

УДК 549.641.23 : 553.494

Харитонов В.М.

ОБГРУНТУВАННЯ МІНАЛЬНОГО СКЛАДУ ІЛЬМЕНІТУ З ТИТАНОВИХ РУД МАГМАТИЧНИХ РОДОВИЩ

Розраховані значення різниці іонних радіусів і міжатомних відстаней для ізоморфних пар, представлених мінералоутворювальними й домішковими елементами в складі ільменіту. За 15-відсотковим правилом В.М. Гольдшмідта та його модифікаціями В.С. Соболєва і О.С. Поваренних показана можливість виділення в ільменіті додаткових міналів – кареліаніту (V_2O_3); корунду (Al_2O_3); есколаїту (Cr_2O_3); екандрюситу ($ZnTiO_3$); титанату нікелю ($NiTiO_3$); ніобату заліза ($Fe^{2+}NbO_3$); оксиду скандію (Sc_2O_3). Зроблене також припущення про можливість входження до складу ільменіту ймовірних міналів – кальцій-кремнієвого ($CaSiO_3$), магній-кремнієвого ($MgSiO_3$) та цирконатів із загальною формулою $Me^{2+}ZrO_3$ (в якості Me^{2+} можуть бути Fe , Mn , Mg , Zn , Ca , Ni та ін.).

Ільменіт є одним з провідних мінералів титану в складі руд різних генетичних типів: магматичних, розсипних, карбонатитових, гіпергенних, метаморфізованих, вулканогенно-осадових. Родовища першого типу за поширенням і загальними запасами відіграють пропорційну роль у загальносвітовому ресурсі титану.

Більшість відомих магматичних родовищ титану знаходяться на Євразійському континенті – Теллнес, Кідландсватн, Родемір та ін. (Норвегія), Таберг, Рутівара (Швеція), Отанмякі, Муставара (Фінляндія), Кшемянка (Польща), Стремигородське, Носачівське, Федорівське, Кропивнянське та ін. (Україна), Качканарське, Первоуральське, Пудожгорське, Кусинське та ін. (Росія), Сінгхбум, Майурбхандж (Індія), Паньчжихуа, Тайхечань, Хеершань, Дамяо (Китай) та ін. На Північноамериканському континенті до титанових родовищ цього типу відносяться Лак-Тіо, Аллард Лейк, Магпі Маунтін, Септ Ілес, Сент Урбен, Доре Лейк, Чибогамау, родовища масивів Грейдер, Морін, Лак Сент Джон та ін. (Канада), родовища Сенфорд Лейк, Піней Рівер, Ро-

узленд, Айрон Маунтін, Цеболла Крік, Лонгнос, Ті Так та ін. (США), а також Крістіна та Діана (Мексика). В Південній Америці до магматичних родовищ титану відносяться Кампу-Алегрі-ді-Лордіс (Бразилія), Серро-Бланко (Чілі). Серед титанових родовищ Африканського континенту відомі Бушвельдський масив (ПАР), Ліганга (Танзанія), Абу Галка (Арабська Республіка Єгипет) і Тін Едіа (Верхня Вольта). В межах Австралійського континенту найбільш крупні родовища – Баррамбі та Вундові [2, 3, 5, 7, 10, 11, 17, 18, 20]. В складі титанових і комплексних фосфор-титанових, ванадій-фосфор-титан-залізних, залізотитанових руд магматичного походження ільменіт є головним концентратором титану.

Дослідження хімічного складу ільменіту – важлива науково-прикладна задача, вирішення якої дозволить реконструювати умови мінералоутворення в якісному та кількісному відношенні. Разом з іншими типоморфними ознаками (фізичні властивості, морфологія та структура) хімічний склад утворює уявний типоморфний тетраедр (рис. 1), де ознаки мі-

нералу знаходяться в кутах, а центр належить генезису.



Рис. 1. Зв’язок генезису та властивостей мінералу – тетраедр типоморфних ознак і відповідних напрямків мінералогічних досліджень.

Хімічний склад – одна з найбільш інформативних типоморфних особливостей мінералів, яка дає змогу з достатньою достовірністю оцінювати температуру, тиск, кислотно-лужні, окиснюально-відновні характеристики та інші параметри мінералоутворюального середовища. На типоморфізмі складу мінералів базуються мінералогічні термометри, барометри, оксометри, pH- і Eh-метри [8].

Типохімізм мінералів є важливим критерієм для прогнозування, пошуку, оцінки та розвідки родовищ. Він дає змогу вирішувати питання комплексного використання мінеральних ресурсів і технологій їх переробки. Його вивчають за варіативністю трьох груп компонентів: 1) основних, тобто мінералоутворюючих; 2) елементів-домішок; 3) ізотопів окремих хімічних елементів. Під час досліджень виявляється ще одна група компонентів – додаткові елементи, джерелом яких є механічні домішки та полютанти мономінеральних фракцій. Найчастіше вивчають особливості вмісту елементів перших двох груп.

Домішки в складі породоутворюальних мінералів відносяться до чутливих індикаторів рудних покладів. Наприклад, літій, рубідій, цезій у складі слюд і польових шпатів – показники рідкіснометального зруденіння в пегматитах. Варіації співвідношень пар домішкових

елементів у складі деяких мінералів є надійним маркером вертикальної зональності родовищ, за яким визначається рівень ерозійного зрізу та прогнозується поширення рудних покладів на глибину – In/Nb у складі касiterиті, Sb/Bi – галеніту, Rb/Ba – калієвого польового шпату. Різnobічну інформацію про генезис і формацийну належність руд отримують з аналізу відношення геохімічних пар елементів основного складу мінералу та елементів-домішок. Наприклад, розподіл TR в складі Савмісних мінералів (флюорит, апатит, плагіоклази). За результатами вивчення розподілу стабільних ізотопів мінералів (наприклад, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$; $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$; $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$; $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$) встановлюють джерело рудної речовини – мантійне, корове або метеорне [6, 8].

Варіативність хімічного складу мінералу, обумовлену різною кількістю основних і домішкових хімічних елементів, зручніше представляти через сукупність міналів – крайніх ідеальних членів ізоморфних рядів. У якості міналів можуть бути виділені реальні або теоретичні хімічні сполуки сталого складу. Деякі мінали зустрічаються в природі самостійно, наприклад, форстерит (Mg_2SiO_4) і фаяліт (Fe_2SiO_4) як різновиди олівіну. Інші – не зустрічаються, наприклад, силікат нікелю (Ni_2SiO_4) в складі того ж олівіну, який виділяється лише умовно. Часто «мінал» як термін застосовують у якості синоніму поняття «компонент» для мінералів змінного складу. Оскільки в цій статті під терміном «компонент» розуміється «хімічний елемент у складі мінералу», то нижче за текстом ми будемо розрізняти терміни «компонент» і «мінал».

