

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.01.016>
УДК 549.514.63

О.В. Павлюк, канд. геол. наук., наук. співроб.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: alia.pavliuk@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-5234-2908>

В.М. Павлюк, гол. геолог, мол. наук. співроб.

Державне підприємство “Українська геологічна компанія”, Правобережна геологічна експедиція
09150, с. Фурси, Україна, вул. Ярослава Мудрого, 1А

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

E-mail: v-pavlyuk@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-7035-8505>

РУТИЛ ІЗ ЗЕЛЕНОЯРСЬКОГО ТИТАН-ЦИРКОНІЄВОГО РОЗСИПУ ТА ЙОГО МОЖЛИВІ КОРИННІ ДЖЕРЕЛА

Досліджено рутил із Зеленоярського неогенового титан-цирконієвого розсипу. Середній розмір кристалів рутилу становить 0,25 мм. Він представлений еліпсоподібними, округлими, короткопризматичними, ізометричними й видовженопризматичними кристалами різного ступеня обкатаності з елементами розчинення на поверхні деяких з них. Рутил вирізняється різноманіттям кольорів у діапазоні від чорного до жовтого зі значним переважанням кристалів чорного та коричневого забарвлення. Зафіксовано закономірний зв'язок концентрації різних домішкових елементів та їхнє поєднання із забарвленням рутилу. Найвищий середній уміст домішкових елементів зафіксовано в кристалах зеленого кольору, найнижчий — у світло-коричневих. Загалом 61 % зерен дослідженого рутилу містять домішки: V_2O_5 (30 % рутилів; середній вміст оксиду 1,28 %), Nb_2O_5 (25 %; 1,38 %), FeO (24 %; 1,10 %), WO_3 (9 %; 0,91 %), ZrO_2 (9 %; 0,85 %), Al_2O_3 (2 %; 0,70 %), Cr_2O_3 (5 %; 0,60 %), SiO_2 (7 %; 0,57 %). Розраховано температуру утворення рутилу за цирконієвим термометром. Вона відповідає температурам гранулітової та еклогітової фацій метаморфізму, менша частина зерен відповідає температурам утворення магматичних порід, широко розповсюджених в кристалічному фундаменті південно-західної частини Українського щита. Кластерний аналіз дає змогу виділити щонайменше п'ять груп серед досліджених кристалів. Згідно з хімічним складом, джерелами рутилів можуть бути дезінтегровані метапелітові породи, пегматити, ендербіти та їхні похідні, широко розповсюджені в Дністрівсько-Бузькому мегаблоці Українського щита, та досі не знайдені еклогітоподібні породи.

Ключові слова: рутил, хімічний склад, морфологія, титан-цирконієвий розсип.

Вступ. Рутил є найстійкішою та найпоширенішою поліморфною модифікацією діоксиду титану. Це характерний акцесорний мінерал у багатьох метаморфічних і магматичних утвореннях та часто у великій кількості перебуває в осадових відкладах. Окрім важливого економічного значення, він відіграє помітну роль в пошуковій і генетичній мінералогії. Його застосовують у мінералогічних,

петрохімічних та геохімічних дослідженнях — як мінералогічний барометр; для вивчення ізотопного складу таких елементів як O, Lu-Hf, U-Pb; термометрії Zr в рутилі; (U/Th)-Ge термохронології та інших дослідженнях. Завдяки вмісту елементів-домішок, рутил можна використовувати для досліджень геохімічних процесів у корі та мантії, а також для визначення джерел його походження. У

Цитування: Павлюк О.В., Павлюк В.М. Рутил із Зеленоярського титан-цирконієвого розсипу та його можливі коринні джерела. *Мінерал. журн.* 2022. 44, № 1. С. 16—31. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.01.016>

Зеленоярському титан-цирконієвому розсипу рутит завжди розглядався як головний носій титану, його походженню та імовірному зв'язку з алмазоносністю не приділялося належної уваги. Тому в цій роботі ми зосередились на вивченні його морфології, хімічного складу та інших характеристиках для визначення його можливих генетичних типів корінних джерел.

Геологічна будова. Зеленоярський титан-цирконієвий розсип розташований поблизу с. Новоживотів Оратівського району Вінницької області. Рудні поклади залягають у пісках верхнього горизонту новопетрівської світи полтавської серії міоцену. Розсип відкрито під час проведення геологічної зйомки масштабу 1:50 000 [13] і детально вивчено під час пошуково-оцінювальних робіт (И.И. Бондарь, 1964)*. У плані Зеленоярський розсип — вузька і практично пряма смуга довжиною 14 км і шириною від 20—100 м на флангах, до 0,5—1 км у центральній її частині (рис. 1). Ця смуга у центральній частині родовища поділяється на три зближені лінзи довжиною 13,6, 7,3 і 3,6 км. Спостерігається незначний ухил родовища уздовж осі на південь і по розрізу на схід. Найзбагаченіша рудними мінералами західна лінза. Ширина її коливається у межах 40—200 м. Потужність рудних покладів від 0,5 до 15 м, середня — 3,8 м. Глибина залягання покладів від 18 до 34 м. Довжина покладів та їхня збагаченість рудними мінералами зменшується у північно-східному напрямку, а також уздовж простягання на південний схід. Два найдовші поклади мають промисловий вміст ільменіту, лейкоксену, рутилу, циркону, ставроліту та дистену.

Згідно з поглядами С.М. Цимбала [10], Зеленоярський розсип і піски новопетрівської світи, поширені в районі розсипу, мають алювіальне походження. Цю думку підтримують автори з Інституту геологічних наук НАН України [1], стверджуючи, що продуктивна товща (верхній горизонт) новопетрів-

ської світи, яка залягає на пісках берекської світи олігоцену, відноситься до руслової фації. Геологи Правобережної геологічної експедиції відносять відклади новопетрівської світи в районі розсипу до фацій субаквально-морської групи [3]. Про це свідчить знахідка відбитків морських пелеципод і гасторопод в горизонті берекської світи, що підстилає піски новопетрівської світи, та складений товщею світло-сірих і білих цукроподібних кварцових пісків потужністю 8—20 м (рис. 2). Піски каоліністі, слабо відсортовані, косо- і горизонтально-шаруваті. Серед них переважають дрібнозерністі різновиди: 67,6 % становить фракція 0,25—0,10 мм. Ці піски залягають на відкладах межигірської світи та, меншою мірою, на розмитій поверхні бучацьких відкладів і на корі вивітрювання кристалічного фундаменту, переважно палеопротерозойських гранітоїдів тетіївського і уманського комплексів. Верхній, продуктивний, горизонт складений різнозерністими кварцовими пісками потужністю до 20 м. Піски охристо-бурі, жовті та світло-сірі. За гранулометричним складом серед них переважають дрібно- і середньозерністі різновиди: фракції 0,63—0,25 мм (44,0 %), 0,25—0,10 мм (36,3 %). Контакт між верхнім та нижнім горизонтами чіткий.

Рудоносність. У розрізі продуктивної товщі на тлі безрудних і слаборудних пісків тра-

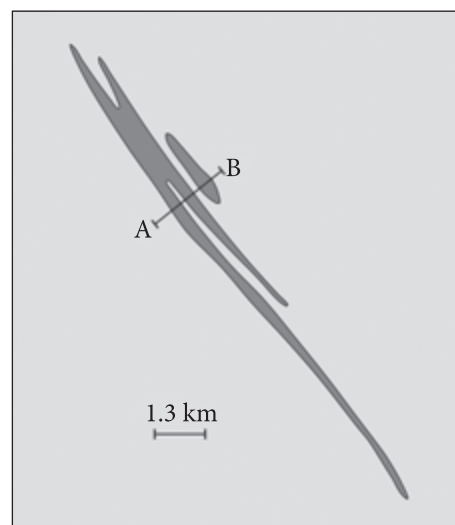


Рис. 1. Схематичний план рудного тіла Зеленоярського розсипу

Fig. 1. Schematic plan of the ore body of the Zelenyi Yar placer

* Бондарь И.И. Отчет о результатах поисково-разведочных работ на титан, проведенных Правобережной геологической экспедицией на территории центральной части Украинского щита (юго-запад Киевской и северо-восток Винницкой областей) в 1963—1965 гг. Киев: Геоинформ, 1964. 351 с.

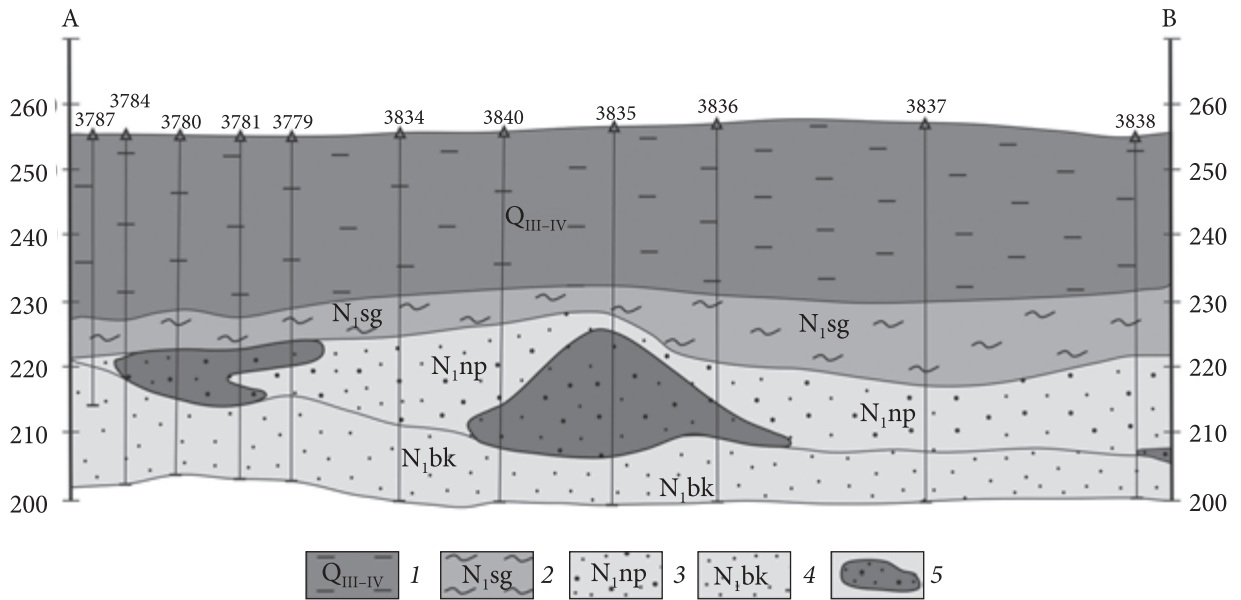


Рис. 2. Розріз Зеленоярського розсипу по лінії А-В: 1 — суглинки четвертинні; 2 — глини строкаті; 3 — різнозернисті піски новопетрівської світи; 4 — дрібнозернисті піски новопетрівської світи; 5 — контур рудного тіла

