УДК 551.1/.4; 553.2; 550.93
https://doi.org/10.15407/gof.2020.41.032

Ta-Nb МІНЕРАЛІЗАЦІЯ В РІДКІСНОМЕТАЛЕВОМУ ПЕГМАТИТІ З ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОГО ОБРАМЛЕННЯ ЛИПНЯЗЬКОЇ ГРАНІТ-МІГМАТИТОВОЇ СТРУКТУРИ

С.І. Курило [1, 3]
E-mail: kurylo.sergiy@gmail.com, https://orcid.org/ 0000-0003-4466-6851
Н.М. Лижаченко [2]
E-mail: lyzhachenko@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-8598-0551
С.М. Бондаренко [3]
https://orcid.org/ 0000-0001-7948-3583
В.О.Сьомка [3]
https://orcid.org/0000-0001-5202-4045
О.В. Грінченко [4]
https://orcid.org/0000-0003-3030-1720

[1] *Інститут наук про Землю, Словацька академія наук 97411, Банська Бистриця, Словаччина, Думбієрська, 1*
[2] *Державна установа "Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України" 03142, 34а, просп. Акад. Палладіна, м. Київ, Україна*
[3] *Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, 03142, 34, просп. Акад. Палладіна, м. Київ, Україна*
[4] *Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Навчально-науковий інститут "Інститут геології", 03022, вул. Васильківська, 90, м. Київ, Україна*

Уперше описано Ta-Nb мінералізацію в рідкіснометалевому альбіт-мікрокліновому пегматиті, що залягає серед амфіболітів у північно-західному обрамленні Липнязького граніт-мігматитового масиву. Рідкіснометалевий пегматит незональний, складений польовим шпатом, біотитом, мусковітом, чорним кварцом, синьо-зеленуватим апатитом, нігеритом, ганітом, турмаліном, монацитом. Фероколумбіт та Nb-рутил-I є первинними магматичними мінералами, що підлягали сильним гідротермальним змінам. Під впливом гідротермального флюїду первинний рутил-I розпався на скелетовидні агрегати вторинного каситериту та рутилу-III зі значно нижчим вмістом Nb і Ta. На кінцевому етапі розпаду утворився майже чистий рутил із дуже низьким вмістом домішок та Mn-вмісний ільменіт. Унаслідок розпаду фероколумбіту сформувався вторинний Ti-іксіоліт, Nb-рутил-III, каситерит. Часто внутрішня зональність колумбіту нівельована пізнішою рекристалізацією, проявленою як неоднорідна плямиста зональність або як дрібні прожилки, що зрізають первинну зональність. Хімічні особливості Ta-Nb мінералізації, а саме переважання Ti, Nb над Ta і слабо виражені Ta/(Ta + Nb) та Mn/(Mn + Fe) тренди в первинних колумбітах, свідчать про доволі низький рівень фракціонування пегматиту порівняно з берилвмісними тантал-ніобієвими пегматитами.

Ключові слова: фероколумбіт, танталіт, титановий іксіоліт, рутил, ільменіт, каситерит, нігерит, екзолюція, рідкіснометалевий гранітний пегматит, Інгульський мегаблок, Український щит.

Вступ. У північно-західному обрамленні Липнязької граніт-мігматитової структури (ЛГМС), розташованої на півночі Братського синклінорію, на заході Інгульського мегаблоку, є спеціалізовані на рідкісні метали (Li, Rb, Cs, Be, Ta, Nb, Sn) рудні поля — частина Шполяно-Ташлицького рудного району. Вивчення геологічної будови та мінералізації району триває довго, результати цих досліджень викладені в роботах

Б.Н. Іванова, Г.К. Єременка, В.Н. Кобзаря, С.В. Нечаєва, С.М. Бондаренка, О.В. Грінченка та ряду інших дослідників [2—4, 6]. Ta-Nb мінералізація району охарактеризована в роботах [1, 2, 7].

За мінералого-геохімічними рисами, як показали результати розвідувальних робіт, рідкісніметалеві пегматити району поділяються на три типи: рідкісніметалеві пегматити з накладеною літієвою мінералізацією, бісмут-арсен-урановий, тантал-ніобієвий. Останній є найменше поширеним і вивченим, оскільки переважно його прояви знаходяться за межами продуктивних полів, виділених за результатами розвідки, та мають значно меншу рудну навантаженість ніж відомі Li-пегматити. Характерною особливістю цих пегматитів є постійна наявність зеленого апатиту, турмаліну, каситериту, темно-сірого аж до чорного забарвлення кварцу, а також тантал-ніобатів. Це практично безлітієвий різновид руд, що містить Nb та Be [1]. Саме ці породи і є **об'єктом дослідження** нашої роботи.

Метою роботи є визначення мінералів-концентраторів Ta та Nb, а також з'ясування головних особливостей їхнього хімічного складу та мінеральних співвідношень між ними. Дана робота є першим детальним дослідженням Ta-Nb мінералів альбіт-мікроклінових пегматитів району.

Геологічна характеристика району та місце відбору матеріалу. У північно-західному обрамленні ЛГМС рідкісноземельна мінералізація концентрується в Станкуватському рудному полі (Липнязький, Новоодеський прояви, родовища Станкуватське, Надія). Останнє тяжіє до Михайлівської зони тектонічних порушень, що, є одним із розгалужень Звенигородсько-Ганнівської розломної структури [6, 4]. Ядром купольної структури є граніт-мігматити однойменного Липнязького масиву, кіровоградського комплексу, що мають вік 2043 млн років [8]. У геологічній будові поля виділяються метаморфічні утворення інгуло-інгулецької серії (біотитові, графіт-біотитові, рідше кордієрит-біотитові гнейси та плагіогнейси), перемежовані з тілами амфіболітів. Підпорядковане значення мають кварцити та скарни, а також метабазити, що субзгідно залягають між амфіболітами [3]. Загальні риси геологічної будови та мінералізації описані у ряді робіт [1—7].

Рідкісніметалеві пегматити Станкуватського рудного поля формують два пояси: тантал-літієвий (Li-родовища Станкуватське, Надія та Липнязький рудопрояв) і танталовий (Новостанкуватський, Новодеський та Ташлицький рудопрояви) [6]. За їхніми межами, у вмісних гнейсах, амфіболітах та гранітоїдах, пегматити стають практично безрудними.