Іноді замість слова «мінал» використовують термін «молекула». Це недоречно, оскільки структури мінералів, зазвичай, не відносяться до молекулярних утворень, тобто реальних окремих молекул, що за складом відповідають окремим міналам. Отже, мінали – це гіпотетичні «щеглинки», з яких складається реальний мінеральний індивід.

Загальновизнаною методикою визначення кількості окремих міналів у складі будь-якого мінералу є їх розрахунок на основі кристалохімічних формул. Один з поширеніших способів

– кисневий – запропонований А.Г.Булахом [1, 9].

Серед міналів, які виділяються в складі мінералів, розрізняють основні (конституційні) та додаткові (домішкові). Можливість присутності перших визнана більшістю дослідників. Наявність других може викликати дискусію і, відповідно, потребує додаткового обґрунтування.

Зазвичай, мінальний склад ільменіту розраховують на основі хімічних аналізів, які дають значення вмісту основних елементів (титан, залізо закисне, марганець, магній, залізо окисне), виділяючи, відповідно, ільменітовий, гейкілітовий, пірофанітовий і гематитовий мінали. Проте, хімічним аналізом у складі ільменіту фіксують також присутність алюмінію, кальцію, кремнію, хрому, ванадію, цинку, ніобію, скандію та ін. Ці елементи не враховуються в кристалохімічних формулах і, відповідно, в складі ільменіту не виділяються мінали, з якими вони пов’язані. Між тим аналіз кількості мікродомішок ільменіту у вигляді більш широкого спектру міналів є важливим інформативним аспектом типоморфізму його складу. Але можливість виділення додаткових, а особливо ймовірних міналів у складі ільменіту потребує додаткового обґрунтування з урахуванням загальних правил кристалохімії (емпіричне 15%-правило В.М.Гольдшмідта та його модифікації В.С.Соболєва і О.С.Поваренних, правило Л.Вегарда, закон діагональних рядів О.Є.Ферсмана, правило полярності Гольдшмідта-Ферсмана, п’ять правил Л.Полінга, фактор толерантності та інші [4, 9]). Спроба обґрунтування присутності можливих міналів у складі ільменіту, базуючись на різниці значень іонних радіусів мінералоутворювальних і домішкових елементів є метою цієї статті.

Опрацювавши результати значної кількості (понад 300) хімічних аналізів магматогенного ільменіту, автор вибрав для подальших розрахунків наступні компоненти: TiO_2 , MnO , MgO , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , NiO , ZnO , SiO_2 , CaO , Sc_2O_3 , ZrO_2 , які найчастіше зустрічаються в публікаціях, присвячених особливостям хімічного складу мінералу [3, 6, 11, 18, 20]. Мінали, що відповідають вказаним

елементам, були розділені на три групи: 1) основні; 2) додаткові та 3) ймовірні.

1. Основні: ільменіт ($\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$); гейкіліт (MgTiO_3); пірофаніт (MnTiO_3); гематит (Fe^{3+}O_3).

2. Додаткові: кареліаніт (V_2O_3); корунд (Al_2O_3); есколаїт (Cr_2O_3); екандрюсит (ZnTiO_3); титанат нікелю (NiTiO_3); ніобат заліза ($\text{Fe}^{2+}\text{NbO}_3$); оксид скандію (Sc_2O_3).

3. Ймовірні: титанат кальцію (CaTiO_3); Ca-Si-мінал (CaSiO_3); Mg-Si-мінал (MgSiO_3); Me^{2+} -Zr-мінали (в якості Me^{2+} в його складі можуть бути Fe, Mn, Mg, Zn, Ni, Ca та ін.).

Три основні (конституційні) мінали відповідають крайнім членам ізоморфних рядів ільменіт-гейкіліт, ільменіт-пірофаніт. Структура гейкіліту та пірофаніту аналогічна ільменітовій, відповідає гексагональній щільній упаковці, яку утворюють іони оксогену. Вони складають окремі шари, які накладаються один на один перпендикулярно осі третього порядку. Три аніони одного шару разом з трьома з пеперекриваючого шару, розвернутими на 60° відносно перших, утворюють кисневі октаедричні порожнини, в яких розташовані катіони закисного заліза та титану (рис. 2а). Шари октаедрів з титаном і залізом чергуються. В площині, перпендикулярній осі L_3 , октаедри TiO_6 або FeO_6 поєднані ребрами й утворюють кільце – по шість октаедрів у кожному. Два сусідні кільца мають два спільніх октаедри, три сусіди мають один (рис. 2б). Катіонне заповнення об’єму кристалічної гратки становить 2/3. Відмінність структури гейкіліту та пірофаніту від структури ільменіту полягає лише в заміщенні FeO_6 -октаедрів на, відповідно, MgO_6 - і MnO_6 -октаедри. Просторова група структур усіх трьох мінералів однакова і відповідає $R\bar{3}$; $Z = 6$. Параметри елементарної комірки мають близькі значення:

$$a_{ilm} = 0,509 \text{ нм}; c_{ilm} = 1,409 \text{ нм}; \\ a_{ilm}:c_{ilm}=1:2,768; V_{ilm}=0,365 \text{ нм}^3 [19];$$

$$a_{geik} = 0,509 \text{ нм}; c_{geik} = 1,405 \text{ нм}; \\ a_{geik}:c_{geik}=1:2,760; V_{geik}=0,364 \text{ нм}^3 [14];$$

$$a_{pyr} = 0,513 \text{ нм}; c_{pyr} = 1,425 \text{ нм}; \\ a_{pyr}:c_{pyr}=1:2,778; V_{pyr}=0,375 \text{ нм}^3 [16].$$

Ізоморфізм двовалентного заліза з магнієм і марганцем у структурі ільменіту має ізовалентний характер.

Четвертий мінал серед основних – гематит, стоїть дещо осторонь, оскільки його структура описується загальною формулою A_2O_3 або AAO_3 , на відміну від ільменіту, пірофантіту та гейкіліту, для яких властива формула ABO_3 . Але, незважаючи на таку відмінність, дослід-

ники наводять відомості про кількість гематитового міналу в складі ільменіту [11, 15]. Отже, можливість такого входження є визнаним фактом. Відміну ільменіту з механічною домішкою тривалентного заліза у формі гематиту називають гемоільменітом.

