УДК 549.01

Е.В.ПОЛЯКОВА, *аспирантка, e.v.poliakova@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

E.V.POLIAKOVA, *post-graduate student, e.v.poliakova@mail.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

АССОЦИАЦИЯ ИЛЬМЕНИТА, ПИРОФАНИТА И ПСЕВДОРУТИЛА В ГРАНИТАХ СЕВЕРНОГО МАССИВА (ЧУКОТКА)

В Северном массиве (Чаунский район, Чукотка) определены по химическому составу и описаны ильменит, пирофанит $MnTiO_3$ и псевдорутил $Fe_2Ti_3O_9$. Содержание Mn в минералах группы ильменита слабо возрастает с циннвальдитизацией гранитов. Псевдорутил сформировался при высокотемпературном окислении ильменита и пирофанита. Пирофанит и эндогенный псевдорутил обнаружены в Северном массиве впервые.

***Ключевые слова*:** ильменит, пирофанит, псевдорутил, циннвальдит, марганец, гранит.

AN ASSEMBLAGE OF ILMENITE, PYROPHANITE AND PSEUDURUTILE IN SEVERNY GRANITE (THE CHUKCHI PENINSULA)

Ilmenite, pyrophanite $MnTiO_3$ and pseudorutile $Fe_2Ti_3O_9$ are detected by chemistry in Severny granite (Chaunsky District of Chukotka) and described. The Mn content in ilmenite groupe minerals slightly increases with zinnwalditisation high-temperature oxidation of ilmenite and pyrophanite formed pseudorutile. It's a first occurrence of pyrophanite and endogenous pseudorutile in Severny granite.

***Key words*:** ilmenite, pyrophanite, pseudorutile, zinnwaldite, manganese, granite.

Ильменит – один из самых распространенных акцессорных минералов гранитоидов. Он обладает значительной изоморфной емкостью, имея неограниченную смесимость с другими минералами группы ильменита ($Fe^{2+} \leftarrow Zn^{2+}$, Mn^{2+}, Mg^{2+}) и допуская ограниченные замещения Fe и Ti многими другими элементами [12]. Валовое содержание примесей в ильмените непостоянно и во многом определяется генезисом ильменита и вмещающей его породы [3]. Конечные члены группы ильменита немного различаются по показателям отражения [12], но при высоком содержании примесей вариации состава в пределах отдельных зерен оптически установить весьма сложно, и, возможно, поэтому до сих пор имеются лишь единичные исследования неоднородностей акцессорных ильменитов.

Северный массив (Чаунский район, Чукотка) – очень интересный объект для изучения ильменитов, так как отличается сложностью формирования и многообразием наложенных процессов. Генезис Северного массива остается спорным до сих пор. Четко различимы два типа гранитов: биотитовые и циннвальдитовые, относимые к разным магматическим фазам [1] либо к разным стадиям метасоматического изменения автохтонного гранитного тела [5]. На самых ранних стадиях изменения биотитовых гранитов их слюды были частично замещены циннвальдитами, но четкие различия структуры гранитов разных типов и содержания в них петрогенных элементов циннвальдитизация не исказила. Оба типа гранитов подверглись позже многостадийному метасоматозу, включавшему, по [1], альбититовую,