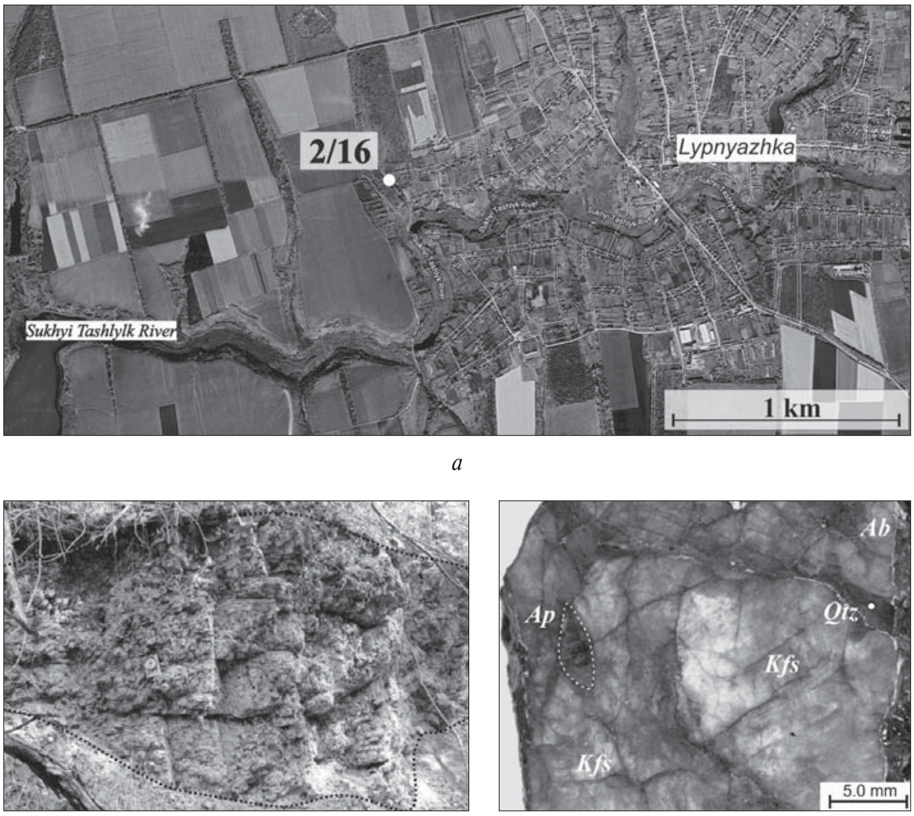
Рідкісніметалеві породи в межах поля представлені трьома мінеральними різновидами.

1. Рідкісніметалеві катаклазовані пегматити з накладеною літієвою мінералізацією (петаліт, сподумен). У загальній масі пегматитів наявні ільменорутил, хризоберил, каситерит, нігерит, турмалін, шпінель, колумбіт.

2. Бісмут-арсен-уранові пегматити та пегматоїдні граніти, приурочені до дайок і дайкоподібних тіл, які об'єднуються в серії та пояси, потужністю до 80—100 м. Тіла пегматитів невитриманої (крупно-, дрібнозернистої, аплітовидної) структури, містяться в товщі біотитових гнейсів та амфіболітів, складені мікрокліном, плагіоклазом, калієвим польовим шпатом, біотитом, подеколи мусковіт, кордієрит, турмалін, гранат і силіманіт. Акцесорна мінералізація представлена каситеритом, уранінітом, ураноторіанітом, кофінітом, апатитом, цирконом, монацитом.

3. Тантал-ніобієві, приурочені до зон виклинювання літієвих пегматитів, які формують дайки та дайкоподібні тіла поза межами оконтурених родовищ та проявів. Є найменше поширеними і вивченими породами району. Характерною особливістю цих пегматитів є постійна наявність зеленого апатиту, турмаліну, каситериту, темно-сірого аж до чорного забарвлення кварцу. Акцесорні мінерали представлені витриманою в межах тіл асоціацією тантал-ніобатів. Монацит і мінерали урану й торію в цих породах відсутні. Пегматоїдні тіла з Ta-Nb мінералізацією розташовані на флангах виклинювання літієвих родовищ і рудопроявів, а також у вигляді дрібніших самостійних дайок поза межами рудних площ, часто на значній відстані від відомих об'єктів.

Зразок тантал-ніобієвого пегматиту (проба 2/16), що є основним об'єктом досліджень, відібрано на східній околиці с. Липняжка, у межах лівого борту балки, приблизно 400 м на північний захід від мосту, що на правому березі р. Сухий Ташлик (рис.1, *а*). У балці відслонюється велике пегматитове тіло завширшки



а

б *в*

Рис. 1. Загальний вигляд досліджуваного пегматиту: *а* — супутниковий знімок точки відбору проби пегматиту 2/16 (48°26'32.8"N; 31°03'00.9"E); *б* — зображення з природнього відслонення, *в* — полірований штуф, *Kfs* — крупні таблички світло-рожевого мікрокліну, *Ab* — дрібні таблички сірого альбіту, *Qtz* — виділення темно-сірого аж до чорного забарвлення кварцу, *Ap* — крупні зерна зеленого апатиту

приблизно 15—20 м. Пегматити, що відслонюються на поверхні, досить вивітрілі, рожево-сірого забарвлення (рис. 1 *б*, *в*). Вмісними породами є темно-сірі амфіболіти з масивною текстурою. Залягання порід вертикальне.

Методика досліджень. Хімічний склад тантало-ніобатів визначено за допомогою рентгенівського мікроаналізатора *JEOL JXA*-8520*F* (Інститут наук про Землю, Словацька академія наук, відділення у м. Банська Бистриця). Режим вимірювання: прискорювальна напруга 15 kV, сила струму 20 nA, діаметрі зонду 2—5 мкм, час накопичення на піку — 20, на фоні —10 сек. Для перерахунку інтенсивностей ліній на концентрацію використали метод *ZAF* корекції. Стандарти, обрані аналітичні лінії та межа визначення (3σ, ppm): шеєліт (W Lα, 640), $LiNbO_3$ (Nb Lα, 380), $CrTa_2O_6$ (Ta Mα, 500), рутил (Ti Kα, 490), ZrO_2 (Zr Lα, 230), каситерит (Sn Lα, 160), $ScVO_4$ (Sc Kα, 150, V Kα 170), гематит (Fe Kα, 350), родоніт (Mn Kα, 370), вілеміт (Zn Kα, 770), діопсид (Mg Kα, 100; Ca Kα, 80).