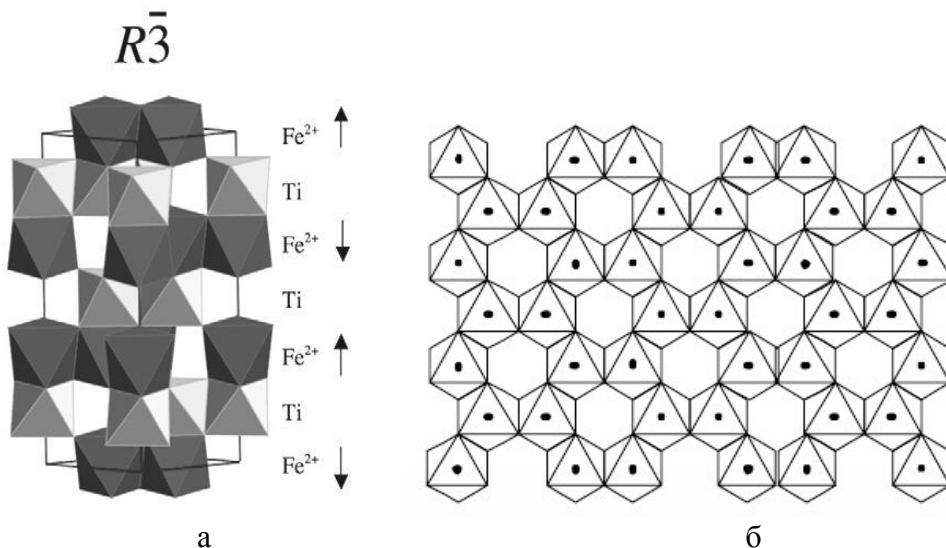


Рис. 2. Октаедрична модель структури ільменіту [9, 15].

Структура гематиту наблизена до структури ільменіту, різниця полягає в однаковості катіонів першого, тобто в октаедричних порожнинах, що утворюють іони оксогену, розташовані іони окисного заліза (симетрія кристалів внаслідок цього збільшується і структура гематиту відноситься до просторової групи $R\bar{3}c$; $Z = 6$). Таким чином, тривалентне залізо може входити до структури ільменіту, заміщаючи титан і двовалентне залізо, тобто ізоморфізм гетеровалентний: $Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow 2Fe^{3+}$. Теоретично можливі також варіанти заміщення окисним залізом тільки закисного заліза, або тільки титану. В цих випадках необхідно буде компенсація зарядів, наприклад за такими схемами: 1) $Fe^{2+} + Me^+ \rightarrow Fe^{3+}$; 2) $Fe^{3+} + Me^+ \rightarrow Ti^{4+}$. Вірогідність такого заміщення низька, адже серед хімічних аналізів ільменіту практично не зустрічаються дані про наявність в його складі одновалентних елементів – натрію, калію, цезію тощо. Таким чином, пріоритетною можна вважати першу схему, з якої виходить що кількість тривалентного заліза повин-

на рівномірно розподілятись між октаедричними шарами з двовалентним залізом і титаном.

Перевірка можливого ізоморфного заміщення основних катіонів у складі ільменіту на інші домішкові проводилася з урахуванням розбіжності в розмірах іонів. Були використані правила В.М.Гольдшмідта (1926 р.) та його модифікації за В.С.Соболевим (1948 р.) і за О.С.Поваренних (1964 р.) [4, 9]. Назовемо їх критеріями розмірності для оцінки можливості ізоморфного заміщення.

Саме правило В.М.Гольдшмідта (критерій I) наголошує, що «повний ізоморфізм можливий тільки між атомами, іонні радіуси яких різняться на 10-15% по відношенню до меншого», тобто $\Delta r/r_2 < 10-15\%$, де $\Delta r = r_1 - r_2$.

За В.С.Соболевим (критерій II) різниця в іонних радіусах елементів, які заміщують один одного розширенена [4]:

– $\Delta r/r_2 < 10-15\%$ – дуже досконалій ізоморфізм, за умов зниження температури розпад твердих розчинів не відбувається;

– 10-15% $<\Delta r/r_2 <25-40\%$ досконалий ізоморфізм з утворенням змішаних кристалів – при зниженні температури відбувається розпад твердих розчинів;

– $\Delta r/r_2$ понад 25-40% – недосконалий ізоморфізм навіть при дуже високій температурі.

За модифікацією О.С.Поваренних (критерій III) для оцінки можливості ізоморфізму враховується значення міжатомної відстані, тобто суми значень іонних радіусів катіону та аніону ($R = r_k + r_a$):

– $\Delta R/R_2 <4-5\%$ – ізоморфні заміщення безперервні при всіх температурах;

– $4-5\% < \Delta R/R_2 <8-10\%$ – ізоморфізм досконалий (тобто безперервний) лише при температурах 100-400°C і вище;

– $8-10\% < \Delta R/R_2 <14-16\%$ – ізоморфізм обмежений – зі зниженням температури відбувається розпад ізоморфних сумішів;

– $14-16\% < \Delta R/R_2 <20-25\%$ – ізоморфізм обмежений навіть при найбільш високих температурах;

– $\Delta R/R_2 > 20-25\%$ – ізоморфних заміщень не спостерігається [4].

Розрахунки проводились за значеннями фізичних іонних радіусів системи Р.Д.Шеннона і Ч.Т.Пруйтта, яка вважається однією з точних. В ній враховується координатне число атома в структурі мінералу, а також спіновий стан для атомів переходних металів: 1) низькоспіновий, коли заповнюються близькі до ядра d-орбіталі, а віддалені залишаються незаповненими, тобто атом має більше скомпенсованих спінів та 2) високоспіновий – коли заповнюється більша кількість d-орбіталей, тобто нескомпенсовані спіни по одному заповнюють більшу кількість оболонок (табл. 1).

Таблиця 1.