Fig. 2. Section of the Zelenyi Yar placer along the line A-B: 1 — Quaternary loams; 2 — variegated clays; 3 — multi-grained sands of the Novi Petrivtsi suite; 4 — fine-grained sands of the Novi Petrivtsi suite; 5 — the contour of the ore body

пляються лінзоподібні тіла з вмістом важких мінералів до 1000 кг/м³. У важкій фракції шліхів переважають змінений (лейкоксенізований) ільменіт (33,3 %), рутил (14,0 %), циркон (7,7 %), дистен + силіманіт (14,0 %), ставроліт (23,0 %) і турмалін (8,0 %). У незначній кількості наявні анатаз, брукіт, андалузит, баделейт, хромшпінеліди, корунд, топаз, шпінель, монацит, ксенотим, гранат. Мінерали важкої фракції переважно добре обкатані. Розмір зерен здебільшого становить 0,16—0,25 мм (75—82 %) і 0,10—0,16 мм (15—22 %). Нижче наводимо середній розмір рутилу та головних мінералів Зеленоярського розсипу, за даними Сімферопольського Інституту мінеральних ресурсів (И.Ф. Кашкаров и др., 1965) *, мм: циркон — 0,145, рутил — 0,170, ільменіт — 0,180, лейкоксен — 0,187, дистен — 0,221, ставроліт — 0,223, турмалін — 0,226.

За співвідношенням між головними рудними мінералами (ільменіт + рутил — циркон—

дистенові мінерали) Зеленоярське родовище подібне до Тарасівського, розташованого в 53 км на північний схід від Зеленоярського. Мінерали важкої фракції мають розмір, який обернено пропорційно залежить від їхньої питомої маси, і в середньому він коливається від 0,145 мм для циркону до 0,226 мм для турмаліну. Склад і типоморфні особливості важких мінералів вказують на їхнє місцеве походження, переважно з кори вивітрювання гнейсів і кристалосланців росинсько-тікицької серії та різноманітних гранітоїдів Росинсько-Тікицького мегаблоку [10]. Знахідки імпактних алмазів свідчать про їхнє транспортування водними потоками з Білилівської (відстань 65 км), або Іллінецької (відстань 38 км) астроблем (Э.В. Мельничук, 1988) **.

У табл. 1 наведений вміст і запаси рудних мінералів у межах центральної частини розсипу. Характерною особливістю Зеленоярського розсипу є те, що середній розмір його

* Кашкаров И.Ф., Полканов Ю.А., Квач Л.И. Изучение вещественного состава и обогатимости титан-циркониевых песков Зеленоярского месторождения. Отчет по теме № 3.3.1.7/17С. Симферополь, 1965. 136 с.

** Мельничук Э.В. Результаты поисков коренных источников алмазов в центральной и западной части Украинского щита. Отчет по работам Правобережной ГРЭ за 1983—1988 гг. Киев: УТГФ, 1988. 233 с.

рудних мінералів, що складає 0,3 мм, суттєво більший від інших подібних йому титан-цирконієвих розсипів цього регіону (їхній розмір 0,1—0,25 мм, а в Тарасівському родовищі вони ще дрібніші).

Ще однією особливістю Зеленоярського розсипу є значний вміст дрібних алмазів: один алмаз можна знайти в 10—15 кг рудного піску. За час досліджень з розсипу вилучено майже 1000 кристалів алмазу розміром від 0,1 до 0,45 мм. Згідно з [14] та з даними геологів Правобережної геологічної експедиції [6], алмази полігенні: лампроїт-кімберлітові, еклогіто-гнейсові, імпактні та неясного генезису. У табл. 2 наводимо узагальнену характеристику найвивченіших алмазів, згідно з даними (Э.В. Мельничук, 1988).

Як видно з табл. 2, серед алмазів розсипу переважають безбарвні, рідше жовті, цілі та

частково пошкоджені октаедри і куби розміром 0,2—0,3 мм еклогіто-гнейсового і кімберлітового походження.

Висока, порівняно з іншими титан-цирконієвими розсипами, алмазоносність зумов-

Таблиця 1. Вміст (кг/т) і запаси (тис. т) рудних мінералів Зеленоярського розсипу
Table 1. Content (kg/t) and reserves (thousand tons) of ore minerals of the Zelenyi Yar placer

Мінерал	Рудні мінерали	
	вміст	запаси
Ільменіт	25,9	300,0
Рутил	10,2	120,0
Циркон	5,8	70,0
Лейкоксен	1,0	12,0
Дистен + силіманіт	12,4	140,0

Таблиця 2. Характеристика алмазів Зеленоярського розсипу, %
Table 2. Characteristic of diamonds of the Zelenyi Yar placer, %

Характеристика	Параметри	Кількість алмазів	
		із свердловин	із розчистки
Загальна кількість алмазів, од.		66	506
Розмір, мм	0,1—0,2	24	12
	0,2—0,3	62	66
	0,3—0,4	10	20
	0,4—0,5	4	2
	0,5—1,0	0	1
Габітус	Октаедр	37	22
	Куб	25	51
	Ромбододекаедр	6	19
	Додекаедр	3	0
	Комбіновані форми	6	7
	Пластинки	3	2
	Неправильні форми	20	0
Колір	Безбарвні	37	70
	Сірі	12	4
	Жовті	32	5
	Зелені	10	8
	Бузкові	12	13
Ступінь збереженості	Цілі	28	62
	Пошкоджені	56	1
	Уламки	1	37
	Скалки	15	0
Генезис	Еклогіто-гнейсовий	64	Немає даних
	Кімберлітовий	32	
	Імпактний	3	

лює необхідність дослідити вірогідні мінерали-супутники, а саме: хромшпінелід, ільменіт і рутил. Піропів у розсіпі досі не виявлено. Ця робота присвячена результатам дослідження рутилу Зеленоярського розсіпу.

Поширення рутилу. Рутил поширений в усіх породних різновидах західної частини Українського щита (УЩ). Максимальний його вміст у гнейсах — 36,8 г/т, мінімальний в ендербітах — 0,8 г/т. Для прикладу наводимо його вміст в найпоширеніших породах південної частини Росинсько-Тікицького мегаблоку. Як бачимо з табл. 3, рутил найпоширеніший в гнейсах і мігматитах, однак у складі загальної суми акцесорних мінералів цих порід він займає скромне місце.

У процесі вивітрювання кристалічних порід рутил накопичується разом з іншими акцесорними мінералами. Покажемо це на прикладі гранітоїдів (граніти, мігматити) території досліджень (неопубліковані дані авторів) (табл. 4). Як бачимо з табл. 4, найінтенсивніше рутил накопичується у зоні жорстви. Вгору по розрізу кори темп накопичення спадає. Порівняно зі свіжими гранітами, вміст рутилу в їхній корі вивітрювання зростає у 1,95 разів.

Середній вміст рутилу в безрудних пісках новопетрівської світи становить 84,8 г/т, тобто зростає у 5,1 разів порівняно з корама гра-

нітоїдів. Водночас він переміщується на третю позицію в рейтингу з 23 акцесорних мінералів. Середній вміст рутилу в Зеленоярському розсіпі становить 10200 г/т, тобто зростає у 120,3 разів, порівняно з безрудними пісками. Рейтинг залишається на третьому місці. Якщо у складі суми акцесоріїв мігматитів "внесок" рутилу становить 0,51 %, у корах гранітоїдів — 0,60 %, то в новопетрівських пісках — 12,03 %, а в Зеленоярському розсіпі — 13,5 %. Рутил разом з ільменітом, дистеном, ставролітом, цирконом, турмаліном та лейкоксоном складає "сімку" гідродинамічно стійких мінералів з максимальним накопиченням в міоценових титан-цирконієвих розсіпах.

Методи дослідження рутилу. Зерна рутилу відібрано з важких фракцій трьох проб за допомогою біокулярного мікроскопа МБС-1. Для відображення повної картини відібрано кристали всіх представлених в даних пробах форм та забарвлення. Морфологію і хімічний склад рутилу досліджено за допомогою електронного мікроскопа JSM-6700F з енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 за допомогою методу SEM-EDS в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України. Всього було досліджено 284 зерна рутилу.