Результати досліджень. *Петрографічна характеристика.* Пегматит жовто-сірого забарвлення, масивної текстури. Структура змінюється від графічної пегматитової до блоково-пегматитової, зрідка пегматоїдної. Макроскопічно порода гігантозерниста, зерна мікрокліну можуть сягати 5 см. Кварц розміщується в інтерстиціях польових шпатів. Мікроскопічно нерівномірнозерниста, змінюється від дрібно- до гігантозернистої, де дрібні зерна представлені переважно альбітом і кварцом. Кварц утворює графічні закономірні зростання з мікрокліном розміром від 1,2 мм до 1—3 см. У ділянках пегматоїдної та блокової структур кварц утворює поодинокі зерна розміром 5—10 см. До таких ділянок тяжіє блакитно-зелений апатит. Головними мінералами є мікроклін-пертит, альбіт, мусковіт, рідше біотит. З акцесорних мінералів поширені турмалін, ганіт, нігерит, каситерит, ніобієвий рутил, колумбіт, іксіоліт, апатит, монацит, ксенотим.

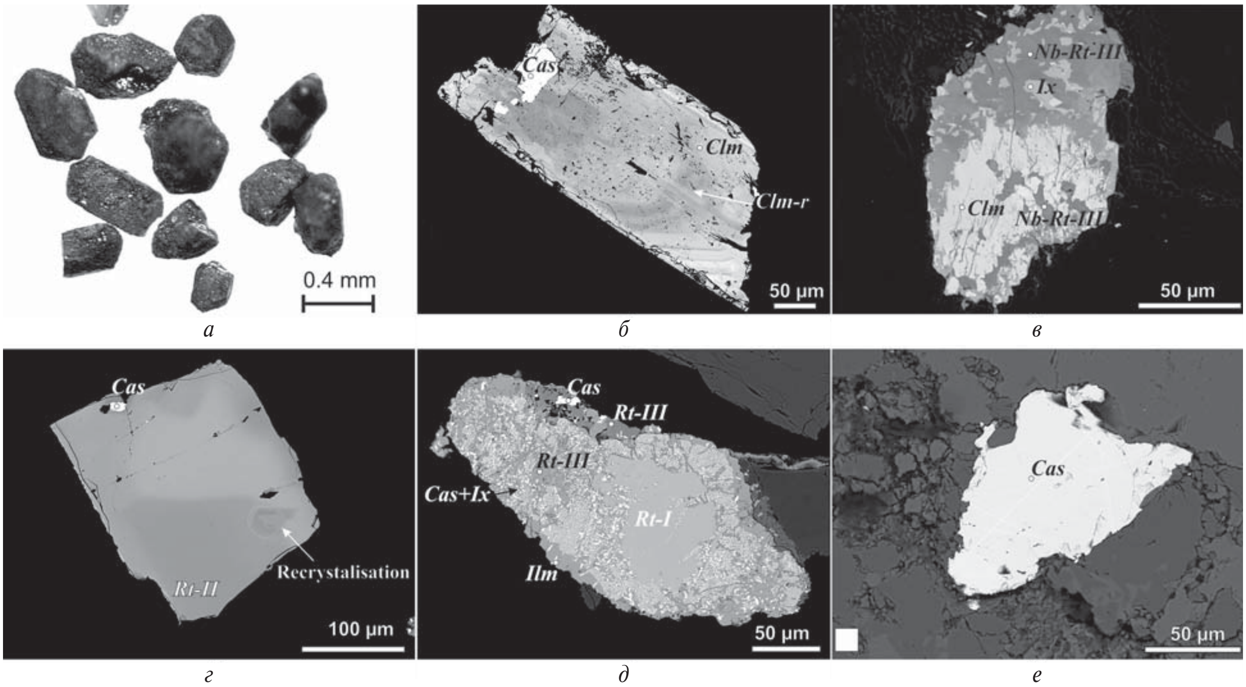


Рис. 2. Морфолого-анатомічні особливості мінералів оксидів: *а* — загальний вигляд зерен, фото під бінакуляром при денному світлі; *б* — зональне зерно фероколумбіту, перетнуте смужками рекристалізованого колумбіту (*Clm-r*); *в* — реліктовий Fe колумбіт, з окремими ділянками феротанталіту, ламелями іксіоліту (*Ix*) серед матриксу вторинного рутилу (*Rt*-III); *г* — слабо зональне зерно рутилу-II (*Rt*-II), з початковими процесами рекристалізації; *д* — первинний рутил-I (*Rt*-I) з дуже дрібними мірмекітовидними виділеннями, збагаченими Nb, Ta, Sn (каситерит, іксіоліт?), що оточений агрегатом вторинного рутилу (*Rt*-III) та більшими зростками іксіоліту та каситериту (*Cas+Ix*), на периферії — ільменіт (*Ilm*); *е* —каситерит у загальній масі пегматиту. Зображення *д—е* отримано під електронним мікроскопом у режимі відбитих електронів

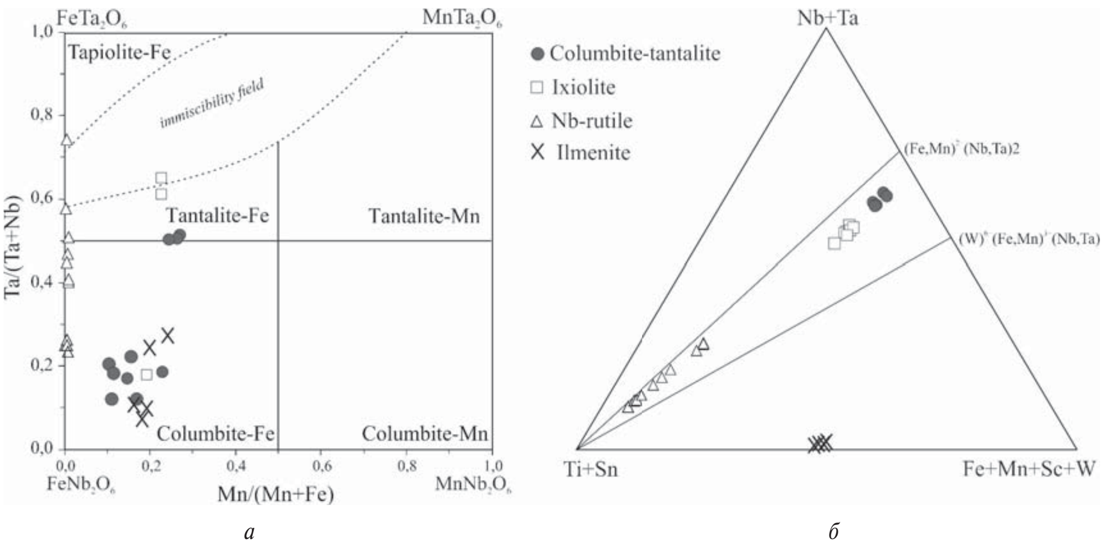


Рис. 3. Загальні риси хімічного складу Ta-Nb оксидів: *а* — класифікаційна діаграма мінералів групи колумбіт-танталіт; пунктирною лінією виділена область хімічної незмішуваності ромбічних мангано- та феротанталітів і тетрагональних феротапіолітів [14]; *б* — трикутна діаграма — схеми ізоморфізму домішкових компонентів у структурі колумбіту, іксіоліту та рутилу