Фізичні іонні радіуси та міжатомні відстані деяких хімічних елементів за Р.Д.Шенноном і Ч.Т.Пруйттом [9] та критерії розмірності В.М.Гольдшмідта, В.С.Соболєва та О.С.Поваренних

Елементи	КЧ	$r_k, \text{ \AA}$	$r_a, \text{ \AA}$	$R, \text{ \AA}$	$\Delta r/r_2$			$\Delta R/R_2$		
					Ti ⁴⁺	Fe ^{2+hc}	Fe ^{2+bc}	Ti ⁴⁺	Fe ^{2+hc}	Fe ^{2+bc}
Ti ⁴⁺	6	0,75	1,24	1,99						
Fe ²⁺	6	0,75hc	1,24	1,99						
		0,92bc	1,24	2,16						
Mg	6	0,86	1,24	2,10	-	14,67	6,98	-	5,53	2,86
Mn ²⁺	6	0,81hc	1,24	2,05	-	8,00	13,58	-	3,02	5,37
		0,97bc	1,24	2,21	-	29,33	5,43	-	11,06	2,31
Fe ³⁺	6	0,69hc	1,24	1,93	8,70	8,70	33,33	3,11	3,11	11,92
		0,79bc	1,24	2,03	5,33	5,33	16,46	2,01	2,01	6,40
Nb ⁴⁺	6	0,82	1,24	2,06	9,33	-	-	3,52	-	-
Ni ²⁺	6	0,83	1,24	2,07	-	10,67	10,84	-	4,02	4,35
Zn ²⁺	6	0,88	1,24	2,12	-	17,33	4,55	-	6,53	1,85
Al ³⁺	6	0,67	1,24	1,91	11,94	11,94	37,31	4,19	4,19	13,09
Cr ³⁺	6	0,76	1,24	2,00	1,33	1,33	21,05	0,50	0,50	8,00
V ³⁺	6	0,78	1,24	2,02	4,00	4,00	17,95	1,51	1,51	6,93
Sc ³⁺	6	0,89	1,24	2,13	18,67	18,67	3,37	7,04	7,04	1,41
Si ⁴⁺	6	0,54	1,24	1,78	38,89	-	-	11,80	-	-
Ca ²⁺	6	1,14	1,24	2,38	-	52,00	23,91	-	19,60	10,19
Zr ⁴⁺	6	0,86	1,24	2,10	14,67	-	-	5,53	-	-

КЧ – координатне число; r_k , r_a – радіуси катіону та аніону; R – міжатомна відстань; hc – низькоспіновий стан; bc – високоспіновий стан.

Аналіз розбіжності іонних радіусів і міжатомних відстаней хімічних елементів, які ви-

значають присутність основних міналів у складі ільменіту, з метою перевірки виконання

правила В.М.Гольдшмідта та його модифікацій, показав наступне.

1. За 15%-правилом і його модифікацією В.С.Соболєва, конституційні мінали – гейкіліт і пірофаніт можуть бути присутні в структурі ільменіту, оскільки повний ізоморфізм між відповідними катіонами можливий, за виключенням пари двовалентне залізо у низькоспіновому стані (Fe^{2+}_{nc}) і двовалентний марганець у високоспіновому стані (Mn^{2+}_{vc}).

2. За модифікацією О.С.Поваренних, ізоморфізм більшості катіонів, які складають конституційні мінали, є досконалим – можливим для широкого діапазону температур. Частина пар елементів характеризується обмеженим ізоморфізмом – для пар Fe^{2+}_{nc}/Mg і $Fe^{2+}_{vc}/Mn^{2+}_{nc}$ ізоморфізм є досконалим, але в обмеженому діапазоні температур. Для пари $Fe^{2+}_{nc}/Mn^{2+}_{vc}$ ізоморфізм може бути обмеженим і супроводжуватиметься розпадом ізоморфної суміші.

3. Входження гематитового міналу до складу ільменіту можливе за умови одночасного заміщення іонів Fe^{2+} і Ti^{4+} на два іони Fe^{3+} . Оскільки кількість зайнятих октаедричних порожнин у структурі ільменіту порівну поділена між титаном і двовалентним залізом, то для перевірки можливості ізоморфного входження тривалентного заліза за критеріями розмірності, очевидно, слід оцінити середньоарифметичне значення різниці іонних радіусів (критерій I і II) та міжатомних відстаней (критерій III) двох пар елементів – Fe^{3+}/Fe^{2+} і Fe^{3+}/Ti^{4+} . Оскільки двовалентне і тривалентне залізо може існувати у високо- і низькоспіновому стані, входження гематитового міналу відбудеться за умови ізоморфізму наступних пар: 1) $Fe^{3+}_{nc}/Fe^{2+}_{nc}$ і Fe^{3+}_{nc}/Ti^{4+} ; 2) $Fe^{3+}_{vc}/Fe^{2+}_{nc}$ і Fe^{3+}_{vc}/Ti^{4+} ; 3) $Fe^{3+}_{nc}/Fe^{2+}_{nc}$ і Fe^{3+}_{vc}/Ti^{4+} ; 4) $Fe^{3+}_{vc}/Fe^{2+}_{nc}$ і Fe^{3+}_{nc}/Ti^{4+} ; 5) $Fe^{3+}_{nc}/Fe^{2+}_{vc}$ і Fe^{3+}_{nc}/Ti^{4+} ; 6) $Fe^{3+}_{vc}/Fe^{2+}_{vc}$ і Fe^{3+}_{vc}/Ti^{4+} ; 7) $Fe^{3+}_{nc}/Fe^{2+}_{vc}$ і Fe^{3+}_{vc}/Ti^{4+} ; 8) $Fe^{3+}_{vc}/Fe^{2+}_{vc}$ і Fe^{3+}_{nc}/Ti^{4+} . Середньоарифметичні значення різниці іонних радіусів та міжатомних відстаней для них, відповідно, складають: 8,70; 5,33; 7,01; 7,01; 21,01; 10,89; 17,67; 9,78% та 3,11; 2,01; 2,56; 2,56; 7,51; 4,21; 6,96; 4,76%. Таким чином, за I і II критеріями розмірності входження гематитового міналу легко здійснене,

ускладненим воно буде лише в разі заміщення двовалентного заліза у високоспіновому стані тривалентним залізом у низькоспіновому стані – за першим критерієм такий ізоморфізм не-припустимий, за другим – ізоморфізм можливий при високих температурах, зниження яких супроводжується розпадом твердих розчинів. За III-м критерієм входження гематитового міналу припустиме як у випадку ізоморфного заміщення двовалентного й тривалентного заліза в односпіновому стані, так і в різноспіновому. Але в останньому випадку ізоморфізм буде досконалій лише при температурах понад 100-400°C. Слід, також зазначити, що наявність структур розпаду твердих розчинів залізо-титанових вкраплеників на гематит та ільменіт (так званий гемоільменіт) підтвердженні численними відомостями про пластинчасті й ламелеподібні включення гематиту в ільменіті, наприклад з руд родовищ Теллнес, Кідландсватн, Родемір, Аллард Лейк та ін. [11, 15, 17]. Вірогідно, кристалізація ільменіту в цих рудах відбувалась з одночасним входженням закисного заліза у високоспіновому стані та окисного в низькоспіновому. В подальшому внаслідок зменшення температури відбувається розпад твердого розчину.