Таблиця 3. Вміст рутилу в головних породах південної частини Росинсько-Тікицького мегаблоку
Table 3. The content of rutile in the main rocks types of the southern part of the Ros-Tikych megablock

Породи	Кількість аналізів	Вміст рутилу, г/т	% від суми акцесорних мінералів	Позиція в рейтингу акцесорних мінералів
Мігматити	107	72,9	0,51	9
Гнейси	86	33,9	0,11	11
Граніти звенигородського комплексу	64	5,2	0,08	12
Амфіболіти	122	4,2	0,03	15
Кристалосланці	89	2,1	0,03	12

Таблиця 4. Накопичення рутилу в корах вивітрювання гранітоїдів
Table 4. Accumulation of rutile in the weathering crusts of granitoids

Порода	Кількість аналізів	Вміст рутилу, г/т	% від суми акцесорних мінералів
Граніти свіжі	1452	8,5	0,07
Жорства гранітів	190	36,3	0,90
Жорств'яно-глиниста зона	350	14,4	0,66
Глиниста зона	254	10,1	0,013
Середнє по корах вивітрювання гранітів	875	16,6	0,60

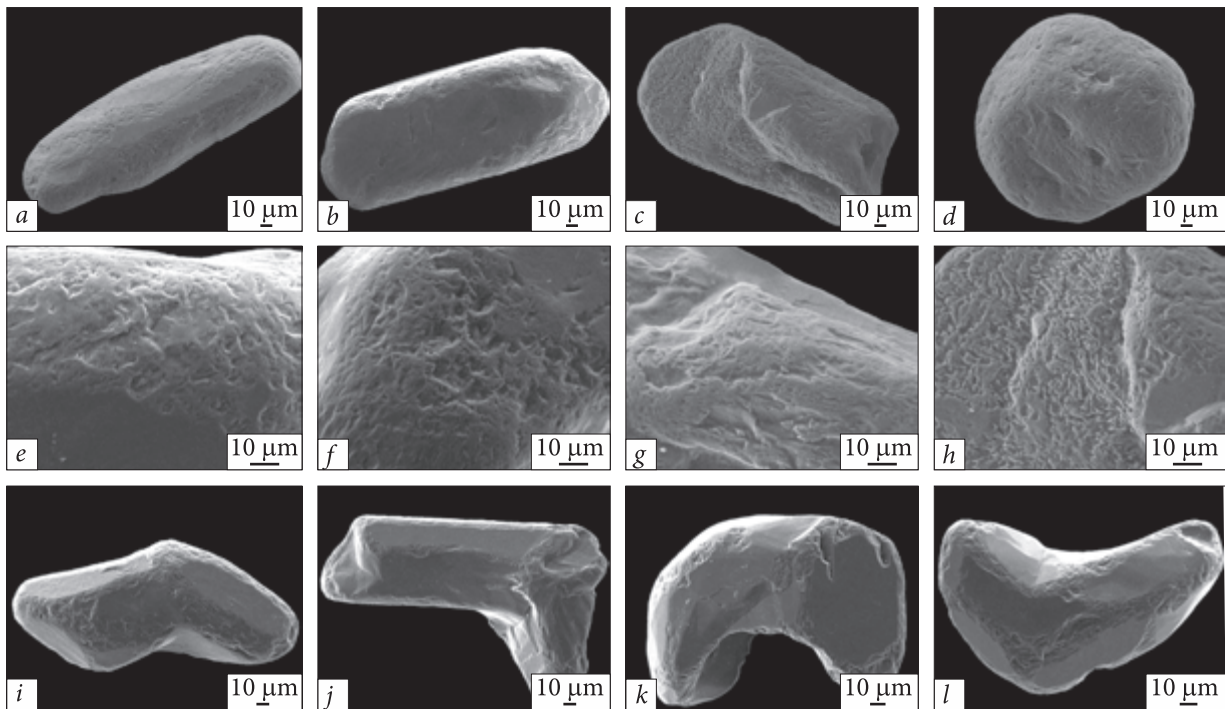


Рис. 3. Кристали рутилу із Зеленоярського розсіпу: *a* — видовженопризматичний кристал; *b* — ідіоморфний призматичний кристал; *c* — короткопризматичний кристал; *d* — обкатаний кристал; *e, f* — скульптури механічного зносу; *g, h* — скульптури хімічного розчинення; *i–l* — полісинтетичні двійники

Fig. 3. Rutile crystals from the Zelenyi Yar placer: *a* — elongated prismatic crystal; *b* — euhedral prismatic crystal; *c* — short prismatic crystal; *d* — rounded crystal; *e, f* — sculptures of the mechanical wear; *g, h* — sculptures of the chemical dissolution; *i–l* — polysynthetic twins

Забарвлення рутилу. Загалом рутил може мати різноманітне забарвлення, яке залежить від наявності домішкових елементів та від ступеня окиснення титану. Червоне та коричнево-червоне забарвлення часто характерне для зерен рутилу із домішками Fe^{3+} , різновиди, що містять Nb й Ta мають коричнево-зеленувате забарвлення. Наявність домішок W, Mo, Sb надає рутилу блакитнуватий відтінок, а Zr — зеленуватий [28]. Згідно з [20], об'ємні дефекти, що утворюються в кристалі під час відновлення титану, генерують центри забарвлення і спричиняють зміну забарвлення від прозорого до чорного, а повторне окиснення усуває дефекти і відновлює колір. Дослідження авторів з використанням методу електронного парамагнітного резонансу показали, що темніші кристали рутилу демонструють вищу концентрацію протяжних об'ємних дефектів, що пов'язані з Ti^{3+} , таких як кристалографічні площини зсуву. Водночас зменшується концентрація дефектів заміщення, пов'язаних з

кисневими вакансіями і титановими інтерстиціями, порівняно зі світлішими кристалами. Рутил Зеленоярського розсіпу вирізняється різноманіттям кольорів у діапазоні від чорного до жовтого, а саме: чорного, коричневого, брунатно-червоного, бурштинового, жовтого та зеленувато-коричневого. Значний відсоток становлять кристали темних кольорів: чорного та коричневого — 71 %, кількість червоних та світло-коричневих — 20 %, жовтих — 9 %. Часто в прозорих кристалах спостерігається неоднорідність забарвлення. Розподіл рутилу за кольором та хімічним складом дав змогу виявити певні залежності. Так, в кристалах зеленого забарвлення спостерігається найвищий середній вміст Fe_2O_3 (1,4 %) та Nb_2O_5 (2,07 %). Загалом ці два домішкові елементи корелюють між собою, тому не дивно, що саме в рутилі певного забарвлення вони утворюють найвищий вміст. Окрім того, зеленуваті кристали мають найнеоднорідніше забарвлення, ймовірно, спричинене найвищим сумарним середнім вміс-

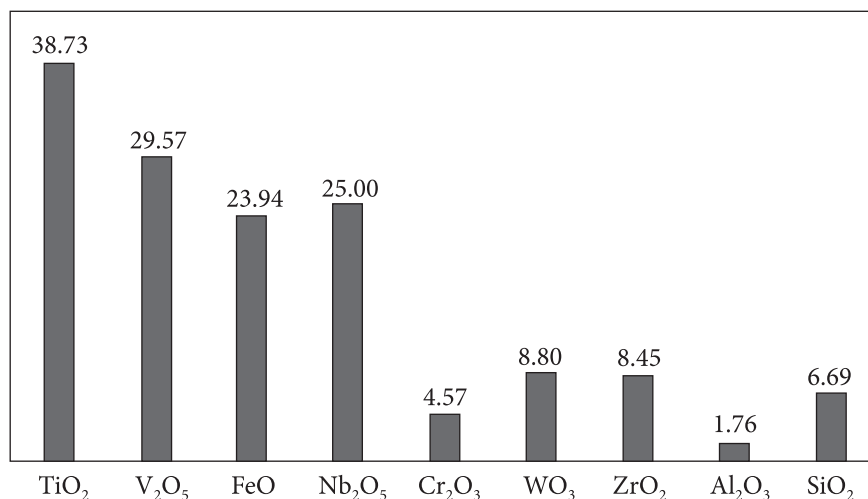


Рис. 4. Співвідношення "чистого" рутилу (100 % TiO₂) та рутилу із елементами-домішками в Зеленоярському титан-цирконієвому розсіпі, %

Fig. 4. The ratio of "pure" rutile (100% TiO₂) and rutile with impurity elements in the Zelenyi Yar titanium-zirconium placer, %

том домішкових елементів (7,81 %), які ізоморфно входять в структуру кристалів чи у вигляді вrostків інших мінералів. Рутил чорного забарвлення є другим за сумарним середнім вмістом домішкових елементів (6,90 %). Цирконій (1,20 %), алюміній (0,57 %) та кремній (0,59 %) у чорному рутилі утворюють найвищий вміст, порівняно з рутилами іншого кольору. Дещо нижчий вміст, порівняно з зеленим рутилом, в ньому мають залізо (1,15 %) та ніобій (1,53 %). Ванадій найвищий середній вміст (1,42 %) концентрує в рутилі коричневого кольору, хром (0,92 %) — в рутилі червоного кольору, вольфрам (1,32 %) та кремній (0,59 %, як і в чорному рутилі) — в кристалах жовтого забарвлення. У світло-коричневих рутилах сумарний середній вміст домішкових елементів є найнижчим (5,47 %). Отже, прослідковується закономірний зв'язок концентрації домішкових елементів із забарвленням кристалів рутилу.

Розмір та морфологія рутилу. Розмір досліджених нами кристалів рутилу із Зеленоярського титан-цирконієвого родовища коливається від 0,05 до 0,4 мм, середній розмір становить 0,25 мм. Середнє значення коефіцієнта видовження становить 2. Досліджений рутил представлений добре обкатаними еліпсоїдної форми кристалами (35 %), короткопризматичними та ізометричними кристалами (45 %), а також видовженопризматичними кристалами (20 %) середньої та слабкої обкатаності з добре розвиненими гранями призм {110} і {100}, зрідка збереженими дипірамидами {111} і {101} (рис. 3). Зрідка трапляються колінчасті двійники та кристали гол-

частого обрису. Такий низький відсоток подовжених кристалів може свідчити про значний перемив даного розсіпу. На поверхні деяких кристалів, окрім слідів зносу, спостерігаються елементи розчинення.