Головні (породотвірні) мінерали. Мікроклін-пертит представлений крупними зернами світло-рожевого забарвлення, розміром 1—5 см таблитчастої або округлої форми і дрібнішими зернами розміром 2—6 мм, розташованими між більшими. Містить округлі включення плагіоклазу розміром 0,1—0,2 мм, рідше більші зерна розміром до 3 мм. *Кварц* димчастий, від світло-сірого до чорного, утворює графічні зростки з мікрокеліном розміром 0,2—3 см або поодинокі зерна чи гнізда. Часто має зубчасті обмеження та слабке блоково-хвилясте згасання.

Альбіт у вигляді ксеноморфних, таблитчастих, субідіоморфних зерен розміром 1,5—3 мм, є в інтерстиціях мікроклінів, рідше включений у нього. Зерна мають чіткі двійники, слабо серицитизовані. Альбіт практично не містить CaO ($Ab_{0,986}An_{0,009}Or_{0,004}$), а серед елементів-домішок визначено лише P_2O_5 (в середньому 0,3 мас. %). Мікроклін-пертит представлений практично чистим мікрокліном ($Or_{0,96}Ab_{0,039}An_{0,001}$), подібно до альбіту містить значну домішку P_2O_5 — 0,54 мас. %.

Мусковіт формує дрібні луски на міжзернових границях. Характерною хімічною особливості їх є досить високий вміст Rb_2O (до 0,65 мас. %), та незначна домішка FeO.

Вмісними породами є темно-сірі амфіболіти, макроскопічно масивні, в шліфах помічено слабко виражену лінійність. Структура рівномірно-, дрібно-середньозерниста (0,4—1,2 мм), нематогранобластова. Головними мінералами є плагіоклаз ($An_{0,65—0,80}$), магнезіальна рогова

Таблиця 1. **Хімічний склад колумбітів-танталітів, іксіоліту та каситериту**

Компонент	Мінерал											
	Колумбіт-танталіт						Іксіоліт			Каситерит		
	Fe-танталіт		Рекристалізіційний фероколумбіт		Зональний Fe-колумбіт							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
WO_3	1,66	1,69	2,65	0,53	0,47	0,31	1,94	1,59	2,65	0,00	0,01	0,00
Nb_2O_5	27,44	27,82	53,26	60,02	61,89	52,11	19,08	16,37	46,98	0,18	0,02	0,09
Ta_2O_5	46,18	46,44	18,20	13,49	13,73	24,62	49,57	50,51	17,06	0,41	0,09	0,30
TiO_2	5,16	5,39	4,49	4,20	3,12	3,09	7,33	7,83	10,76	0,70	0,85	0,37
ZrO_2	0,50	0,27	0,17	0,26	0,16	0,28	0,51	0,80	0,13	0,17	0,00	0,02
SnO_2	2,09	2,04	1,04	1,35	0,75	0,86	5,83	6,56	5,13	97,61	98,02	98,59
Sc_2O_3	0,36	0,37	0,21	0,09	0,07	0,05	0,21	0,24	0,21	нм	нм	нм
CaO	0,03	0,07	0,00	0,04	0,14	0,05	0,14	0,10	0,03	0,19	0,15	0,13
MgO	0,14	0,15	0,10	0,35	0,31	0,33	0,11	0,11	0,15	0,00	0,01	0,00
MnO	4,28	3,84	2,75	2,11	3,28	2,93	3,19	3,15	3,24	0,00	0,04	0,00
FeO*t*	12,02	11,93	16,16	16,92	16,31	15,95	10,93	10,74	13,65	0,14	0,06	0,11
ZnO	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,16	0,04	0,04	0,00
Σ	99,86	99,99	99,14	99,35	100,28	100,67	98,84	98,00	100,12	99,43	99,28	99,61
Формульні коефіцієнти												
W	0,029	0,029	0,041	0,008	0,007	0,005	0,047	0,039	0,053	0,000	0,000	0,000
Nb	0,835	0,848	1,449	1,585	1,623	1,424	0,802	0,695	1,650	0,002	0,000	0,001
Ta	0,845	0,852	0,298	0,214	0,217	0,405	1,253	1,291	0,360	0,003	0,001	0,002
Ti	0,261	0,273	0,203	0,185	0,136	0,141	0,513	0,554	0,629	0,013	0,016	0,007
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Zr	0,016	0,009	0,005	0,007	0,005	0,008	0,023	0,037	0,005	0,002	0,000	0,000
Sn	0,056	0,055	0,025	0,031	0,017	0,021	0,216	0,246	0,159	0,971	0,976	0,984
Sc	0,021	0,022	0,011	0,004	0,003	0,003	0,017	0,019	0,014	0,000	0,000	0,000
Ca	0,002	0,005	0,000	0,003	0,009	0,003	0,014	0,010	0,002	0,005	0,004	0,003
Mg	0,014	0,015	0,009	0,031	0,027	0,030	0,015	0,015	0,017	0,000	0,000	0,000
Mn	0,244	0,219	0,140	0,105	0,161	0,150	0,251	0,250	0,213	0,000	0,001	0,000
Fe	0,676	0,673	0,813	0,827	0,791	0,806	0,850	0,844	0,887	0,003	0,001	0,002
Zn	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,010	0,001	0,001	0,000
Σ катіонів	3	3	3	3	3	3	4	4	4	1	1	1
Mn_{Fe}	0,27	0,25	0,15	0,11	0,17	0,16	0,23	0,23	0,19	0,00	0,43	0,00
Ta_{Nb}	0,50	0,50	0,17	0,12	0,12	0,22	0,61	0,65	0,18	0,58	0,77	0,66

Примітки: $Mn_{Fe} = Mn/(Mn + Fe)$, $Ta_{Nb} = Ta/(Ta + Nb)$; нм – нижче за межу визначення.

