само вони відсутні і в інших відслоненнях лужних порід Октябрського масиву (контакти нефелінових сієнітів із гранітоїдами), не згадуються вони і у зв'язку із агпаїтовими нефеліновими сієнітами Покрово-Київського масиву. Можливо, це пов'язано із відомим геохімічним парадоксом — агпаїтові силікатні розплави практично не є причиною фенітизації вмісних порід, тоді як розплави міаскітової спеціалізації інтенсивно фенітизують довколишні породи, прикладом яких є екзоконтактові фенітові ореоли навколо Малотерсянського або Вишнево-Ільменогірського масивів. В останньому лужні породи представлені міаскітами.

Водночас Петрівсько-Гнутівська дайка карбонатитів і жильні карбонатити Хлібодарівського кар'єру супроводжені потужними ореолами фенітизації вмісних порід. Відомо, що в карбонатитах титаніт є порівняно рідкісним акцесорним мінералом, який кристалізується переважно на пізніх стадіях за рахунок первинних Ti-вмісних мінералів (перовськіту, ільменіту, титаномagnetиту). Час-

то прояви титаніту пов'язують зі зростанням концентрації у системі лугів чи підвищенням вмісту SiO_2 за рахунок привнесення із вмісних порід у процесі фенітизації, або за рахунок їх часткової асиміляції. Так, наприклад, титаніт у карбонатитах Чернігівського масиву з'являється лише у багатих або збагачених кремнеземом рингітах і сьовітах. Кристалізація титаніту може відбуватись навіть за незначного збільшення вмісту SiO_2 , відносно низького парціального тиску CO_2 і низьких значень температури (150—300 °C). Як зазначають (Chakhmouradian, Reguir, Mitchell, 2003), структурні особливості вказують, що кристалізації титаніту зазвичай передує епізод вивільнення флюїдної фази. Тому титаніт у таких породах розвивається у тріщинах, які є шляхом міграції флюїдів, і часто спостерігається в асоціації (фенітизовані породи б. Тунікова) із лужними фемічними і різноманітними *REE* мінералами. З одного боку, можливість кристалізації синтетичного Zr- і (Na-Nb-Zr)-вмісного титаніту за умов атмосферного тиску дає змогу припускати можливість його кристалізації за низького тиску (у субвулканічних умовах) (Liferovich, Mitchell, 2005). З іншого, у титанітах із карбонатитів слабо проявлені ізоморфні заміщення Ca, тому найвищий вміст Na_2O фіксується тільки у пізніх титанітах, яким властиві низькі концентрації *REE* і Sr, що переважно концентруються у карбонатних і фосфатних мінералах.

Висновки. Асоціація лужних мінералів і агпаїтова специфіка апокварцитових фенітів б. Тунікова зумовлена присутністю нерозкритих магматичних порід (міаскітових сієнітів або карбонатитів), кристалізація яких спричиняла відділення збагаченої леткими компонентами і рідкісними елементами флюїдної фази з її подальшою міграцією у вмісні породи. Тому кристалізація Na-збагачених титанітів, як і лужних фемічних та інших "екзотичних" мінералів, є загальною мінералогічною особливістю лужних магматичних і метасоматичних порід, що утворюються на пізніх стадіях під час реакції первинних Ti-мінералів із лужними розчинами. Такий титаніт формувався як за рахунок первинного рутилу кварцитів, так і привнесених лужними флюїдами Na_2O , CaO, *REE*, Y, F.

Ізоморфізм $\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$ супроводжувався паралельним заміщенням Y , $\text{REE} \rightarrow \text{Ca}$, частково $\text{F} \rightarrow \text{O}$, тоді як інші типи ізоморфізму, типовіші для титанітів лужних порід, з одночасним ізоморфізмом $\text{Na} + \text{Nb} \rightarrow \text{Ca} + \text{Ti}$

або $\text{Nb} + \text{Fe(Al)} \rightarrow 2\text{Ti}$, практично не проявляються через невисокий вміст Nb у первинному рутилі кварцитів і у фенітизуючих флюїдах, а також через збідненість кварцитів на глинозем.