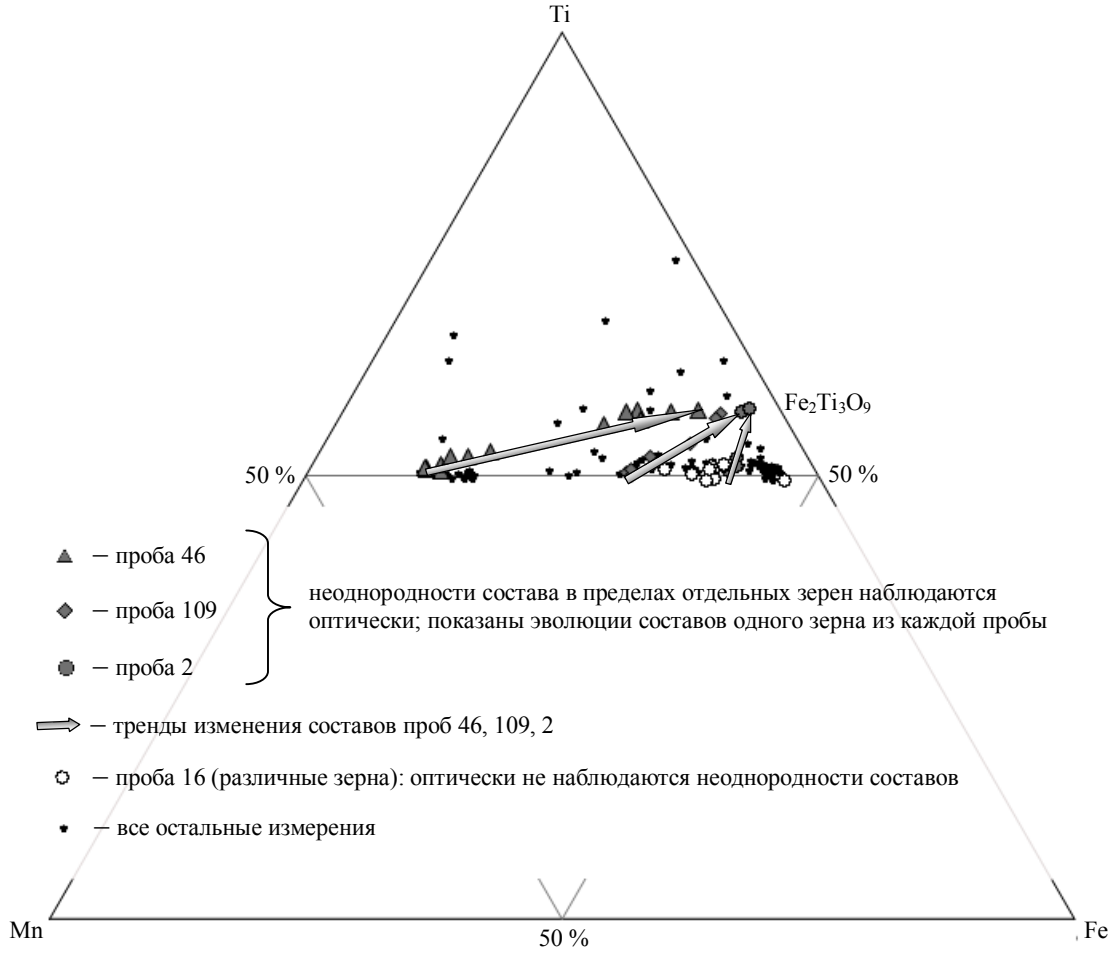
цвиттеровую, турмалинитовую, хлорититовую и аргиллизитовую стадии с возникновением тантал-ниобиевой, оловянной и урановой минерализации.

Мы исследовали минералы группы ильменита в обоих типах гранитов и впервые обнаружили в них, наряду с ильменитом, пирофанит $MnTiO_3$, а также псевдорутил $Fe_2Ti_3O_9$, которые встречаются в гранитах очень редко и могут быть интересны как индикаторы некоторых процессов образования Северного массива. Изучалась выборка минимально измененных гранитов, в которых проявлена лишь циннвальдитизация, а прочие постмагматические изменения обнаруживаются лишь в некоторых пробах и по единичным зернам минералов, характерных для их различных стадий.