Для порівняння, ізоморфізм пари $Fe^{2+}_{nc}/Mn^{2+}_{vc}$ не спричиняє виникнення таких структур. Адже за власними спостереженнями автора та літературними даними, невідомі випадки про розпад твердих розчинів ільменіту й пірофаніту. Отже, припускаємо, що залізо закисне та марганець заміщаються за умови перебування в одинковому спіновому стані, і зменшення температури не призводить до його зміни. Автор також не відкидає можливості виявлення в майбутньому пірофанітових ламелів або пластин в індивідах ільменіту.

Таким чином, правило ізоморфізму В.М.Гольдшмідта та його модифікації для основних міналів ільменіту виконуються, але з незначними виключеннями.

Додаткові мінали в складі ільменіту можна розділити на дві підгрупи: 1) ізоструктурні та 2) структуроподібні. Перша підгрупа включає екандрюсит, ніобат заліза та титанат нікелю, друга – корунд, кареліаніт, есколайт і оксид скандію.

Ізоструктурні мінали описуються формулою потрійних оксидних сполук ABO_3 , де в позиції А розташований двовалентний катіон, а в позиції В – чотиривалентний. Порівняння розміру іонів з метою визначення можливості їх ізоморфізму показало наступне.

1. Ніобій і нікель легко можуть ізоморфно заміщувати, відповідно, титан і двовалентне залізо, оскільки різниця в розмірі іонів між відповідними парами елементів ($\text{Nb}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ і $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}_{\text{nc}}$ та $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}_{\text{bc}}$) не перевищує 15%.

2. Цинк може легко заміщувати закисне залізо у високоспіновому стані. Для низькоспінового заліза заміщення цинком теж можливе, але з обмеженням температурного діапазону сумісності.

Структуроподібні до ільменіту мінали є ізоструктурними до гематиту, тому за аналогією з окисним залізом можливість входження тривалентних алюмінію, ванадію, хрому та скандію оцінювалась за середньоарифметичними значеннями різниці відповідних пар хімічних елементів – $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ тощо. В результаті виявилося, що для алюмінію середньоарифметичне значення різниці розміру іонів (І і ІІ критерій) при заміщенні ним Ti і $\text{Fe}^{2+}_{\text{nc}}$ та Ti і $\text{Fe}^{2+}_{\text{bc}}$, складає 11,94 і 24,63%, відповідно; середньоарифметичне значення різниці міжатомних відстаней (ІІІ-й критерій), відповідно, 4,19 і 8,64%. Для Cr^{3+} – за І-м і ІІ-м критеріями – 1,33 і 11,19%, за ІІІ-м критерієм – 0,50 і 4,25%, відповідно. Для V^{3+} – 4,00 і 10,97 та 1,51 і 4,22%, відповідно. Для Sc^{3+} – 18,67 і 11,02 та 7,04 і 4,22%, відповідно. Отже, за трьома критеріями розмірності, зазначені елементи можуть легко одночасно заміщувати титан і закисне залізо в різноспіновому стані (повний і дуже досконалій ізоморфізм). Виключення складають алюміній при заміщенні високоспінового заліза і скандій при заміщенні низькоспінового заліза за І-м критерієм розмірності.

Мінали третьої групи представляють найбільш дискусійні хімічні компоненти ільменіту – кремній, кальцій і цирконій. Їх присутність у даних хімічних аналізів мономінеральних фракцій може бути обумовлена засміченістю іншими мінералами. Наприклад, з плагіоклазами і піроксеном (авгітом) можна

пов’язати наявність кремнію та кальцію, а останнього також з домішкою апатиту. Цирконій може бути присутній у вигляді механічної домішки циркону, баделеїту, шриланкіту або тажераніту (природного фіаніту). Але існують факти на користь можливого ізоморфного входження зазначених елементів до складу ільменіту.

1. Присутність плагіоклазів у складі мономінеральних фракцій ільменіту обумовлює наявність у результататах хімічних аналізів крім кальцію також натрію [3, 7, 11]. Результати хімічних досліджень автора та опубліковані дані не показують позитивного кореляційного зв’язку між натрієм і кальцієм. У складі проб з незначним вмістом натрію кальцій або відсутній, або його кількість непропорційно більша порівняно з вмістом натрію. Таке співвідношення цих елементів не відповідає хімічному складу плагіоклазів, що присутні, наприклад, у корінних титанових рудах Носачівського та Кропивнянського родовищ України.

2. Опубліковані відомості про вміст кальцію та фосфору в складі ільменіту показують, що частіше фіксується присутність CaO при відсутності P_2O_5 . Але за умови апатитового джерела кальцію в пробах, очевидно, в них повинні міститись обидва компоненти.

3. Мікрозондові дослідження індивідів ільменіту без видимих включень нерудних мінералів, виконані за участі автора, показали наявність у їх складі кремнію та кальцію.

4. В публікаціях наводяться відомості про мікрозондове виявлення цирконію в складі ільменіту. Фіксується він у індивідах, які мають облямівку циркону (титанові руди родовища Теллнес (Норвегія) [11].

Отже, можна припустити, що зазначені компоненти можуть бути представлені як імовірні мінали в складі ільменіту. Автор пропонує три мінали, з якими можуть бути пов’язані кальцій і кремній – титанат кальцію, $\text{Ca}-\text{Si}$ -мінал, $\text{Mg}-\text{Si}$ -мінал. У науковій літературі міститься відомості про існування таких мінералів зі структурою перовськіту [12, 13], яка суттєво відрізняється від структури ільменіту. Автор припускає можливість існування міналів аналогічного складу, ізоструктурних з ільменітом, керуючись можливістю політипної перебудови

структурі перовскіту на структуру ільменіту. Тоді октаедри Fe^{2+}O_6 будуть заміщуватись на Ca^{2+}O_6 і Mg^{2+}O_6 , а Ti^{4+}O_6 – на Si^{4+}O_6 . Ізоморфізм носить ізовалентний характер.