 ISSN 2224-6487. Геохім. та рудоутв. 2020. Вип. 41

обманка (f — 48,6—51,3 ат. %), кварц, ільменіт. Серед акцесорних — апатит, циркон, пірит.

Рудні (акцесорні) мінерали. Фероколумбіт утворює кристали призматичної форми, розміром до 0,5 мм, має чітко виражену внутрішню тонку концентричну зональність завдяки різному вмісту Ta та Nb. Ці зерна частково підлягали метасоматичному перетворенню, в результаті якого сформувались плями та прожилки, що січуть первинну зональність (рис. 2, *a*, *b*). Фероколумбіт за своїм хімічним складом однорідний, з атомним відношеннями Ta/(Ta + Nb) — 0,12—0,22 та Mn/(Mn+Fe) — 0,11—0,23 (рис. 3). Здомішко-

Таблиця 2. **Хімічний склад рутилу та ільменіту**

Компонент	Мінерал									
	Рутил							Ільменіт		
	Рутил-I			Рутил-II			Рутил-III			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
WO_3	1,12	0,68	0,19	0,02	0,16	0,31	0,24	0,06	0,08	0,00
Nb_2O_5	18,86	13,11	7,72	10,36	12,86	11,38	5,27	0,40	0,31	0,31
Ta_2O_5	21,12	29,80	36,97	17,75	17,40	5,78	0,70	0,25	0,17	0,06
TiO_2	45,41	44,02	43,18	62,57	60,15	72,03	87,54	54,51	53,12	54,87
ZrO_2	0,16	0,11	0,06	0,04	0,04	0,11	0,03	0,00	0,02	0,01
SnO_2	3,75	2,73	1,82	1,78	1,64	4,40	3,67	0,00	0,00	0,00
V_2O_3	1,08	1,07	1,03	1,32	1,25	2,06	2,52	0,00	0,01	0,02
Cr_2O_3	0,00	0,00	0,13	0,07	0,03	0,47	0,29	0,04	0,00	0,03
Sc_2O_3	0,03	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00
CaO	0,24	0,12	0,02	0,03	0,03	0,06	0,07	0,04	0,01	0,02
MgO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,03	0,02
MnO	0,09	0,03	0,05	0,05	0,04	0,03	0,05	11,02	9,19	7,42
FeO*t*	8,98	8,54	8,30	5,81	6,40	4,01	0,90	35,11	37,41	38,48
ZnO	0,10	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03
Σ	100,95	100,23	99,55	99,83	100,04	100,67	101,27	101,43	100,38	101,29
	Стехіометричні коефіцієнти									
W	0,005	0,003	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000
Nb	0,144	0,105	0,064	0,074	0,092	0,075	0,032	0,005	0,004	0,004
Ta	0,097	0,143	0,183	0,076	0,075	0,023	0,003	0,002	0,001	0,000
Ti	0,578	0,585	0,592	0,742	0,718	0,794	0,903	1,024	1,007	1,031
V	0,015	0,015	0,015	0,017	0,016	0,024	0,027	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,005	0,003	0,001	0,000	0,001
Zr	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn	0,025	0,019	0,013	0,011	0,010	0,026	0,020	0,000	0,000	0,000
Sc	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,004	0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
Mn	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,233	0,196	0,157
Fe	0,127	0,126	0,127	0,077	0,085	0,049	0,010	0,734	0,789	0,804
Zn	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Σ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0
Mn/(Mn + Fe)	0,010	0,004	0,006	0,009	0,006	0,007	0,048	0,241	0,199	0,163
Ta/(Ta + Nb)	0,402	0,578	0,742	0,507	0,449	0,234	0,074	0,273	0,242	0,106

вих елементів зафіксовано підвищений вміст TiO_2 (2,93—4,74 мас. %), WO_3 (0,53 мас. %, в рекристалізованих зернах 2,15—2,65 мас. %, (табл. 1, ан. 3), SnO_2 (<1,04 мас. %), вміст інших елементів домішок низький та переважно нижче <0,4 мас. % (табл. 1).

Феротанталіт у вигляді ксеноморфних реліктів у зростанні з іксіолітом та Nb-рутилом (рис. 2, *с*) є, очевидно, вторинним мінералом, що сформувався внаслідок розпаду первинного фероколумбіту. Феротанталіт утворює світлі ділянки з відношеннями Ta/(Ta + Nb) — 0,50—0,51, що, фактично, є проміжним до фероколумбіту та Mn/(Mn + Fe) (0,25—0,27), що є дещо вищим ніж у фероколумбітах (рис.3). Для феротанталіту також характерний підвищений вміст SnO_2 (до 2,25 мас. %), TiO_2 (до 5,4 мас. %), W (близько 1.7 мас. %), та вміст Sc_2O_3 (табл. 1). Входження Ti та W в структуру фероколумбіту та феротанталіту реалізується за гетеровалентною схемою ізоморфізму $(Nb, Ta)^{5+}{}_2W^{6+}_{-1}Ti^{4+}_{-1}$.

Ti-іксіоліт $(Ta_{1,27}Nb_{0,75}Ti_{0,53}Sn_{0,23}W_{0,04})_{2,86}(Fe_{0,85}Mn_{0,25})_{1,14}O_8$ — це ксеноморфні зерна у рутиловій матриці розміром 10—15 мкм (рис. 2, *с*). Іксіоліт є вторинним мінералом, який сформувався завдяки розпаду фероколумбіту. За хімічним складом досить однорідний, вміст TiO_2 досягає 10,76 мас. %, відношеннями Ta/(Ta + Nb) — 0,61—0,65 (зрідка 0,18) та Mn/(Mn + Fe) — 0,23 близький до вогденіту (рис. 3). Серед елементів-домішок є WO_3 (<1,94), SnO_2 (<6,56), вміст інших домішок низький (табл. 1).