Хімічний склад рутилу. Рутили Зеленоярського титан-цирконієвого розсіпу містять домішки V, Fe, Nb, Zr, W, Cr, Al, Si (61,27 % від усіх досліджених зерен) (рис. 4). У межах зерен вони розподілені нерівномірно. Деякі елементи концентрують вищий вміст переважно в центральних частинах зерен. Це стосується передусім вольфраму (77 %), хрому (75 %), кремнію та алюмінію (обидва по 66,7 %), а також заліза (65,2 %). Ніобій та ванадій також концентрують вищий вміст в центральній частині порівняно з периферією зерна, проте лише в 59 % та в 51 % відповідно. Цирконій, навпаки, демонструє вищий вміст переважно в крайових частинах рутилу (у 62 %). Неоднорідний розподіл домішок, ймовірно, пов'язаний із розвиненими зонами росту.

Ванадій. Найпоширенішою домішкою серед досліджених зерен є ванадій (містить 29,57 % кристалів рутилу). Середній вміст V₂O₅ в рутилі становить 1,28 % за максимального 2,16 %. Подібний вміст оксиду ванадію фіксується в рутилі з алювіо-флювіальних розсіпів пегматитової провінції Хагендорф (Hagendorf), Німеччина [21], з лужних порід, фенітів та карбонатитів Північного Трансбайкалля (РФ) [12, 40, 22]. Загалом ванадій є досить поширеною домішкою в рутилі з різних типів порід, що не дає можливості надійного прогнозування корінних джерел рутилу.

Ніобій після ванадію є другою за поширенням домішкою в дослідженому рутилі, вирізняється високою сумісністю з титаном. Загалом він фіксується у 25 % кристалів рутилу Зеленоярського титан-цирконієвого розсипу. Максимальний вміст Nb_2O_5 сягає 5,12 %, за середнього в рутилі з домішкою ніобію 1,38 %. Ніобій демонструє позитивну кореляцію із залізом (коефіцієнт кореляції — КК 0,50). Загалом, концентрація ніобію в рутилі з мафітових порід, еклогітів, кімберлітів та карбонатитів сягає не вище 1—2,9 % [7, 25, 37, 40], в перидотитах — 0,9—4,5 % [29], проте інколи він сягає і досить високих значень у цих породах. Зазвичай ніобій в рутилі демонструє позитивну кореляцію з танталом та негативну з ванадієм [32], проте в рутилі Зеленоярського розсипу тантал взагалі не фіксується, а з ванадієм не прослідковується ніякої кореляції. Ніобій разом з хромом в рутилі можна використовувати для розрізнення джерел походження рутилу, а саме: з метамфітових чи метапелітових материнських порід [36, 43, 47]. Автори згаданих публікацій зазначають, що рутили з фельзитових гранулітів можуть мати високий вміст ніобію (Nb_2O_5 до 4 %), а рутили зі значенням $Nb_2O_5 < 0,11$ %, імовірно надходили з метамфітів (наприклад, еклогітів чи основних гранулітів). Рутили з амфіболітів можуть мати як вищі значення ніобію, так і нижчі. Досліджені нами ніобійвмісні рутили, найвірогідніше, надходили з дезінтегрованих метапелітових порід (гнейсів, кристалічних сланців), розташованих в області зносу.

Залізо. Рутил із домішками заліза становить 23,94 % від усіх досліджених зерен. Максимальний вміст FeO — 3,76 %, за середнього серед залізвмісних рутилів 1,1 %. Згідно з даними [9], спостерігається тенденція збагачення залізом еклогітових рутилів у алмазозносних кімберлітах. Залізо використовують як індикатор метаморфічного походження рутилів, особливо у тих випадках, коли його вміст понад 0,13 % [36, 46]. Інколи високий вміст заліза може бути пов'язаний з ламелями ільменіту в рутилі, або титаногематиту. Проте у випадку рутилів із Зеленоярського розсипу про ламелі ільменіту ми не маємо змоги говорити, оскільки проаналізовані кристали на мікроскопічному рівні мають

гомогенний вигляд. Вміст заліза в рутилі залежить від багатьох факторів, а саме: складу вмісної породи, фугітивності кисню, тиску та температури. Фугітивність кисню контролює вміст Fe^{3+} , тобто наявність Fe^{3+} в рутилі означає високу фугітивність кисню під час росту кристалів. Отже, розрахувавши вміст Fe^{3+} та Fe^{2+} із загального FeO за допомогою методу, розробленого G.T.R. Droop в 1987 р. [23], можливо буде наступним етапом оцінити та порівняти вплив фугітивності кисню на ріст кристалів рутилу із осадових та корінних порід, що дасть додаткові відомості про походження залізвмісних рутилів даного розсипу.

Вольфрам є у 8,8 % досліджених рутилів. Середній вміст WO_3 в кристалах рутилу становить 0,91 %, за максимального 2,98 %. Згідно з літературними джерелами, вольфрам у рутилі з порід різного ступеня метаморфізму може сягати як дуже низького вмісту (0,001—0,02 %) [33, 34], так і аномально високого (до 12,36 %) [39]. Високий вміст вольфраму в рутилі зазвичай пов'язаний із металевими рудними покладами. Подібний до досліджуваних рутилів вміст WO_3 зафіксовано в рутилі з гранітів та рідкіснометалевих пегматитів: 0,01—2,13 % вольфраму [15, 17], тому ми не виключаємо, що вольфрамвмісний рутил Зеленоярського розсипу надходив із місцевих гранітів.

Цирконій. Рутил з домішками цирконію становить 8,5 %, його середній вміст — 0,85 %, за максимального 2,11 %. У 65 % зерен рутилу цирконій має вищий вміст у периферійних частинах зерен. Цей елемент досить часто наявний в рутилі з різних порід. Невелика кількість ZrO_2 наявна в рутилі з пегматитів (до 0,24 %) [17], еклогітів (0,01—0,37 %) [8, 25, 35]. У включеннях рутилу в еклогітових і перидотитових гранатах із кімберлітів, а також в корових гранатах вміст цирконію не перевищує 0,7 % [35]. У метапелітових породах вміст ZrO_2 фіксується в межах 0,08—1,5 % [24]. Імовірно, цирконійвмісний рутил Зеленоярського розсипу найподібніший до рутилів із метапелітів. Варто зауважити, що чутливість приладу, на якому зроблено аналіз хімічного складу, не дає змогу виявити вміст ZrO_2 менше 0,01 %, а отже, і рутили, що утворилися за температури нижче 550 °С.

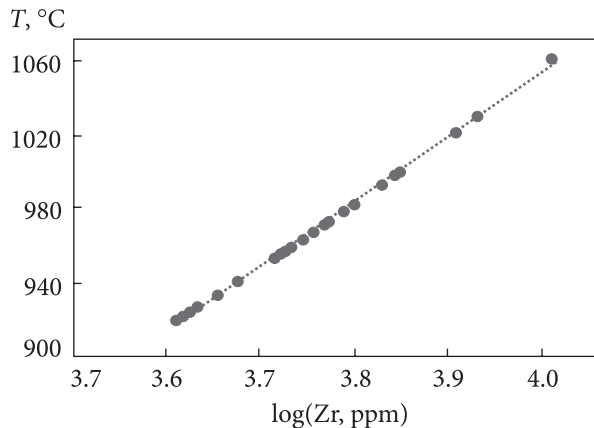


Рис. 5. Графік регресійної моделі оцінювання температури утворення рутилу

Fig. 5. Graph of regression model for estimating the temperature of rutile formation

Розподіл цирконію в рутилі має стійку залежність від температури утворення [46]. Ми розрахували температуру за формулою

$$T(^{\circ}\text{C})_{\text{rutile}} = \frac{4470 \pm 120}{(7,63 \pm 10) - \log(\text{Zr})} - 273,$$

розробленою Е.В. Watson [44], яку автор запропонував використовувати саме для детритових рутилів. На основі цієї формули проведено оцінювання температури рутилу із Зеленоярського розсипу (рис. 5).

Як видно з рис. 5, частина рутилів відповідає температурам гранулітової (750—1000 °C) та еклогітової (900—1100 °C) фацій метаморфізму, інша — магматичним породам. Загалом цей діапазон температури відповідає глибинам літосферної мантії (≈ 60 —85 км) [2]. Отже, корінними джерелами "гранулітових" рутилів, найімовірніше, є ендербіти та їхні похідні, широко поширені в Дністровсько-Бузькому мегаблоці УЩ. Корінні джерела "еклогітових" рутилів поки що не знайдені.

Алюміній лише зрідка наявний в зеленоярському рутилі і міститься в 1,76 % зерен. Його максимальний вміст становить 0,84 %, середній — 0,7 %. У 67 % кристалів рутилу алюміній утворює вищий вміст всередині зерен. Прослідковується позитивна кореляція вмісту алюмінію з вмістом заліза (КК — 0,51). Алюміній є одним з найповільніше дифундувальних елементів домішок в рутилі. Нещодавню дослідження свідчать, що алюміній можна використовувати як геотермобарометр [27]. Він є надійнішим за цирконієвий термометр

завдяки повільній дифузії, а також стійкіший до високих температур. На відміну від цирконію, він довше утримується в рутилі. Наприклад, за $T 900$ °C інформація про вміст Al в рутилі буде зберігатись протягом ≈ 3 млрд рр. у центрі зерна розміром 250 мкм, а інформація про вміст Zr зберігатиметься за однакових умов протягом 300 тис. років. Окрім того, інформація про вміст Al буде краще зберігатися під час субсолідусних термічних змін, що можуть відбуватися після кристалізації [19]. Вміст алюмінію в рутилі із різних порід дещо відмінний. Найподібнішим до рутилу із Зеленоярського розсипу за вмістом алюмінію є рутил із кварцових жил і пегматитів Чехії, вміст Al_2O_3 в них досягає 0,83 % [4]. Також оксид алюмінію в межах 0,1—1,0 % містять рутили еклогітового парагенезису, водночас уміст оксиду хрому в них $< 0,2$ %, а оксиду заліза — 0,2—3,4 % [5]. Частина кристалів рутилу з Зеленоярського розсипу має подібний вміст вказаних елементів. Отже, можливо алюмінійвмісний рутил із цього розсипу походить з місцевих пегматитів та еклогітів.