Оскільки можливість заміщення магнію й заліза розглянута вище, то, за критеріями розмірності була перевірена вірогідність ізоморфізму для пар кремній/титан, кальцій/залізо (нс) і кальцій/залізо (вс). Виявилось, що за I-м критерієм заміщення кремнієм титану неможливе. За II-м – ізоморфізм може бути досконалим, з утворенням змішаних кристалів, а може бути недосконалим, в залежності від того, яку межу прийняти граничною – 25 або 40%. За III-м критерієм ізоморфізм можливий, проте зменшення температури призведе до розпаду ізоморфної суміші. Кальцій за I-м критерієм не може заміщувати двовалентне залізо незалежно від спінового стану. За II-м критерієм досконалий ізоморфізм можливий лише для пари $\text{Ca}^{2+}/\text{Fe}^{2+}_{\text{вс}}$ з утворенням змішаних кристалів. За III-м критерієм ізоморфізм кальцію та низькоспінового закисного заліза є обмеженим навіть при високих температурах, а між кальцієм і високоспіновим двовалентним залізом – він менш обмежений, оскільки припускається існування такої ізоморфної суміші, але вона буде розпадатись при зниженні температури.

Середньоарифметичне значення різниці іонних радіусів $\text{Ca}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{Si}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ та $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{Si}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$, з урахуванням низько- і високоспінового стану закисного заліза, для першого квартету елементів складає 45,44 і 31,40%, відповідно. Для другої четвірки катіонів – 26,78 і 22,93%, відповідно. Середньоарифметичне значення різниці міжатомних відстаней відповідних ізоморфних сумішей склала – 15,70 і 10,99% та 8,66 і 7,33%, відповідно.

З наведеного виходить, що одночасне ізоморфне входження кальцію й кремнію та магнію й кремнію до структури ільменіту за I-м критерієм розмірності неможливе. За II-м критерієм таке входження припустиме за умов присутності в ільменіті високоспінового двовалентного заліза. За III-м критерієм припустиме обмежене заміщення пари кальцій+кремній на пару залізо+титан з розпадом у подальшому твердих сумішей. Пара магній+кремній може легше входити до структу-

ри ільменіту, особливо за умови заміщення магнієм високоспінового заліза, ізоморфізм тоді може бути досконалим при температурах понад 100-400°C.

Цирконій може бути присутній у складі ільменіту в формі цирконатів двовалентних елементів, які мають загальну формулу $\text{Me}^{2+}\text{ZrO}_3$. Можливість входження цирконату заліза до структури ільменіту буде визначатись лише можливістю ізоморфного заміщення Ti^{4+} на Zr^{4+} . Як видно з таблиці 1, за I-м і II-м критеріями такий ізоморфізм можливий. За III-м критерієм можливий досконалий ізоморфізм при температурі понад 100-400°C. Можливість входження до структури ільменіту цирконатів інших двовалентних елементів перевірялась за методикою, описаною для Ca-Si- та Mg-Si-міналів.

Для цирконату магнію середньоарифметичне значення різниці іонних радіусів і міжатомних відстаней між Mg і $\text{Fe}^{2+}_{\text{нс}}$ та Ti^{4+} і Zr^{4+} становить 14,67 і 5,53%, відповідно; при заміщенні магнієм високоспінового двовалентного заліза зазначені показники складають 10,82 і 4,19%. Тобто за трьома критеріями розмірності цей мінал може легко входити до структури ільменіту.

Для цирконату низькоспінового марганцю розраховані середньоарифметичні показники склали – 11,33 і 4,27 та 14,12 і 4,45%, відповідно. Для цирконату високоспінового марганцю, відповідно, 22,0 і 8,29 та 10,05 і 3,92%. Таким чином, входження низькоспінового марганцю разом з цирконієм до структури ільменіту є можливим за трьома критеріями. Високоспіновий марганець разом з цирконієм легко можуть входити при заміщенні високоспінового заліза та титану. Заміщення низькоспінового заліза високоспіновим марганцем при одночасному заміщенні цирконієм титану теж можливе, але буде обмеженим.

Для цирконату нікелю середньоарифметичне значення різниць радіусів іонів і міжатомних відстаней становить, відповідно, 12,67 і 4,77 (при заміщенні нікелем низькоспінового заліза) та 12,76 і 4,94% (при заміщенні нікелем високоспінового заліза). За трьома критеріями входження міналу можливе.

Для цирконату цинку розраховані показники склали – 16,00 і 6,03 та 9,61 і 3,71%, відповідно. Тобто, заміщення цинком високоспінного заліза разом із заміщенням цирконієм титану за трьома критеріями легко здійснене. Заміщення цинком низькоспінового заліза є менш вірогідним – за першим критерієм такий ізоморфізм неможливий, за другим – можливий досконалій ізоморфізм, але з розпадом твердих розчинів; за третім критерієм – можливий досконалій ізоморфізм але при середніх і високих температурах.

Входження цирконату кальцію з заміщенням низькоспінового заліза з титаном за I-м критерієм неможливе, за II-м – можливе з

утворенням змішаних кристалів і за III-м – обмежено можливе; розраховані середньоарифметичні показники, відповідно, склали 33,33 і 12,56 та 19,29 і 7,86%.

З метою узагальнення й систематики наведених даних, були проведені розрахунки об'єднаного критерію розмірності (КР_{об}). Він визначався як сума балів ізоморфізму, які призначались для кожного з трьох критеріїв розмірності в залежності від інтервалу (у відсотках) різниці значень іонних радіусів і міжатомних відстаней елементів, що складають ізоморфні пари (табл. 2, 3).

Таблиця 2.

Градація критеріїв розмірності в балах ізоморфізму

I-й критерій		II-й критерій		III-й критерій	
інтервали, %	бали	інтервали, %	бали	інтервали, %	бали
до 15	15	до 10	10	до 4	0
				4-5	5
		10-15	15	5-8	10
				8-10	15
понад 15	30	15-25	20	10-14	20
				14-16	25
		25-40	25	16-20	30
				20-25	35
		понад 40	30	понад 25	40

Таблиця 3.