Минералы ряда ильменит – пирофанит (отличить их оптически сложно, встречаются они часто в пределах одной пробы, далее называем их для краткости «ильмениты») наблюдались в шлифах из 192 проб. Во всех типах гранитов они представлены уплощенными и изометрическими зернами размером 0,01-0,05 мм, а также более крупными зернами (до 0,5 мм), преимущественно в срастании с биотитом. В кристаллах слюды встречаются выделения вдоль спайности, которые, возможно, являются реликтовыми, поскольку эти слюды являются псевдоморфозами по зернам слюды ранней генерации. Имеются идиоморфные зерна и все промежуточные варианты форм, нередко в пределах одного и того же кристалла слюды. В единичных пробах наблюдается зональное расположение ильменитов в слюде с обогащением зернами ильменита периферии кристаллов. В слюдах распространены агрегаты ильменитов с рутилом либо с ниобиевым анатазом, образующими скопления на периферии зерен ильменитов и по прожилкам в этих зернах, замещая ильмениты аналогично многократно описанным случаям [4, 14 и др.].

В 67 зернах ильменитов из 26 проб (всего 129 измерений) был определен состав с помощью электронного микроскопа с энергодисперсионным микроанализатором CamScan MV-2300 (ВСЕГЕИ, аналитик Е.Л.Грузова). Результаты количественного определения марганца, титана и железа представлены для всех проб и отдельными значками (для тех четырех проб, по которым было выполнено наибольшее количество анализов) показаны на тройной диаграмме (см.рисунок). Изученные зерна ильменитов неоднородные по составу и отражают весьма широкий диапазон изменения: мольная доля $MnTiO_3$ изменяется от 7 до 81 %. Распределения зерен по содержанию Ti и Mn бимодальные. Содержание Ti колеблется от значений, соответствующих формуле ильменита, до повышенных; помимо максимума для содержаний $Ti/(Ti + Mn + Fe) = 50 \div 51$ % имеется небольшой максимум для $Ti/(Ti + Mn + Fe) = 58$ %, соответствующий составу, близкому к псевдорутилу. Установлено несколько аномальных содержаний титана, связанных, очевидно, с захватом рутила либо анатаза. В трех пробах из тех 11, в которых отмечались колебания состава зерен более 10 % Mn, неоднородности зерен ильменитов наблюдались и в отраженном свете: псевдорутил замещает их по периферии и вдоль трещин, образуя кристаллы до 10 мкм. На тройной диаграмме видны четкие тренды изменения составов ильменитов этих проб в сторону псевдорутила, что подтверждает его наличие. Оптическое определение псевдорутилов затруднено, поскольку по коэффициентам отражения они отличаются от ильменитов с 15-50 % $MnTiO_3$, а также от большинства распространенных в Северном массиве сложных оксидов Nb, Ta, W: иксиолита, вольфрамоиксиолита и других – не более чем на 0,5 % (приближенная оценка методом обработки их изображений, полученных цифровой камерой) и сходны с ними по цвету и отсутствию рефлексов, поэтому дальнейшее изучение псевдорутилов Северного массива возможно лишь с использованием рентгеноструктурных методов.

По содержанию марганца распределение зерен ильменита имеет два четких максимума: для доли пирофанитового минала Mn 5-10 и 75-80 %; интервал значений 55-65 % в ильменитах не встречается. Усредненная формула ильменита:



Содержания главных элементов в изученных зернах ильменитов (мольные доли от (Fe+Mn+Ti))

$Fe_{0,78}Mn_{0,18}V_{0,01}Nb_{0,01}TiO_3$, пирофанита $Mn_{0,70}Fe_{0,26}Zn_{0,01}V_{0,01}Nb_{0,01}TiO_3$. Несмотря на небольшую разницу оптических свойств $FeTiO_3$ и $MnTiO_3$, межфазных границ между ними мы не наблюдали. Для подтверждения однородности отдельных зерен были выполнены серии (до 10) измерений их составов. Хотя состав (Fe, Mn) TiO_3 как в пробах с псевдорутилом, так и в остальных колеблется между разными зернами в отдельных пробах (до 28 % $MnTiO_3$), в пределах зерна отмечаются колебания не более 3 % $MnTiO_3$.