Ta-Nb рутил має дуже мінливий хімічний склад. Умовно ці рутили можна розділити на три типи (табл. 2). Рутил-I $((Ta_{0,12}Nb_{0,10}Ti_{0,11}Fe_{0,11})_2O_4)$ таблитчастої форми (рис. 2, *а*) з чітко вираженими структурами розпаду, проявленими у різних за формою ламелях розпаду. Останні формуються скелето- і краплевидними зростками каситериту, рутилу-II з низьким вмістом Ta + Nb, та, очевидно, дрібними зернами колумбіту та танталіту (рис. 2, *д*). Рутил-II $((Ta_{0,03}Nb_{0,08}Ti_{0,77}Fe_{0,11})_2O_4)$ формує призматичні зерна розміром близько 0,5 мм, з слабко вираженою внутрішньою зональністю (рис. 2, *г*). Рутил-III — одна з кінцевих фаз розпаду рутилу-I $((Ta_{0,03}Nb_{0,03}V_{0,03}Ti_{0,9}Fe_{0,1})_2O_4)$, часто неоднорідної внутрішньої будови, з численними включеннями дрібного каситериту, іксіоліту, колумбіт-танталітів, подекуди рекристалізований у вигляді дрібних зерен (рис. 2, *в—д*). Значення Ta/(Ta + Nb) зменшується від рутилу-I до рутилу-III з 0,74 до 0,07 відповідно (табл. 2, рис. 3). Серед домішкових компонентів — SnO_2 (0,16—4,4 мас. %), WO_3 (<0,73, локально до 1,12 мас. %) та V_2O_3 (1,07—2,52 мас. %).

Ільменіт $(Nb_{0,004}Ti_{1,025})_{1,03}(Mn_{0,19}Fe_{0,78})_{0,96}O_3$ у вигляді дрібних призматичних зерен зна-

Таблиця 3. **Хімічний склад нігеритів**

Компонент	Номер аналізу			Компонент	Номер аналізу		
	1	2	3		1	2	3
WO_3	0,12	0,14	0,00	W	0,023	0,026	0,000
Nb_2O_5	0,47	0,28	0,40	Si	0,277	0,138	0,221
Ta_2O_5	1,04	0,56	0,74	Sn	6,954	6,788	6,257
SiO_2	0,37	0,19	0,30	Al	46,937	47,246	47,117
TiO_2	2,30	2,71	3,58	V	0,033	0,030	0,010
SnO_2	23,14	22,80	21,10	Cr	0,021	0,027	0,036
Al_2O_3	52,83	53,68	53,75	Ti	1,305	1,523	2,000
V_2O_3	0,05	0,05	0,02	Nb	0,161	0,096	0,136
Cr_2O_3	0,04	0,05	0,06	Ta	0,214	0,114	0,149
CaO	0,05	0,08	0,08	Ca	0,040	0,060	0,061
MgO	0,58	0,60	0,66	Mg	0,655	0,669	0,726
MnO	0,24	0,23	0,23	Mn	0,155	0,144	0,147
FeOt	7,92	7,76	7,69	Fe	4,990	4,845	4,782
ZnO	6,10	6,25	6,49	Zn	3,819	3,876	4,004
Na_2O	0,29	0,29	0,25	Na	0,417	0,418	0,355
H_2O*	1,19	1,20	1,21				
Σ	95,74	96,86	96,54	Σ катіонів	66,0	66,0	66,0

Примітка: * H_2O – розрахована з стехіометрії (OH = 6).

ходиться на периферії Ta-Nb рутилів, або є матриксом для них. За хімічним складом однорідний, містить до 11,02 мас. % MnO, сума Ta_2O_5+Nb_2O_5<0,65 мас. % (рис. 2, *д*, 3, табл. 1).

Каситерит є поширеним мінералом, що формує ксеноморфні зерна розміром <100 мкм однорідний за хімічним складом (рис. 2, *е*). Серед елементів-домішок у незначній кількості є TiO_2 (1,72 мас. %), Ta_2O_5 <0,78 мас. %, Nb переважно <0,2 мас. % (Ta/(Ta + Nb) — 0,48—0,77) (табл. 1).

Мінерали асоціації. Окрім Ta-Nb оксидів також наявний світло-коричневий нігерит — утворює досить ідіоморфні, гексагональні зерна до 1—2 мм. Нігерит за хімічним складом, відповідно до чинної номенклатури [9], належить до феронігериту типу 6*N*6*S* і є дуже неоднорідним та специфічним за вмістом домішкових компонентів (табл. 3). Коливання вмісту TiO_2 (2,3—3,8 мас. %), Ta_2O_5 (0,42—1,04 мас. %) та Nb_2O_5 (<0,57 мас. %) зумовлюють внутрішню зональну будову. Крім того, за фіксовано незначні дефіцит суми Fe, Mn, Zn, Mg та надлишок SnO_2.

Досить поширений темно-зелений турмалін, що за хімічним складом відповідає дравіту, має видовжено-призматичну форму, розміром 0,1—0,5 мм. Внутрішня будова характеризується нечіткою концентричною зональністю. Типовим є блакитно-зелений фторапатит розміром до 1 см, що містить близько 1,0 мас. % MnO, а також апатит також дрібні ксеноморфні включення ксенотиму та монациту.

Оброворення та висновки. Уперше показано особливості хімічного складу Ta-Nb-Sn оксидів у специфічному тантал-ніобій вмісному пегматиті, виявленому у межах північно-західного обрамлення Липнязького масиву. Фероколумбіт та Nb-рутил-I є первинними магматичними мінералами, які підлягали значним гідротермальним змінам. Так, під впливом гідротермального флюїду, первинний рутил-I розпався на скелетовидні зростки вторинного каситериту (колумбіт-танталіту?, розмір менше за локальність зонду) та рутилу-III зі значно нижчим вмістом Nb та Ta. Можемо передбачити, що на кінцевому етапі розпаду утворюється як майже чистий рутил з дуже низьким вмістом домішок, так і манганвмісний ільменіт. Унаслідок розпаду Fe-колумбіту формується вторинний Ti-іксіоліт, Nb-рутил-III, каситерит. Часто внутрішня зональність фероколумбіту сильно затушована пізнішою рекристалізацією, проявленою у вигляді неоднорідної плямистої зональності або дрібних прожилків, що зрізають первинну зональність (рис. 2, *б*).

Подібні перетворення первинних танталоніобатів описані в гранітних пегматитах серед прашівського типу гранітів альпійського часу [15], пегматитах *McGuire* [13], в ільменорутилах рудопрояву Мостовий [1] та у зоні ендоконтакту між літієвими пегматитами та амфіболітами Станкуватского родовища літію (неопубліковані дані авторів).