Хром зрідка трапляється в дослідженому рутилі, всього 4,57 % досліджених зерен містять домішку хрому. Середній вміст Cr_2O_3 становить 0,6 %, за максимального 1,38 %. Здебільшого хром утворює вищий вміст в центральній частині зерен (75 %). Згідно з [36], рутил із кратонно-мантійних метасоматичних асоціацій, як правило, багатий на Cr, діапазон вмісту Cr_2O_3 в ньому 0,64—9,75 %. В діамантоносних еклогітових породах рутил містить хром в межах 0,06—0,41 % [7, 41]. Низький вміст Cr_2O_3 ($< 0,4$ %) також зафіксовано в рутилах з корових утворень. Рутил з метасоматичних перидотитових ксенолітів [26, 29, 31] має Cr_2O_3 від 0,4 до 1,7 % і займає проміжну позицію між високохромистими мантійними рутилами і низькохромистими коровими рутилами. Основна маса кімберлітових рутилів містить Cr_2O_3 від 1,7 до 3,32 % [16, 35, 42, 48]. Однак материнські породи цих рутилів можуть бути різноманітними (ультрабазити, карбонатити, лампроїти, лампрофіри та інші різновиди). Нещодавно нами зафіксовано хромвмісні рутили в апобазитових мігматитах із підвищеним вмістом хрому з двох свердловин у межах Бердичівського підняття. Отже, зеленоярські хромв-

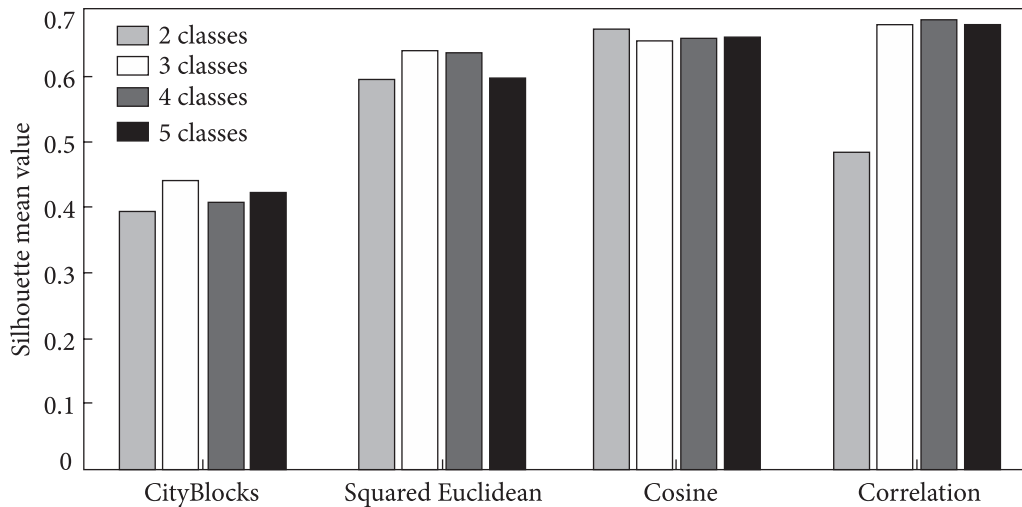


Рис. 6. Показник якості розподілу рутилів залежно від кількості апріорно вибраних класів і математичної метрики

Fig. 6. Indicator of the quality of rutile distribution depending on the number of a priori selected classes and mathematical metrics

місні рутили подібні до рутилів з корових утворень, перидотитових ксенолітів, а також еклогітів метаморфічних комплексів [25, 30].

Кремній. Домішки кремнію зафіксовано в 6,69 % рутилів. Середній вміст кремнію в цих зернах становить 0,57 %, за максимального 1,21 %. Як і алюміній, кремній в 67 % досліджених рутилів утворює вищий вміст у середній частині зерен. Також на рівні з алюмінієм, кремній є дуже повільно дифундувальним елементом, дифузія Si демонструє від'ємну залежність від фугітивності кисню [19]. Його розчинність в рутилі збільшується зі зростанням температури та тиску, тиск має дещо менший вплив. Низька фугітивність кисню знижує розчинність кремнію в рутилі, тоді як вода незначно впливає на вказаний процес [38]. Завдяки цій властивості, кремній в рутилі можна буде застосовувати для розрахунків температури кристалізації. Такий геотермометр матиме переваги перед цирконієвим, оскільки кремній є стійкішим до дифузійних змін. Згідно з літературними даними [25, 11], кремній у невеликих кількостях інколи міститься в рутилах з еклогітів (0,02—0,36 %), в карбонатитах (до 0,51 %) [18], в кварцових жилах (0,06—0,12 %) [45, 4]. Отже, кремній є найхарактернішим для рутилів з глибинних порід, тому кремнійвмісний рутил Зеленоярського родовища, імовірно, має глибинне походження.

Класифікація рутилів за хімічним складом.

За допомогою математичних методів зеленоярський рутил поділено на групи, що мають подібний хімічний склад. Для цього з вибірки виокремлено проби із 100 % вмістом TiO_2 . Це здійснено для отримання якіснішої картини кластеризації рутилів із домішковими елементами. Отже, у нас до початку кластеризації вже виокремлено один кластер рутилів. Над рештою даних здійснено процедуру центрування та нормування за вмістом елементів для отримання однорідніших даних та подальшої класифікації. Щоб розділити рутили на класи, було використано математичний метод К-середніх (*K-means*). Такий підхід дає змогу здійснювати класифікацію даних на основі групування досліджуваних зрізків та знаходження центрів груп, які від-

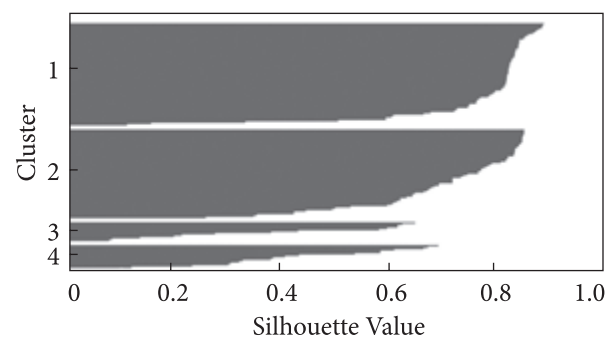


Рис. 7. Силуетна гістограма гомогенності класів
Fig. 7. Silhouette histogram of class homogeneity

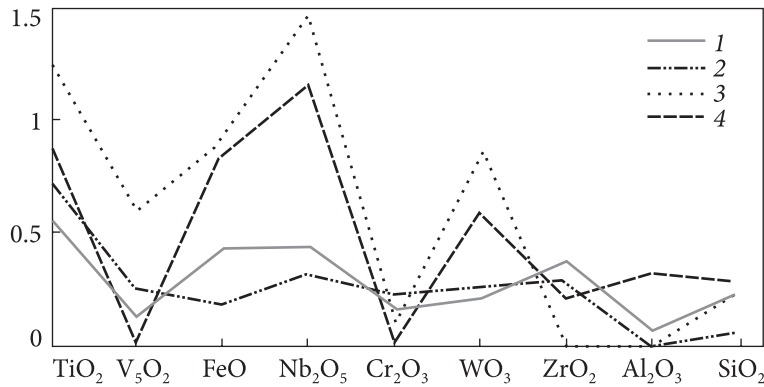


Рис. 8. Стандартне відхилення вмісту елементів рутилу в рамках класів — 1; — 2; 3; ---- 4

Fig. 8. Standard deviation of rutile elements content within the clusters — 1; — 2; 3; ---- 4

повідують середнім значенням усіх представників цієї групи. Він є ітеративним, в ньому здійснюється мінімізація відстані від центру до крайніх представників групи. Дана відстань розраховується на основі попередньо вибраних математичних метрик та апріорно заданої кількості класів, на які потрібно розділити досліджувану вибірку.

Для досліджень вибрано такі метрики: Мангеттенська відстань, квадрат Евклідової відстані, косинусоїдальна і кореляційна відстані. Точність та якість класифікації характеризується показником розділення (рис. 6). Чим ближчий цей показник до одиниці, тим точніше навчено модель і краще обрано метрику. Як бачимо з рис. 6, найвищу якість розділення рутилів на класи отримуємо у ході використання кореляційної відстані та апріорно заданої кількості класів рівної чотирьом.

Для додаткової перевірки наших попередніх розрахунків проведено тестування віддаленості представників класів від центру

кластера. Показник максимального наближення кожного із взірців до центру угруповання та його відносна віддаленість від центрів сусідніх класів представлена у вигляді силуетної гістограми на рис. 7. Чим більша кількість представників класу має математичний показник, що наближається до одиниці, тим більше гомогенним є клас. Як видно з рисунка, обрана модель дає змогу отримати високий рівень гомогенності для першого та другого класу, третій та четвертий клас мають значно гірші показники гомогенності. Це значною мірою зумовлено набором даних, адже кількість взірців, що потрапляють в дані класи, є незначною.

В табл. 5 представлено показники середнього вмісту елементів по класах, окрім класу зі 100 % TiO_2 . Як бачимо, перший клас серед інших вирізняється найвищим вмістом цирконію та найнижчим вольфраму. Другий клас характеризується високим вмістом заліза та найвищим ніобію, що є закономірним,

Таблиця 5. Середній вміст і частота зустрічальності елементів у чотирьох класах рутилів із домішками
Table 5. The average content and frequency of occurrence of elements in the four classes of rutile with impurities

Cluster (count of samples)		TiO_2	V_2O_5	FeO	Nb_2O_5	Cr_2O_3	WO_3	ZrO_2	Al_2O	SiO_2
1 (76)	Wt, %	98.86	0.03	0.34	0.39	0.05	0.08	0.16	0.01	0.08
	* FC	100.00	7.89	43.42	48.68	7.89	11.84	18.42	1.32	14.47
2 (14)	Wt, %	94.50	1.20	1.40	2.25	0.03	0.55	0.00	0.00	0.07
	FC	100.00	85.71	85.71	85.71	7.14	42.86	0.00	0.00	7.14
3 (66)	Wt, %	98.24	1.34	0.05	0.11	0.07	0.08	0.10	0.00	0.01
	FC	100.00	100.00	7.58	13.64	9.09	10.61	12.12	0.00	1.52
4 (18)	Wt, %	96.30	0.00	1.44	1.64	0.00	0.22	0.07	0.16	0.18
	FC	100.00	0.00	100.00	72.22	0.00	16.67	11.11	22.22	33.33

* FC — частота зустрічальності.