Среднее содержание MnO в ильменитах гранитов 3,39 % [3]. Ильмениты, содержащие более 10 % MnO, в гранитах редки, а находки пирофанита единичны [14]. В литературе появление марганцевых ильменитов и пирофанитов в гранитах связывается с магматической дифференциацией [2, 17, 19], окислительной обстановкой [7, 9, 13, 16, 18], низкой температурой кристаллизации [7, 8], привносом Mn гидротермальными растворами [6].

Изученные граниты и зерна ильменита в них отличаются высокой неоднородностью, что затрудняет выявление факторов, влияющих на появление пирофанитов в Северном массиве. Мы установили лишь, что доля $MnTiO_3$ в минералах ряда ильменит – пирофанит весьма слабо возрастает с увеличением доли циннвальдита от общего количества наблюдаемых слюд и содержанием Li в циннвальдите. Однако эта зависимость выявляется лишь статистически – по анализу ранговой корреляции; она весьма слабая: коэффициент ранговой корреляции 2,22 при минимальном статистически значимом (для уровня значимости 0,05) коэффициенте 2,06.

Не обнаружена связь содержания марганца в ильменитах с другими факторами: принадлежностью вмещающего гранита

к одной из выделенных фаз, со структурой гранита, валовым содержанием петрогенных элементов и Mn в граните и составом вмещающей слюды, с морфологией зерен ильменитов, с присутствием в некоторых пробах единичных мелких зерен минералов, образовавшихся при грейзенизации и хлоритизации. Выявленная слабая связь понижения содержания Fe в минералах группы ильменита и в слюдах может быть следствием как образования пирофанитов при циннвальдитизации гранитов всех типов, так и косвенной связи между формированием циннвальдитов и минералов группы ильменита. Возможно, бимодальность распределения ильменитов по содержанию Mn связана с наличием перерыва между формированием биотитов и циннвальдитов.

Псевдорутил $Fe_2Ti_3O_9$ – типичный результат экзогенного окисления ильменитов и один из компонентов лейкоксена [4, 12 и др.]; при эндогенных процессах он образуется весьма редко [11, 15]. Этот минерал, как и пирофанит, обнаружен в Северном массиве впервые. Возможно, колебания состава ильменита в пределах пробы частично связаны с его замещением псевдорутилом. Поскольку в изученных пробах признаки выветривания и аргиллитизации не наблюдались, считаем, что окисление ильменитов до псевдорутила происходило в более высокотемпературных условиях. По данным, например [10], окисление обычно при формировании грейзенов, в частности цвиттеров, и, возможно, образование псевдорутила связано с этими процессам. Однако с уверенностью утверждать это пока нельзя ввиду малого числа проб, где минерал установлен надежно.

Таким образом, в Северном массиве имеются как ильмениты, так и впервые обнаруженные пирофаниты (максимальное содержание $MnTiO_3$ в пирофанитах 81 %). Колебания состава минералов ряда ильменит – пирофанит в пределах пробы составляют до 28 % $MnTiO_3$, однако в пределах отдельных зерен не превышают 3 % $MnTiO_3$. Содержание Mn в минералах группы ильменита слабо возрастает с повышением доли циннвальдита от общего количества слюд в гранитах всех выделенных типов. В некоторых гранитах минералы ряда ильменит – пирофанит частично замещены псевдорутилом, что является результатом их окисления в эндогенных условиях, проявленного локально и неравномерно.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры геологии Университета Тромсе за измерение валовых составов гранитов, а также всем сотрудникам кафедры минералогии, кристаллографии, петрографии Горного университета за плодотворные обсуждения результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-05-00868-а) и Минобрнауки РФ (государственный контракт № 14.740.11.0192).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев В.И.* О происхождении литий-фтористых гранитов Северного массива (Чукотка) // Записки Российского минералогического общества. 2005. № 6. С.19-30.