Попри суттєві перетворення первинних Ta-Nb мінералів їхні початкові хімічні особливості все ж зберігаються. Отже, такі хімічні особливості Ta-Nb асоціації як більший вміст (Ti, Nb), ніж Ta, слабко виражені Ta/(Ta + Nb) та Mn/(Mn + Fe) тренди в первинних колумбітах, свідчать про доволі низький рівень фракціонування пегматитового тіла [10], що також підтверджується відсутністю внутрішньої пегматитової зональності. Процеси розпаду первинних Ta-Nb мінералів можуть бути спричинені як субсолідусними перетвореннями, так і процесами грейзенізації. За хімічним складом, Fe-колумбіти є подібними до колумбітів із літієвих родовищ і рудопроявів Станкуватське, Надія та Ташлицьке.

Каситерит у дослідженому пегматиті є досить поширеним мінералом, а вміст SnO_2 демонструє поступове зростання від Fe-колумбіту до кінцевих продуктів розпаду. Підвищення ролі Sn на кінцевій стадії кристалізації та формування каситериту як найпізнішого мінералу є досить добре відомим фактом в опублікованій літературі [10, 12]. Також привертає увагу помітний вміст V_2O_3 в Nb-рутилах, що, очевидно, віддзеркалює контамінацію вмісних амфіболітів первинним пегматитовим розплавом.

За мінералогічними ознаками описаний пегматит є типовим рідкіснометалевим Ta-Nb пегматитом та однозначно потребує подальших досліджень. На даний момент досить складно чітко визначити його приналежність до сучасної класифікації гранітних пегматитів [11], однак найвірогіднішою є його належність до *LST* родини, хоча змішаний тип (*NYF* + *LST*) не виключено. Різноманітні пегматити з Ta-Nb мінералізацією Станкуватського рудного поля раніше було віднесено до *LST* родини [1].

Література

1. Грінченко О.В., Бондаренко С.М., Сьомка В.О., Іванов Б.Н., Канунікова Л.І. Речовинний склад Ta-Nb мінералізації в пегматитах та апогранітних метасоматитах Шполяно-Ташлицького рудного району. *Геохім. та рудоутв*. Вип. 36. 2016. С. 47—57.
2. Еременко Г.К., Иванов Б.Н., Белых Н.А., Кузьменко А.В., Макивчук О.Ф. Минералогические особенности и условия образования литиевых пегматитов Кировоградского блока (Украинский шит). *Минерал. журн*. 1996. № 1. С. 48—57.
3. Іванов Б.Н., Лисенко В.В., Маківчук О.Ф., Єременко Г.К., Бугаєнко В.М., Бондаренко С.М. Екзоконтактові метасоматити літієвих гранітних пегматитів Шполяно-Ташлицького рідкіснометального рудного району. *Мінеральні ресурси України*. 2000. № 4. С. 11—13.
4. Іванов Б.Н., Маківчук О.Ф., Бугаєнко Б.В., Лисенко В.В., Єрьоменко Г.К. Основні типи рідкіснометальних родовищ і рудопроявів західної частини Кіровоградського блоку. *Збірник наукових праць УкрДГРІ*. 2000, № 1—2. С. 101—107.
5. Лижаченко Н.М., Курило С.І., Грінченко О.В. Нові дані щодо акцесерної мінералізації Станкуватського родовища літію. *Здобутки і перспективи розвитку геологічної науки в Україні: матеріали наук. конф., присвяченої 50-річчю від дня заснування ІГМР НАН України* (Київ, 14—16 травня 2019). Київ, 2019. С. 77—78.
6. Нечаев С.В., Макивчук О.Ф., Белых Н.А., Иванов Б.Н., Кузьменко А.В., Прытков Ф.Я., Бугаенко В.Н., Семка В.А. Новый редкометальный район Украинского щита. *Геол. журн*. 1991. № 4. С. 119—122.
7. Нечаев С.В., Бондаренко С.Н., Нечаев С.В. Танталониобаты из пегматитов центральной части Украинского щита. *Геол. журн*. 1992. № 3. С. 85—88.
8. Степанюк Л., Грінченко О., Бондаренко С., Слободян В., Сьомка В., Курило С., Довбуш Т. Геохронологія гранітоїдів Інгульського мегаблоку у зв'язку з їхньою літієносністю. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка*. 2018. № 3 (82). С. 23—29.
9. Armbruster T. Revised nomenclature of högbomite, nigerite, and taaffeite minerals. *European Journal of Mineralogy*. 2002. № 14. P. 389—395.
10. Černý P., Bruce G., Frank H., Ron C. Fractionation trends of the Nb- and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba. *Amer. Mineral.* 1986. № 71. P. 501—517.
11. Cerny P., Ercit T.S. The classification of granitic pegmatites revisited. *Canad. Miner*. 2005. № 43. P. 2005—2026.
12. Černý P., Foad B.E., Hawthorne F. C., Chapman R. Fractionation trends of the Nb- and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba. *Amer. Miner.* 1986. № 71. P. 501—517.
13. Černý P., Rhon Simmoms W.B., Chackowsky L.E. Niobian rutile from the McGuire granitic pegmatite, Park Country, Colorado: Solid solution, exsolution, and oxidation. *Amer. Miner*. 1999, № 5—6 (84). P. 754—763.
14. Černý P., Ercit T. Scott, Wise Michael A. The tantalite-tapiolite gap: natural assemblages versus experimental data. *Canad. Mineral.* 1992. Vol. 30. P. 587—596.
15. Uher P., Černý P., Chapman R., Határ J., Miko O. Evolution of Nb,Ta-oxide minerals in the prašivá granitic pegmatites, Slovakia. I. primary Fe,Ti-rich assemblage. *Canad. Mineral*. 1998. № 36. P. 525—534.

Надійшла 11.11.2020.