* FC — frequency of occurrence.

оскільки ці елементи демонструють позитивну кореляцію, водночас алюміній і кремній мають найнижчий вміст. В третьому класі найвищий вміст зафіксовано для ванадію та хрому і найнижчий для заліза, ніобію, вольфраму, алюмінію і кремнію. Четвертий клас відзначається найвищим вмістом заліза та високим ніобію, цим він подібний до третього класу, проте на відміну від нього четвертий клас має також найвищий вміст алюмінію і кремнію.

Як видно з табл. 5, частота зустрічальності елементів у класах загалом збігається з підвищеним середнім вмістом елементів у рутилі, що підтверджує об'єктивність поділу на класи.

На рис. 8 показано стандартне відхилення за вмістом елементів у рамках кожного з класів. Як бачимо, в першому і другому класах дані є досить однорідними, це означає, що рутили не суттєво відмінні за хімічним складом від центру класу, що підтверджує тестування моделі (рис. 6). В інших класах варіативність вища, тобто розмежування на класи за деякими елементами є досить умовним.

Отже, ми отримуємо щонайменше п'ять класів рутилів з подібним хімічним складом, відповідно і джерел його надходження було не менше. Проте, як видно з рис. 6, лише два класи є досить гомогенними, а також клас чистого TiO_2 , інші два — досить неоднорідні, проте розподіл на більшу кількість класів не дає позитивного результату, адже більшої гомогенності класів не вдається досягнути. Визначення належності класів до конкретних груп материнських порід може бути вирішено лише із визначенням хімічного складу рутилу з різноманітних кристалічних порід даної території, на що будуть направлені наші подальші дослідження.

Висновки: Рутил є досить поширеним мінералом кристалічних порід Українського щита, зокрема в області живлення Зеленоярського титан-цирконієвого розсіпу. У міоценових піщаних відкладах Зеленоярського розсіпу він характеризується добре обкатаними, переважно короткопризматичними та

ізометричними кристалами із середнім розміром 0,25 мм. Найпоширенішими є різновиди темного забарвлення (70 %) — чорного та коричневого відтінків. Домішкові елементи містяться в 61 % зернах рутилу. Найпоширенішими з них є V, Nb та Fe, серед інших домішкових елементів зрідка трапляються Sr, W, Al, Si, Zr. Поміж ізоморфних домішок в рутилі найвищий вміст мають ніобій (max 5,12 %) та залізо (max 3,76 %). Температура утворення цирконійвмісних рутилів відповідає температурам гранулітової та еклогітової фацій метаморфізму (900—1000 °C), тобто рутилам з порід, широко поширених в кристалічному фундаменті південно-західної частини Українського щита, а також досі не знайдених еклогітів.

Кластерний аналіз дає змогу виділити за хімічним складом щонайменше п'ять груп серед досліджених кристалів, зокрема рутилів з мафітів і гранітоїдів.

Ніобійвмісні рутили, найвірогідніше, надходили з дезінтегрованих метапелітових порід (гнейсів, кристалічних сланців), розташованих в області зносу. Досліджені рутили з домішкою вольфраму є найближчими до рутилів з гранітів і пегматитів. Корінними джерелами цирконійвмісних "гранулітових" рутилів, найвірогідніше, є ендербіти та їхні похідні, широко поширені в Дністровсько-Бузькому мегаблоці УЩ. Алюмінійвмісний рутил, імовірно, походить з місцевих пегматитів та еклогітів. Корінні джерела "еклогітових" рутилів поки що не знайдені. Кремнійвмісний рутил Зеленоярського родовища, імовірно, має глибинне походження. Визначення вмісту ванадію в рутилі не має прогнозного значення, проте може бути корисним у визначенні температури утворення. Велика кількість рутилу зі 100 % TiO_2 може свідчити про значний час перебування в умовах седиментогенезу. Отже, різна ступінь обкатаності, варіативний хімічний склад, а також визначена температура утворення деяких зерен свідчать, що рутили Зеленоярського родовища мають гетерогенне походження.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ганжа Е.В., Охолина Т.В., Крошко Ю.В. Геологическое строение і рудоносность Зеленоярского титан-циркониевого месторождения. *Зб. наук. праць УкрДГРІ*. 2019. № 3—4. С. 26—38.
2. Гордиенко В.В., Гордиенко И.В., Завгородняя О.В., Логвинов И.М., Тарасов В.Н., Усенко О.В. Геотермический атлас Украины. Киев, 2004. 60 с.

3. Деркач С.С., Зюльцле В.В., Виходцев М.К. та ін. Державна геологічна карта України, м-б 1:200 000. Центральноросійська серія М-35-XXX (Гайсин). ДП "Українська геологічна компанія". Київ, 2018. 144 с.
4. Жердева А.Н., Абулевич В.К. Минералогия титановых россыпей. Москва: Недра, 1964. 239 с.
5. Квасниця В.М., Вишневський О.В. Зростки рутилу з алмазом із кимберлітів трубки "Удачная" (Якутія). *Мінерал. журн.* 2017. **39**, № 3. С. 17—31. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.03.017>
6. Полканов Ю.А. Мелкие алмазы песчаных отложений: распространение, свойства, происхождение, значение. Симферополь: СПД Барановский А.Э., 2009. 228 с.
7. Резвухин Д.И. Гранаты с минеральными включениями оксидов и сульфидов из кимберлитовой трубки Интернациональная: минералогия, геохимия и связь с процессами мантийного метасоматоза в литосферной мантии Мирнинского поля, Сибирский кратон: автореф. дис ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2016. 19 с.
8. Соболев Н.В., Логвинова А.М., Лаврентьева Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В., Козьменко О.А., Рагозин А.Л. Nb-рутил из микроксенолита эклогита кимберлитовой трубки Загадочная, Якутия. *Докл. АН.* 2011. **439**, № 1. С. 102—105.
9. Специус З.В., Сафронов А.Ф. Некоторые особенности состава рутила в эклогитовых ассоциациях и в парагенезисе с алмазом. *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва.* 1986. **6**, Ч. 115. С. 699—705.
10. Цымбал С.Н., Полканов Ю.А. Минералогия титано-циркониевых россыпей Украины. Киев: Наук. думка, 1975. 247 с.
11. Чесноков Б.В. Рутилсодержащие эклогиты Шубинского месторождения на Южном Урале. *Изв. высш. уч. завед. Геол. и разв.* 1959. **4**. С. 124—136.
12. Шлюкова З.В., Цепин А.И., Борисова Е.А., Власова Е.В., Дмитриева М.Т. Новая V, Zr, Nb-разновидность рутила. *Докл. АН СССР.* 1986. **287**, № 4. С. 969—973.
13. Шоцкий И.И., Дегтярева Л.Л., Сидоренко В.А. и др. Геологическая карта м-ба 1:50 000 территории листов М-25-108-А, Б (ГСП-39 ПГЭ КГТ). Киев: Геоинформ, 1962. 233 с.
14. Юрк Ю.Ю., Еременко Г.К., Кашкаров И.Ф., Полканов Ю.А., Яловенко И.П. Алмазы песчаных отложений Украины. Киев: Наук. думка, 1973. 168 с.
15. Belkasmı M., Cuneı M., Pollard P.J., Bastoul A. Chemistry of the Ta-Nb-Sn-W oxides minerals from the Yichun rare metal granite (SE China): genetic implications and comparison with Moroccan and French Hercynian examples. *Mineral. Mag.* 2000. **64**, Iss. 3. P. 507—523. <https://doi.org/10.1180/002646100549391>
16. Voctor N.Z., Boyd F.R. Oxide minerals in a layered kimberlite-carbonate sill from Benfontein, South Africa. *Contr. Mineral. and Petrol.* 1981. **76**. P. 253—259. <https://doi.org/10.1007/BF00375452>
17. Černý P., Novák M., Chapman R., Ferreira K.J. Subsolidus behavior of niobian rutile from the Písek region, Czech Republic: a model for exsolution in W- and Fe²⁺ >> Fe³⁺-rich phases. *J. Geosci.* 2007. **52**. P. 143—159. <http://dx.doi.org/10.3190/jgeosci.008>
18. Chebotarev D.A., Doroshkevich A.G., Klemd R., Karmanov N.S. Evolution of Nb mineralization in the Chuktukon carbonatite massif, Chadobets upland (Krasnoyarsk Territory, Russia). *Period. di Mineral.* 2017. **86**, № 2. P. 99—118. <https://doi.org/10.2451/2017PM733>
19. Cherniak D.J., Watson E.B. Al and Si diffusion in rutile. *Amer. Miner.* 2019. **104**. P. 1638—1649. <https://doi.org/10.2138/am-2019-7030>
20. Diebold U., Li M., Dulub O., Hebenstreit E.L.D., Hebenstreit W. The Relationship Between Bulk and Surface Properties of Rutile TiO₂(110). *Surf. Rev. Lett.* 2000. **7**, №. 5—6. P. 613—617. <https://doi.org/10.1142/S0218625X0000052X>
21. Dill H.G., Melcher F., Füßl M., Weber B. The origin of rutile-ilmenite aggregates ("nigrine") in alluvial-fluvial placers of the Hagendorf pegmatite province, NE Bavaria, Germany. *Miner. Petrol.* 2007. **89**, Iss. 3/4. P. 133—158.
22. Doroshkevich A.G., Wall F., Ripp G.S. Calcite-bearing dolomite carbonatite dykes from Veseloe, North Transbaikalia, Russia and possible Cr-rich mantle xenoliths. *Miner. Petrol.* 2007. **90**. P. 19—49. <https://doi.org/10.1007/s00710-006-0165-1>
23. Droop G.T.R. A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.* 1987. **51**, Iss. 361. P. 431—435. <https://doi.org/10.1180/minmag.1987.051.361.10>
24. Ewing T.A., Hermann J., Rubatto D. The robustness of the Zr-in-rutile and Ti-in-zircon thermometers during high-temperature metamorphism (Ivrea-Verbanò Zone, northern Italy). *Contr. Mineral. and Petrol.* 2013. **165**, № 4. P. 757—779. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0834-5>
25. Gao G., John T., Klemd R., Xiong X. Mobilization of Ti-Nb-Ta during subduction: Evidence from rutile-bearing dehydration segregations and veins hosted in eclogite, Tianshan, NW China. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. **71**. P. 4974—4996. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.027>
26. Gregoire M., Bell D.R., Le Roex A.P. Trace element geochemistry of phlogopite-rich mafic mantle xenoliths: their classification and their relationship to phlogopite-bearing peridotites and kimberlites revisited. *Contr. Mineral. and Petrol.* 2002. **142**, Iss. 5. P. 603—625. <https://doi.org/10.1007/s00410-001-0315-8>