2. *Багдасаров Э.А.* Сравнительная характеристика состава ильменитов изверженных пород// Записки Всесоюзного минералогического общества. 1986. № 2. С.155-165.

3. *Ляхович В.В.* Редкие элементы в акцессорных минералах гранитоидов. М., 1973. 275 с.

4. Минералы / Ред. Ф.В.Чухров. Т.2, вып.3. М., 1967. 286 с.

5. *Тибилов И.В.* Особенности геологического развития Севера Чукотки с позиций термодинамической парадигмы эндогенных процессов. Магадан, 2005. 304 с.

6. *Тарасова Е.* Акцесорни Fe-Ti оксиди от Малкотърновския плутон, Източно Средногорие / Е.Тарасова, М.Тарасов // Review of Bulgarian geological society. 1998. V.59, part 3. P.151-154.

7. *Anderson A.T.* Oxidation of the LaBlache lake titaniferous magnetite deposit, Quebec // Journal of Geology. 1968. V.76. P.528-547.

8. *Buddington A.F.* Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents / A.F.Buddington, D.H.Lindsley // Journal of Petrology. 1964. V.5. P.310-357.

9. *Czamanske G.K.* Oxidation during magmatic differentiation, Finnmarka Complex, Oslo Area, Norway: Part 1. The opaque oxides / G.K.Czamanske, P.Mihálik // Journal of Petrology. 1972. V.13. P.493-509.

10. Geochemical constraints from zoned hydrothermal tourmalines on fluid evolution and Sn mineralization: an example from fault breccias at Roche, S.W.England / B.J.Williamson, J.Spratt, J.T.Adams, A.G.Tindle, C.J.Stanley // Journal of Petrology. 2000. V.41, Iss.9. P.1439-1453.

11. *Gordon Medaris Jr.L.* Pseudorutile in the Baraboo Range, Wisconsin: first recognition as a metamorfic mineral / Jr.L.Gordon Medaris, J.H.Fournelle // Canadian Mineralogist. 2012. V.50, № 5. P.1165-1172.

12. Handbook of Mineralogy. V.3. Halides, Hydroxides, Oxides / J.WAnthony, R.ABideaux, K.W.Bladh, M.C.Nichols. Tucson, 1997, 628 p.

13. *Neumann E.R.* The distribution of Mn^{2+} and Fe^{2+} between ilmenites and magnetites in igneous rocks // American Journal of Science. 1974. V.274. P.1074-1088.

14. *Peters T.* Experimental determination of activities in $FeTiO_3$-$MnTiO_3$ ilmenite solid solution by redox reversals / T.Peters, A.Feenstra // Contributions to mineralogy and petrology. 1996. V.126. P.109-120.

15. *Prochazka V.* Zn-rich ilmenite and pseudorutile: subsolidus products in peraluminous granites of the Melechov Massif, Moldanubian Batholith, Czech Republic / V.Prochazka, P.Uher, D.Matejka // Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen. 2010. P.249-263.

16. *Rene M.* Titanite-ilmenite assemblage in microgranodiorites from the northeastern margin of the Klenov granite body (Bohemian Massif, Czech Republic) // Acta Geodynamica et Geomaterialia. 2011. V.8, N.4 (164). P.479-487.

17. *Sasaki K.* Pyrophanite and high Mn ilmenite discovered in the Cretaceous Tono pluton, NE Japan / K.Sasaki, K.Nakashima, S.Kanisawa // Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte. 2003. V.7. P.302-320.

18. *Shroeder P.A.* Weathering of ilmenite from granite and chlorite schist in the Georgia Piedmont / P.A.Shroeder, J.J.Le Golvan, M.F.Roden // American Mineralogist. 2002. V.87. P.1616-1625.

19. *Tsusue A.* The distribution of manganese and iron between ilmenite and granitic magma in the Osumi Peninsula // Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences. 1973. V.40. P.305-314.