Значення об'єднаного критерію розмірності для основних, додаткових та ймовірних міналів

Назви міналів	Формули	При заміщенні Fe ²⁺ _{nc}			При заміщенні Fe ²⁺ _{bc}				
		бали окремих критеріїв		загалом*	бали окремих критеріїв		загалом*		
		I-й	II-й		I-й	II-й			
гейкіліт	MgTiO ₃	15	15	10	40	15	10	0	25
пірофаніт	Mn ²⁺ _{nc} TiO ₃	15	10	0	25	15	15	10	40
	Mn ²⁺ _{bc} TiO ₃	30	25	20	75	15	10	0	25
гематит	Fe ³⁺ _{nc} Fe ³⁺ _{nc} O ₃	15	10	0	25	30	20	10	60
	Fe ³⁺ _{bc} Fe ³⁺ _{bc} O ₃	15	10	0	25	15	15	5	35
	Fe ³⁺ _{nc} Fe ³⁺ _{bc} O ₃	15	10	0	25	30	20	10	60
	Fe ³⁺ _{bc} Fe ³⁺ _{nc} O ₃	15	10	0	25	15	10	5	30
ніобат заліза	Fe ²⁺ _{nc} Nb ⁴⁺ O ₃	15	10	0	25	–	–	–	–
	Fe ²⁺ _{bc} Nb ⁴⁺ O ₃	–	–	–	–	15	10	0	25
титанат нікелю	Ni ²⁺ TiO ₃	15	15	5	35	15	15	5	35
екандрюсит	Zn ²⁺ TiO ₃	30	20	10	60	15	10	0	25
корунд	Al ³⁺ Al ³⁺ O ₃	15	15	5	35	30	20	15	65
есколайт	Cr ³⁺ Cr ³⁺ O ₃	15	10	0	25	15	15	5	35
кареліаніт	V ³⁺ V ³⁺ O ₃	15	10	0	25	15	15	5	35
оксид скандію	Sc ³⁺ Sc ³⁺ O ₃	30	20	10	60	15	15	5	35

титанат кальцію	CaTiO_3	30	30	30	90	30	30	20	80
Ca-Si-мінал	CaSiO_3	30	30	25	85	30	25	20	75
Mg-Si-мінал	MgSiO_3	30	25	10	65	30	20	10	60
цирконат Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+}_{\text{Hc}}\text{Zr}^{4+}\text{O}_3$	15	15	10	40	—	—	—	—
	$\text{Fe}^{2+}_{\text{Bc}}\text{Zr}^{4+}\text{O}_3$	—	—	—	—	15	15	10	40
цирконат Mn	$\text{Mn}^{2+}_{\text{Hc}}\text{Zr}^{4+}\text{O}_3$	15	15	5	35	15	15	15	45
	$\text{Mn}^{2+}_{\text{Bc}}\text{Zr}^{4+}\text{O}_3$	30	20	15	65	15	15	0	30
цирконат Mg	$\text{Mg}^{2+}\text{Zr}^{4+}\text{O}_3$	15	15	10	40	15	15	5	35
цирконат Zn	$\text{Zn}^{2+}\text{Zr}^{4+}\text{O}_3$	30	20	10	60	15	10	0	25
цирконат Ni	$\text{Ni}^{2+}\text{Zr}^{4+}\text{O}_3$	15	15	5	35	15	15	5	35
цирконат Ca	$\text{Ca}^{2+}\text{Zr}^{4+}\text{O}_3$	30	25	20	75	30	20	10	60

* – до 40 балів – ізоморфізм досконалий; 40-75 балів – ізоморфізм вірогідний; понад 75 балів – ізоморфізм ускладнений.

Висновок. Серед запропонованих автором додаткових і ймовірних міналів, за об'єднаним критерієм розмірності, проблематичним є лише титанат кальцію. Всі інші можуть бути присутні в складі ільменіту. В подальших дослідженнях автор має намір перевірити можливість їх присутності за іншими правилами кристалохімії.

ЛІТЕРАТУРА

1. Булах А.Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов // Москва: Недра, 1967.– 143 с.
2. Великославинский Д.А., Биркис А.П., Богатиков О.А. и др. Анортозит-рапакивигранитная формация Восточно-Европейской платформы // Ленинград: Наука, 1978.– 296 с.
3. Висоцький О.Б., Висоцький Б.Л. Стремигородське родовище апатит-ильменітових руд і деякі питання їх геохімії та петрології // Мінеральні ресурси України.– 2007.– № 4.– С. 22-27.
4. Войткевич Г.В., Закруткин В.В. Основы геохимии // Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского университета, 1970.– 242 с.
5. Лецкий Д.В., Савицкий В.Н. Диоксид титана китайского производства: что нужно знать потребителю // Лакокрасочные материалы и их применение.– 2005, № 1-2.– С. 28-29.
6. Кривдік С.Г., Дубина О.В. Типохімізм мінералів лужно-ультраосновних комплексів Українського щита як індикатор умов їх формування // Мінералогічний журнал.– 2005.– № 1 (27).– С. 64-76.
7. Кривдік С.Г., Дубина О.В., Гуравський Т.В. Деякі мінералогічні та петрологічні особливості рудоносних (фосфор, титан) габроїдів анортозит-рапаківігранітних plutонів Українського щита // Мінералогічний журнал.– 2008.– 30, № 4.– С. 41-57.
8. Матковський О.І., Пирогов Б.І. Прикладна мінералогія // Львів: Вид. Львівського університету, 2002.– 285 с.
9. Павлишин В.І. Основи кристалохімії мінералів // Київ: Вид. Київського університету, 1998.– 320 с.
10. Ремизова Л.И. Мировая титановая промышленность поворачивается в сторону магматогенных месторождений титана [Электронный ресурс] // Информационно-аналитический центр "МИНЕРАЛ" [веб-сайт].– Режим доступу: <http://www.mineral.ru/Analytics/worldtrend/129/269/index.html> <http://daso.sumy.ua>. – Назва з екрану (7.07.2015).
11. Charlier B. Petrogenesis of magmatic iron'titanium deposits associated with Proterozoic massif-type anorthosites // Univ. de Liege, 2007.– 165 p.
12. Horiuchi H., Ito E., Weidner D.J. Perovskite-type MgSiO_3 : Single-crystal X-ray diffraction study // American Mineralogist.– 1987.– V. 72.– P. 357-360.