27. Hoff C.M., Watson E.B. Aluminium in rutile as recorder of temperature and pressure. *Goldschmidt Abstracts*. 2018. P. 1035.
28. Jonson G., Weyl W.A. Influence of minor Additions on color and electrical properties of rutile. *J. Am. Ceram. Soc.* 1949. **32**, № 12. P. 398—401.
29. Kalfoun F., Ionov D., Merlet C. HFSE residence and Nb/Ta ratios in metasomatised, rutile-bearing mantle peridotites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2002. **199**, Iss. 1—2. P. 49—65. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00555-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00555-1)
30. Korneliussen A., McLimans R., Braathen A., Erambert M., Lutro O., Ragnhildstveit J. Rutile in eclogites as a mineral resource in the Sunnfjord region, western Norway. *NGU Bulletin*. 2000. **436**. P. 39—47.
31. Litasov K.D., Litasov Y.D., Malkovets V.G., Taniguchi H. Mineralogical study of interstitial phase assemblages in titaniferous peridotite xenoliths from Pliocene basanites of Vitim volcanic field (Transbaikalia, Russia). *J. Northeast Asian Stud.* 2006. **10**. P. 161—175.
32. Liu L., Aulbach S., Li D., Hou Zh. Vanadium and niobium behavior in rutile as a function of oxygen fugacity: evidence from natural samples. *Contr. Mineral. Petrol.* 2014. **167**, № 6. P. 1—22. <https://doi.org/10.1007/s00410-014-1026-2>
33. Luvizotto G.L., Zack T. Nb and Zr behavior in rutile during high-grade metamorphism and retrogression: an example from the Ivrea Verbano Zone. *Chem. Geol.* 2009. **261**, Iss. 3—4. P. 303—317. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.07.023>
34. Luvizotto G.L., Zack T., Triebold S., Eynatten H. Rutile occurrence and trace element behavior in medium-grade metasedimentary rocks: Example from the Erzgebirge, Germany. *Miner. Petrol.* 2009. **97**, № 3—4. P. 233—249. <https://doi.org/10.1007/s00710-009-0092-z>
35. Malkovets V.G., Rezvukhin D.I., Belousova E.A., Griffin W.L., Sharygin I.S., Tretiakova I.G., Gibsher A.A., O'Reilly S.Y., Kuzmin D.V., Litasov K.D., Logvinova A.M., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V. Cr-rich rutile: A powerful tool for diamond exploration. *Lithos*. 2016. **265**. P. 304—311. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.08.017>
36. Meinhold G., Anders B., Kostopoulos D., Reischmann T. Rutile chemistry and thermometry as provenance indicator: an example from Chios Island, Greece. *Sediment. Geol.* 2008. **203**, Iss. 1—2. P. 98—111. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2007.11.004>
37. Ottenburgs R., Fieremans M. Rutile-silicate intergrowths from the kimberlite formations at Mbujimayi (Bakwanga, Zaïre). *Bull. Soc. Belge de Géol.* 1979. **88**, № 3—4. P. 197—203.
38. Ren Y., Fei Y., Yang J., Bai W. SiO₂ solubility in rutile at high temperature and high pressure. *J. Earth Sci.* 2009. **20**, № 2. P. 274—283. <https://doi.org/10.1007/s12583-009-0025-0>
39. Reznitsky L.Z., Sklyarov E.V., Suvorova L.F., Barash I.G., Karmanov N.S. V-Cr-Nb-W-bearing rutile in metamorphic rocks of the Slyudyanka complex, southern Baikal region. *Geol. Ore Depos.* 2017. **59**, № 8. P. 707—719. <https://doi.org/10.1134/S1075701517080086>
40. Ripp G.S., Karmanov N.S., Doroshkevich A.G., Badmatsyrenov M.V., Izbrodin I.A. Chrome-bearing mineral phases in the carbonatites of northern Transbaikalia. *Geochem. Int.* 2006. **44**, № 4. P. 395—402. <https://doi.org/10.1134/S0016702906040069>
41. Sobolev N.V., Yefimova E.S. Composition and petrogenesis of Ti-oxides associated with diamonds. *Int. Geol. Rev.* 2000. **42**, Iss. 8. P. 758—767. <https://doi.org/10.1080/00206810009465110>
42. Tappe S., Kjarsgaard B.A., Kurszlaukis S., Nowell G.M., Phillips D. Petrology and Nd-Hf isotope geochemistry of the Neoproterozoic Amon kimberlite sills, Baffin Island (Canada): evidence for deep mantle magmatic activity linked to supercontinent cycles. *J. Petrol.* 2014. **55**, Iss. 10. P. 2003—2042. <https://doi.org/10.1093/petrology/egu048>
43. Triebold S., von Eynatten H., Luvizotto G.L., Zack T. Deducing source rock lithology from detrital rutile geochemistry: An example from the Erzgebirge, Germany. *Chem. Geol.* 2007. **244**, Iss. 3—4. P. 421—436. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.06.033>
44. Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contr. Mineral. Petrol.* 2006. **151**. P. 413—433. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0068-5>
45. Watson T.L. Geology of a vein occurrence of rutile-ilmenite in a new locality. *J. Washington Acad. Sci.*, 1922, **12**, № 20 P. 447—454.
46. Zack T., Moraes R., Kronz A. Temperature dependence of Zr in rutile: Empirical calibration of a rutile thermometer. *Contr. Mineral. and Petrol.* 2004. **148**, Iss. 4. P. 471—488. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0617-8>
47. Zack T., von Eynatten H., Kronz A. Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies. *Sediment. Geol.* 2004. **171**, Iss. 1—4. P. 37—58. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2004.05.009>
48. Zurevinski S.E., Mitchell R.H. Highly evolved hypabyssal kimberlite sills from Wemindji, Quebec, Canada: insights into the process of flow differentiation in kimberlite magmas. *Contr. Mineral. and Petrol.* 2011. **161**, Iss. 5. P. 765—776. <https://doi.org/10.1007/s00410-010-0561-8>