REFERENCES

1. *Alexeev V.I.* About origin of the lithium-fluorin granites from Severny massif (Chukotka peninsular) // Proceedings of the Russian Mineralogical Society. 2005. № 6. C.19-30.

2. *Bagdasarov E.A.* Comparison of composition of ilmenite composition in various igneous rocks// Proceedings of the All-Union Mineralogical Society. 1986. № 2. P.155-165.

3. *Ljachovitch V.V.* Rare elements in granitoid accessory minerals. Moscow, 1973. 275 p.

4. Minerals / Ed. F.V.Chuchrov. V.2. Iss.3. Moscow, 1967, 286 p.

5. *Tibilov I.V.* Geologic history of northern Chukotka from viewpoints of a thermodynamic paradigm of endogenous processes. Magadan, 2005, 304 p.

6. *Tarasova E., Tarasov M.* Accessory Fe-Ti oxides from the Malkoturnovo pluton, Eastern Srednogorie // Review of Bulgarian geological society. 1998. V.59, part 3. P.151-154.

7. *Anderson A.T.* Oxidation of the LaBlache lake titaniferous magnetite deposit, Quebec // Journal of Geology. 1968. V.76. P.528-547.

8. *Buddington A.F., Lindsley D.H.* Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents // Journal of Petrology. 1964. V.5. P.310-357.

9. *Czamanske G.K., Mihálik P.* Oxidation during magmatic differentiation, Finnmarka Complex, Oslo Area, Norway: Part 1. The opaque oxides // Journal of Petrology. 1972. V.13. P.493-509.

10. *Williamson B.J., Spratt J., Adams J.T., Tindle A.G., Stanley C.J.* Geochemical constraints from zoned hydrothermal tourmalines on fluid evolution and Sn mineralization: an example from fault breccias at Roche, SW England // Journal of Petrology. 2000. V.41. Iss.9. P.1439-1453.

11. *Gordon Medaris Jr.L., Fournelle J. H.* Pseudorutile in the Baraboo Range, Wisconsin: first recognition as a metamorfic mineral // Canadian Mineralogist. 2012. V.50. № 5. P.1165-1172.

12. *Anthony J.W, Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C.* Handbook of Mineralogy. V.3. Halides, Hydroxides, Oxides. Tucson, 1997. 628 p.

13. *Neumann E.R.* The distribution of Mn^{2+} and Fe^{2+} between ilmenites and magnetites in igneous rocks // American Journal of Science. 1974. V.274. P.1074-1088.

14. *Peters T., Feenstra A.* Experimental determination of activities in $FeTiO_3$-$MnTiO_3$ ilmenite solid solution by redox reversals // Contributions to mineralogy and petrology. 1996. V.126. P.109-120.

15. *Prochazka V., Uher P, Matejka D.* Zn-rich ilmenite and pseudorutile: subsolidus products in peraluminous granites of the Melechov Massif, Moldanubian Batholith, Czech Republic // Journal of Mineralogy and Geochemistry. 2010. P.249-263.

16. *Rene M.* Titanite-ilmenite assemblage in microgranodiorites from the northeastern margin of the Klenov granite body (Bohemian Massif, Czech Republic) // Acta Geodynamica and Geomaterialia. 2011. V.8, N.4 (164). P.479-487.

17. *Sasaki K., Nakashima K., Kanisawa S.* Pyrophanite and high Mn ilmenite discovered in the Cretaceous Tono pluton, NE Japan // Journal of Mineralogy and Geochemistry. 2003. V.7. P.302-320.

18. *Shroeder P.A., Le Golvan J.J., Roden M.F.* Weathering of ilmenite from granite and chlorite schist in the Georgia Piedmont // American Mineralogist. 2002. V.87. P.1616-1625.

19. *Tsusue A.* The distribution of manganese and iron between ilmenite and granitic magma in the Osumi Peninsula // Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences. 1973. V.40. P.305-314.