References

1. Grinchenko O.V., Bondarenko S.M., Syomka V.O., Ivanov B.N., Kanunikova L.I. (2016). Substance of Ta-Nb mineralization in pegmatites and apogranite metasomatites of Shpolyano-Tashlyk ore district. *Geochemistry and Ore formation*. Iss. 36. P. 47-57 [in Ukrainian].
2. Eremenko G.K., Ivanov B.N., Belykh N.A., Kuzmenko A.V., Makivchuk, O.F. (1996). Mineralogical features and conditions of formation of lithium pegmatites of the Kirovograd block (Ukrainian shield). *Mineral. Journ.* No. 1. P. 48-57.
3. Ivanov B.N., Lysenko V.V., Makivchuk O.F., Eremenko G.K., Bugaenko V.M., Bondarenko S.M. (2000). Exocontact metasomatites of lithium granite pegmatites of Shpolyano-Tashlyk rare-metal ore district. *Mineral resources of Ukraine*. No. 4. P. 11-13.
4. Ivanov B.N., Makivchuk O.F., Bugaenko V.M., Lysenko V.V., Eremenko, G.K. (2000). Main types of rare-metal deposits and ore manifestations in western part of the Kirovograd block. *Scientific proceedings of UkrSGRI*, 1-2, 101-107 [in Ukrainian].
5. Lyzhachenko N.M., Kurylo S.I., Grinchenko O.V. (2019). New data on accessory mineralization of the Stankuvats'ke lithium deposit. *Scientific conference "Achievements and prospects for the development of geological science in Ukraine", dedicated to the 50th anniversary of the founding of the Institute*. Kyiv, May 14-16. P. 77-78 [in Ukrainian].
6. Nechaev S.V., Makivchuk O.F., Belykh N.A., Ivanov B.N., Kuzmenko A.B., Prytkov F.Y., Bugaenko V.N., Syomka V.A. (1991). A new rare metal area of the Ukrainian Shield. *Geol. Journ.* No. 4. P. 119-122.
7. Nechaev S.V., Bondarenko S.N., Nechaev S.V. (1992). Tantaloniobates from pegmatites of the central part of the Ukrainian shield. *Geol. Journ.* No. 3. P. 85-88.
8. Stepanyuk L.M., Hrinchenko O.V., Bondarenko S.M., Syomka V.V., Kurylo S.I., Dovbush T.M. (2018). Geochronology of lithium-bearing granitoids of Ingul Megablock (Ukrainian Shield). *Visnyk Taras Shevchenko National University of Kyiv.* No. 3 (82). P. 23-28.
9. Armbruster T. (2002). Revised nomenclature of högbomite, nigerite, and taaffeite minerals. *European Journal of Mineralogy*. No. 14. P. 389-395.

10. Černý P., Bruce G., Frank H., Ron C. (1986). Fractionation trends of the Nb- and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba. *Amer. Miner*. No. 71. P. 501-517.
11. Cerny P., Ercit T.S. (2005). The classification of granitic pegmatites revisited. *Canad. Mineral*. No. 43. P. 2005-2026.
12. Černý P., Foad B.E., Hawthorne F. C., Chapman R. (1986). Fractionation trends of the Nb- and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba . *Amer. Miner.* No. 71. P. 501-517.
13. Černý P., Rhon, Simmoms W.B., Chackowsky L.E. (1999). Niobian rutile from the McGuire granitic pegmatite, Park Country, Colorado: Solid solution, exsolution, and oxidation. *Amer. Miner.* No. 5-6 (84). P. 754-763.
14. Černý P., Ercit T. Scott, Wise Michael A. (1992). The tantalite-tapiolite gap: natural assemblages versus experimental data. *Canad. Miner.* 30. P. 587-596.
15. Uher P., Černý P., Chapman R., Határ J., Miko O. (1998). Evolution of Nb,Ta-oxide minerals in the prašivá granitic pegmatites, Slovakia. I. primary Fe,Ti-rich assemblage. *Canad. Mineral*. 36. P. 525-534.

Received 11.11.2020.

S.I. Kurylo [1, 3]
E-mail: kurylo.sergiy@gmail.com, https://orcid.org/ 0000-0003-4466-6851
N.M. Lyzhachenko [2]
E-mail: lyzhachenko@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-8598-0551
S.M. Bondarenko [3]
https://orcid.org/ 0000-0001-7948-3583
V.O. Syomka [3]
https://orcid.org/0000-0001-5202-4045
O.V. Hrinchenko [4]
https://orcid.org/0000-0003-3030-1720

[1] Earth Science Institute, Slovak Academy of Sciences
[2] State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Science of Ukraine»
[3] M.P. Semenenko Institute Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Science of Ukraine
[4] Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology

Ta-Nb MINERALIZATION IN RARE-METAL PEGMATITE FROM NORTH-WESTERN FRAME OF LYPNIAZHKA GRANITE-MIGMATITE STRUCTURE

The three type of rare-metal pegmatites are know in Stankuvatske ore field (Ingul megablock, the Ukraianian Shield), such as: Li-bearing, Bi-As-U and Ta-Nb pegmatites. For the first time Ta-Nb mineralisation from Ta-Nb bearing albite-K-Feldspar rare metal pegmatite have been described. Investigated pegmatite is located on the Norh-West frame of the Lypnazky granite-migmatite massive among hosted amphibolites. Rare-metal pegmatite doesn't have obvious zonality and consist of alkaline feldspar, biotite, muscovite, dark to black colour quartz, blue-greenish apatite, nigerite, gachnite, tourmaline, monazite.

The primary ferrocolumbite and Nb-rutile-II have undergone strong hydrothermal alteration. Thus primary rutile-II decomposed with formation of skeletal intergrowths of secondary cassiterite and rutile-III with a much lower volume of Nb and Ta under the influence of hydrothermal fluid. Primary homogenous Nb-rutile-I (Nb_2O_5+Ta_2O_5 from 33,5 to 42,9 wt.%) exsolved a fine trellis-like pattern and lamellar of Nb-pure rutile-III, cassiterite and Mn-rich ilmenite. The Nb-rutile-II is occurred in tabular grains with unclear internal zonation. Primary ferrcolumbite breakdown to Ti-ixiolite and Nb-rutile-III. Primary oscillatory zonality is transformed into irregularly patchy and veinlety. Recrystallized ferrotantalite is secondary and uncommon mineral. Ferrocolumbite contains 2.93 to 4.74 wt.%TiO_2, and titanian ixiolite 7,33-10,76 wt.%. The (Ti,Nb)>Ta mineral assemblages, and compositional trend of columbite with very low Ta/(Ta+Nb) and Mn/ (Mn+Fe) imply a general low level of fractionation in comparison with typical beryl-columbite rare-metal pegmatites.

Keywords: ferrocolumbite, tantalite, titanian ixiolite, rutile, ilmenite, cassiterite, nigerite, exsolution, rare-metal granite pegmatite, Ingul Domen, Ukrainian Shield.