Надійшла 10.09.2021

REFERENCES

1. Ganzha, E.V., Oholina, T.V. and Kroshko, Ju.V. (2019), *Zbirnyk nauk. prac' UkrDGRI*, No. 3-4, pp. 26-38 [in Russian].
2. Gordienko, V.V., Gordienko, I.V., Zavhorodniaia, O.V., Logvinov, I.M., Tarasov, V.N. and Usenko, O.V. (2004), *Geothermal atlas of Ukraine*, Kyiv, UA, 60 p. [in Russian and English].
3. Derkach, S.S., Ziultsle, V.V. and Vykhodtsev, M.K. et al. (2018), *State Geological Map of Ukraine, scale 1:200 000. Central Ukrainian series M-35-XXX (Gaisin)*, DP Ukr. heol. kompaniia, Kyiv, UA, 144 p. [in Ukrainian].
4. Zherdeva, A.N. and Abulevich, V.K. (1964), *Mineralogy of titanium placers*, Nedra, Moscow, RU, 239 p. [in Russian].
5. Kvasnytsya, V.M. and Vyshnevskiy, O.V. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 39, No. 3, UA, pp. 17-31 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.03.017>
6. Polkanov, Yu.A. (2009), *Small diamonds from sand deposits: distribution, properties, origin, meaning*, SPD Baranovskiy A.Ye. publ., Simferopol, UA, 228 p. [in Russian].
7. Rezvuhin, D.I. (2016), *Garnets with mineral inclusions of oxides and sulfides from the Internatsionalnaya kimberlite pipe: mineralogy, geochemistry and connection with the processes of mantle metasomatism in the lithospheric mantle of the Mirninsky field, Siberian Craton*, Abstr. of geol.-min. sci. dis., Novosibirsk, RU, 19 p. [in Russian].
8. Sobolev, N.V., Logvinova, A.M., Lavrent'eva, Yu.G., Karmanov, N.S., Usova, L.V., Koz'menko, O.A. and Ragozin, A.L. (2011), *Dokl. AN*, Vol. 439, No. 1, pp. 102-105 [in Russian].
9. Specius, Z.V. and Safronov, A.F. (1986), *Notes of the All-Union Mineral. Soc.*, Vol. 6, Ch. 115, RU, pp. 699-705 [in Russian].
10. Tsybal, S.N. and Polkanov, Yu.A. (1975), *Mineralogy of titanium-zirconium placers of Ukraine*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 247 p. [in Russian].
11. Chesnokov, B.V. (1959), *Izv. vyssh. uch. zaved. Geol. i razv.*, Vol. 4, pp. 124-136 [in Russian].
12. Shlyukova, Z.V., Tsepin, A.I., Borisova, E.A., Vlasova, E.V. and Dmitrieva, M.T. (1986), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 287, No. 4, pp. 969-973 [in Russian].
13. Shockiy, I.I., Degtyareva, L.L. and Sidorenko, V.A. (1962), *Geological map of scale 1:50 000 of the territory of sheets M-25-108-A, B (GSP-39 PGE KGT)*, Geoinform publ., Kyiv, UA, 233 p. [in Russian].
14. Jurk, Ju.Ju., Kashkarov, I.F., Polkanov, Yu.A., Eremenko, G.K. and Yalovenko, I.P. (1973), *Diamonds from sandy deposits of Ukraine*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 166 p. [in Russian].
15. Belkasmī, M., Cuney, M., Pollard, P.J. and Bastoul, A. (2000), *Mineral. Mag.*, Vol. 64, Iss. 3, pp. 507-523. <https://doi.org/10.1180/002646100549391>
16. Boctor, N.Z. and Boyd, F.R. (1981), *Contr. Mineral. and Petrol.*, Vol. 76, pp. 253-259. <https://doi.org/10.1007/BF00375452>
17. Černý, P., Novák, M., Chapman, R. and Ferreira, K.J. (2007), *J. Geosci.*, Vol. 52, pp. 143-159. <http://dx.doi.org/10.3190/jgeosci.008>
18. Chebotarev, D.A., Doroshkevich, A.G., Klemd, R. and Karmanov, N.S. (2017), *Period. di Mineral.*, Vol. 86, No. 2, pp. 99-118. <https://doi.org/10.2451/2017PM733>
19. Cherniak, D.Y. and Watson, E.B. (2019), *Amer. Mineral.*, Vol. 104, pp. 1638-1649. <https://doi.org/10.2138/am-2019-7030>
20. Diebold, U., Li, M., Dulub, O., Hebenstreit, E.L.D. and Hebenstreit, W. (2000), *Surf. Rev. Lett.*, Vol. 7, No. 5-6, pp. 613-617. <https://doi.org/10.1142/S0218625X0000052X>
21. Dill, H.G., Melcher, F., Füßl, M. and Weber, B. (2007), *Mineral. Petrol.*, Vol. 89, Iss. 3-4, pp. 133-158.
22. Doroshkevich, A.G., Wall, F. and Ripp, G.S. (2007), *Mineral. Petrol.*, Vol. 90, pp. 19-49. <https://doi.org/10.1007/s00710-006-0165-1>
23. Droop, G.T.R. (1987), *Mineral. Mag.*, Vol. 51, Iss. 361, pp. 431-435. <https://doi.org/10.1180/minmag.1987.051.361.10>
24. Ewing, T.A., Hermann, Y. and Rubatto, D. (2013), *Contr. Mineral. and Petrol.* Vol. 165, No. 4, pp. 757-779. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0834-5>
25. Gao, G., John, T., Klemd, R. and Xiong, X. (2007), *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 71, pp. 4974-4996. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.027>
26. Gregoire, M., Bell, D.R. and Le Roex, A.P. (2002), *Contr. Mineral. and Petrol.*, Vol. 142, Iss. 5, pp. 603-625. <https://doi.org/10.1007/s00410-001-0315-8>
27. Hoff, C.M. and Watson, E.B. (2018), *Goldschmidt Abstracts*, p. 1035.
28. Jonson, G. and Weyl, W.A. (1949), *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 32, No. 12, pp. 398-401.
29. Kalfoun, F., Ionov, D. and Merlet, C. (2002), *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 199, Iss. 1-2, pp. 49-65. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00555-1](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00555-1)
30. Korneliussen, A., McLimans, R., Braathen, A., Erambert, M., Lutro, O. and Ragnhildstveit, J. (2000), *NGU Bulletin*, Vol. 436, pp. 39-47.
31. Litasov, K.D., Litasov, Y.D., Malkovets, V.G. and Taniguchi, H. (2006), *J. Northeast Asian Stud.*, Vol. 10, pp. 161-175.
32. Liu, L., Aulbach, S., Li, D. and Hou, Zh. (2014), *Contr. Mineral. Petrol.*, Vol. 167, No. 6, pp. 1-22. <https://doi.org/10.1007/s00410-014-1026-2>

33. Luvizotto, G.L. and Zack, T. (2009), *Chem. Geol.*, Vol. 261, Iss. 3-4, pp. 303-317. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.07.023>
34. Luvizotto, G.L., Zack, T., Triebold, S. and Eynatten, H. (2009), *Miner. Petrol.*, Vol. 97, No. 3-4, pp. 233-249. <https://doi.org/10.1007/s00710-009-0092-z>
35. Malkovets, V.G., Rezvukhin, D.I., Belousova, E.A., Griffin, W.L., Sharygin, I.S., Tretiakova, I.G., Gibsher, A.A., O'Reilly, S.Y., Kuzmin, D.V., Litasov, K.D., Logvinova, A.M., Pokhilenko, N.P. and Sobolev, N.V. (2016), *Lithos*, Vol. 265, pp. 304-311. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.08.017>
36. Meinhold, G., Anders, B., Kostopoulos, D. and Reischmann, T. (2008), *Sediment. Geol.*, Vol. 203, Iss. 1-2, pp. 98-111. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2007.11.004>
37. Ottenburgs, R. and Fieremans, M. (1979), *Bull. Soc. Belge de Géol.*, Vol. 88, No. 3-4, pp. 197-203.
38. Ren, Y., Fei, Y., Yang, J. and Bai, W. (2009), *J. Earth Sci.*, Vol. 20, No. 2, pp. 274-283. <https://doi.org/10.1007/s12583-009-0025-0>
39. Reznitsky, L.Z., Sklyarov, E.V., Suvorova, L.F., Barash, I.G. and Karmanov, N.S. (2017), *Geol. Ore Depos.*, Vol. 59, No. 8, pp. 707-719. <https://doi.org/10.1134/S1075701517080086>
40. Ripp, G.S., Karmanov, N.S., Doroshkevich, A.G., Badmatsyrenov, M.V. and Izbrodin, I.A. (2006), *Geochem. Int.*, Vol. 44, No. 4, pp. 395-402. <https://doi.org/10.1134/S0016702906040069>
41. Sobolev, N.V. and Yefimova, E.S. (2000), *Int. Geol. Rev.*, Vol. 42, Iss. 8, pp. 758-767. <https://doi.org/10.1080/00206810009465110>
42. Tappe, S., Kjarsgaard, B.A., Kurszlaukis, S., Nowell, G.M. and Phillips, D. (2014), *J. Petrol.*, Vol. 55, Iss. 10, pp. 2003-2042. <https://doi.org/10.1093/petrology/egu048>
43. Triebold, S., von Eynatten, H., Luvizotto, G.L. and Zack, T. (2007), *Chem. Geol.*, Vol. 244, Iss. 3-4, pp. 421-436. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.06.033>
44. Watson, E.B., Wark, D.A. and Thomas, J.B. (2006), *Contr. Mineral. Petrol.*, Vol. 151, pp. 413-433. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0068-5>
45. Watson, T.L. (1922), *J. Washington Acad. Sci.*, Vol. 12, No. 20, pp. 447-454.
46. Zack, T., Moraes, R. and Kronz, A. (2004), *Contr. Mineral. and Petrol.*, Vol. 148, Iss. 4, pp. 471-488. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0617-8>
47. Zack, T., von Eynatten, H. and Kronz, A. (2004), *Sediment. Geol.*, Vol. 171, Iss. 1-4, pp. 37-58. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2004.05.009>
48. Zurevinski, S.E. and Mitchell, R.H. (2011), *Contr. Mineral. and Petrol.*, Vol. 161, Iss. 5, pp. 765-776. <https://doi.org/10.1007/s00410-010-0561-8>

Received 10.09.2021

O.V. Pavliuk, PhD (Geology), Science Researcher

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

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

E-mail: alia.pavliuk@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-5234-2908>

V.M. Pavliuk, Chief Geologist, Junior Research Fellow

State Enterprise "Ukrainian Geological Company", Right Bank Geological Expedition

1A, Yaroslava Mudroho Str., Fursy vill., Ukraine, 09150

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

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

E-mail: v-pavlyuk@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-7035-8505>

RUTILE FROM THE ZELENYI YAR TITANIUM-ZIRCONIUM PLACER AND ITS POSSIBLE PRIMARY SOURCES

Rutile of the Neogene-aged Zelenyi Yar titanium-zirconium placer was studied. The average size of the rutile grains is 0.25 mm that are elliptical, rounded, short-prismatic, isometric, and elongated-prismatic crystals in shape. On the surface of the crystals, elements of physical abrasion of varying degrees, as well as chemical dissolution, are observed. The color of the rutile crystals ranges from black to yellow with black and brown being the most common. A relationship between the concentration of various impurity elements and their variations with the color of the crystals is present. The highest average content of impurity elements is recorded in green rutiles and the lowest in light brown crystals. About 61% of the rutiles contain V_2O_5 (30% of all crystals; average content 1.28%), Nb_2O_5 (25%; 1.38%), FeO (24%; 1.10%), WO_3 (9%; 0.91%), ZrO_2 (9%; 0.85%), Al_2O_3 (2%; 0.70%), Cr_2O_3 (5%; 0.60%), SiO_2 (7%; 0.57%). The temperature of primary rutile crystallization was calculated using Zr-in-rutile thermometry and corresponds to granulite and eclogite metamorphic conditions. Cluster analysis of 284 microprobe analyses of rutile allows at least five groups of crystals to be identified. According to the chemical composition of various rutiles, it can be concluded that they originated from metapelitic rocks, enderbites, and eclogite-like rocks located in the Dniester-Bug megablock of the Ukrainian Shield.

Keywords: rutile, chemical composition, morphology, titanium-zirconium placer.