REFERENCES / ЛІТЕРАТУРА

- Bussen, I.V. and Sakharov, A.S. (1972), *Petrology of the Lovozero alkaline massif*, Nauka, Leningrad, 256 p. [in Russian].
 [Буссен, И.В., Сахаров, А.С. (1972), *Петрология Ловозерского щелочного массива*. Ленинград: Наука. 256 с.]
 Chakhmouradian, A.R. and Zaitsev, A.N. (2002), *Canad. Mineral.*, Vol. 40, pp. 1347-1374. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.40.5.1347>
 Chakhmouradian, A.R., Reguir, E.P. and Mitchell, R.H. (2003), *Periodico di Mineral.*, Vol. 72, pp. 107-113.
 Chuhrov, F.N. (ed.) (1978), in: *Minerals. Mineralogy of the Khibina massif*, Vol. 2, Nauka, Moscow, 588 p. [in Russian].
 [Чухров, Ф.Н. (отв. ред.) (1978), *Минералогия Хибинского массива*. В кн.: *Минералы*. В 2-х т. Москва: Наука. Т. 2. 588 с.]
 Kryvdik, S.G. and Tkachuk, V.I. (1998), *Geochemistry*, No. 4, pp. 362-371 [in Russian].
 [Кривдик, С.Г., Ткачук, В.И. (1998), *Геохимия*. № 4. С. 362—371.]
 Kryvdik, S.G., Sharygin, V.V., Morgun, V.G. and Dubyna, O.V. (2013), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 35, No. 4, Kyiv, pp. 99-113 [in Ukrainian].
 [Кривдик, С.Г., Шаригін, В.В., Моргун, В.Г., Дубина, О.В. (2013), *Мінерал. журн.* **35**, № 4. С. 99—113.]
 Lazarenko, E.K. (ed.) (1981), *Mineralogy of Azov region*, Nauk. dumka, Kyiv, 432 p. [in Russian].
 [Лазаренко, Е.К. (отв. ред.) (1981), *Минералогия Приазовья*. Киев: Наук. думка. 432 с.]
 Liferovich, R.P. and Mitchell, R.H. (2005), *Canad. Mineral.*, Vol. 43, pp. 795-812. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.2.795>
 Sharygin, V.V., Kryvdik, S.G. and Dubyna, O.V. (2020), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 42, No. 4, Kyiv, pp. 3-22 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.04.003>
 [Шаригін, В.В., Кривдик, С.Г., Дубина, О.В. (2020), *Мінерал. журн.* **42**, № 4. С. 3—22.]
 Stepanov, A.V., Bekenova, G.K., Levin, V.L. and Hawthorne, F.C. (2012), *Mineral. Mag.*, Vol. 76, No. 1, pp. 37-44. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.1.37>
 Vuorinen, H.J. and Halenius, U. (2005), *Lithos*, Vol. 83, Iss. 1-2, pp. 128-142. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.01.008>

Received 15.12.2023

S.G. Kryvdik, DrSc (Geology and Mineralogy), Prof.

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

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: kryvdik@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-8356-1115>

O.V. Dubyna, DrSc (Geology), Associate Prof.

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

34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology

90, Vasylykivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022

E-mail: dubyna_a@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-6003-4873>

Na-ENRICHED TITANITE IN APOQUARTZITE FENITES FROM AZOV AREA (UKRAINE)

The Na-enriched titanite (up to 3.53 % Na_2O) was found in the apoquartzite fenites of the Tunikova gully (Eastern part of the Azov megablock, Ukrainian Shield). It is observed in association with alkaline amphiboles, aegirine, low-Al and high-F phlogopites, rutile, bastnaesite-(Ce), monazite-(Ce), albite, and Ba-enriched potassium feldspar. This mineral association, as well as the agpaitic specificity of apoquartzite fenites (peralkaline index >2), is the result of the influence of undiscovered intrusion of alkaline igneous rocks (silicate or carbonatite) that were the source of alkaline fluids. In general, the Na-enriched titanite contains (wt. %): Y_2O_3 (up to 3.48), Ce_2O_3 (up to 0.98), Nd_2O_3 (up to 1.13), increased F (up to 1.94), but moderate Nb_2O_5 (0.2-2.8) and negligible content of FeO and MnO, in the almost complete absence of Al_2O_3 . It is assumed that the Na-enriched titanite substitutes the primary rutile of quartzites and reflect high concentration of Na_2O , CaO, REE, Y, F introduced by alkaline fluids. The $\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$ isomorphism was accompanied by parallel substitution Y , $\text{REE} \rightarrow \text{Ca}$, and partially $\text{O} \rightarrow \text{F}$. Other schemes of substitution intrinsic for titanites of alkaline rocks, such as $\text{Na} + \text{Nb} \rightarrow \text{Ca} + \text{Ti}$ or $\text{Nb} + \text{Fe(Al)} \rightarrow 2\text{Ti}$, are practically not manifested that obviously due to the low Nb content in the primary rutile and introduced alkaline fluids, as well as the depletion of quartzite in alumina and iron.

Keywords: Na-enriched titanite, rutile, fenitized quartzites, alkaline rocks.