13. **Li L., Weidner D.J., Brodholt J., e. a.** Phase stability of CaSiO_3 perovskite at high pressure and temperature: insights from ab initio molecular dynamics // Physics of the Earth and Planetary Interiors.– 2006 (155).– P. 260–268.
14. **Liferovich R.P., Mitchell R.H.** Geikielite // Canadian Mineralogist.– 2006.– № 44.– P. 1099–1107.
15. **McEnroe S.A., Harrison R.J., Jackson M.J. and oth.** Lamellar magnetism: effects of interface versus exchange interactions of nanoscale exsolutions in the ilmenite-hematite system // Journal of Physics: Conference Series 17 (2005).– P. 154–167.
16. **Mitchell R.H., Liferovalich R.P.** Pyrophanite // Canadian Mineralogist.– 2004.– №42.– P. 1871–1880.
17. **Seyed H.S.N.** Microscopic origin of magnetism in the hematite-ilmenite system // Munich: Faculty of Geosciences Ludwig-Maximilians University, 2010.– 88 p.
18. **Taipale K.J.A.** Composition of magnetite in gabbros of the Mustavaara Fe-Ti-V deposit // Oulu: University of Oulu, 2013.– 64 p.
19. **Wechsler B.A., Prewitt C.T.** Ilmenite // American Mineralogist.– 1984.– № 69.– P. 176–184.
20. **Woodruff L.G., Nicholson S.W., Fey D.L.** Deposit model for magmatic iron-titanium-oxide deposits related to proterozoic massif anorthosite plutonic suites // Denver: Denver publishing service center, 2010.– 47 p.

ХАРИТОНОВ В.М. Обґрунтування мінального складу ільменіту з титанових руд магматичних родовищ.

Резюме. Мінальний склад ільменіту розраховують за даними хімічних аналізів, результатами яких показують присутність у його складі Fe^{2+} , Mg , Mn , Fe^{3+} , Ti . З цими компонентами пов’язана наявність у мінералі гейкілітового, пирофанітового, гематитового, ільменітового міналів. Але хімічні аналізи фіксують присутність у складі ільменіту також Al , Ca , Si , Cr , V , Zn , Ni , Nb , Sc , Zr та інших хімічних компонентів. У зв’язку з цим можна припустити існування в ільменіті додаткових (кареліаніт V_2O_3 , корунд Al_2O_3 , есколайт Cr_2O_3 , екандрюсит ZnTiO_3 , титанат нікелю NiTiO_3 , ніобат заліза $\text{Fe}^{2+}\text{NbO}_3$, оксид скандію Sc_2O_3) та ймовірних (титанат кальцію CaTiO_3 , силікат кальцію CaSiO_3 , силікат магнію MgSiO_3 та цирконати перемінного складу $\text{Me}^{2+}\text{ZrO}_3$, де $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Ni}$) міналів. За критеріями розмірності В.М.Гольдшмідта, В.С.Соболєва і О.С.Поваренних встановлено, що всі додаткові та ймовірні мінали, крім титанату кальцію, можуть бути присутні в складі ільменіту.

Ключові слова: магматичні родовища, руди титану, ільменіт, ізоморфізм, мінали.

ХАРИТОНОВ В.Н. Обоснование минального состава ильменита из титановых руд магматических месторождений.

Резюме. Минальный состав ильменита рассчитывают по данным химических анализов, результаты которых показывают присутствие в его составе Fe^{2+} , Mg , Mn , Fe^{3+} и Ti . С этими компонентами связано наличие в минерале гейкилитового, пирофанитового, гематитового, ильменитового миналов. Но химические анализы фиксируют присутствие в составе ильменита также Al , Ca , Si , Cr , V , Zn , Ni , Nb , Sc , Zr и других химических компонентов. В связи с этим можно допустить существование в ильмените дополнительных (карелианит V_2O_3 , корунд Al_2O_3 , эсколайт Cr_2O_3 , экандрюссит ZnTiO_3 , титанат никеля NiTiO_3 , ниобат железа $\text{Fe}^{2+}\text{NbO}_3$, оксид скандия Sc_2O_3) и вероятных (титанат кальция CaTiO_3 , силикат кальция CaSiO_3 , силикат магния MgSiO_3 и цирконаты переменного состава $\text{Me}^{2+}\text{ZrO}_3$, где $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Ni}$) миналов. По критериям размерности В.М.Гольдшмидта, В.С.Соболева и А.С.Поваренных, установлено,

что все дополнительные и вероятные миналы, кроме титаната кальция, могут присутствовать в составе ильменита.

Ключевые слова: магматические месторождения, руды титана, ильменит, изоморфизм, миналы.

KHARYTONOV V.M. Grounding for minal composition of ilmenite from titanium ores of magmatic deposits.

Summary. Minal composition of ilmenite is calculated basing on chemical analyses showing major elements Fe^{2+} , Mg , Mn , Fe^{3+} and Ti content values. Ilmenite, geikielite, pyrophanite and hematite minals are accordingly associated to the elements. However, according to chemical analyses data, there are also Al , Ca , Si , Cr , V , Zn , Ni , Nb , Sc , Zr and other elements in ilmenite. Therefore, we can assume the presence of other minals in the ilmenite, such as: 1) additional ones (karelianite V_2O_3 , corund Al_2O_3 ; eskolaite Cr_2O_3 ; ekandryussite $ZnTiO_3$ nickel titanate $NiTiO_3$; iron niobate $Fe^{2+}NbO_3$, scandium oxide Sc_2O_3) and 2) probable ones (calcium titanate $CaTiO_3$, calcium silicate $CaSiO_3$, magnesium silicate $MgSiO_3$, and zirconates of variable composition $Me^{2+}ZrO_3$; Me^{2+} – Fe , Mn , Mg , Zn , Ca , Ni).

The possibility of entering of additional and probable minals into different minerals is based on the crystal-chemical rules: a 15% rule of V.M.Goldshmidt and its modifications by V.S.Sobolev and A.S.Povarennyh; the rule of L.Vegard; the rule of polarity of Goldschmidt-Fersman; the law of diagonal rows of Fersman; five rules of L.Poling; tolerance factor and others.

The author of the article assumed the first three rules as the dimension criteria of the ionic radii and interatomic distances. Possibility for additional and probable minals to be a components of ilmenite was estimated according to them. To summarize the results obtained separately for these three criteria, the author determined the values of common dimension criteria (DC_{com}). They were defined as the sum of points of isomorphism, which were compounded for each of the three dimension criteria, depending on the interval (in percents) of the difference of the values of ionic radii and interatomic distances of the elements representing isomorphic pairs. The following graduation of DC_{com} values has been taken: up to 40 points one shows a perfect isomorphism; 40-75 points is a probable isomorphism; more than 75 points is a low-probability isomorphism. According to the results of calculations of the author, the only occurrence of calcium titanate in the ilmenite composition is unlikely. Other minals may be present in the ilmenite as well. In the future, the author intends to verify the possibility of the presence of these minals using other rules of crystal chemistry.

Key words: magmatic deposits, titanium ores, ilmenite, isomorphism, minals.

Надійшла до редакції 20 листопада 2014 р.
Представила до публікації проф. М.В.Рузіна.