

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 псевдуртил $Fe_2Ti_3O_9$. Содержание Mn в минералах группы ильменита слабо возрастает с циннвальдитизацией гранитов. Псевдуртил сформировался при высокотемпературном окислении ильменита и пирофанита. Пирофанит и эндогенный псевдуртил обнаружены в Северном массиве впервые.

Ключевые слова: ильменит, пирофанит, псевдуртил, циннвальдит, марганец, гранит.

AN ASSEMBLAGE OF ILMENITE, PYROPHANITE AND PSEUDURUTILE IN SEVERNYY 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 group 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,

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

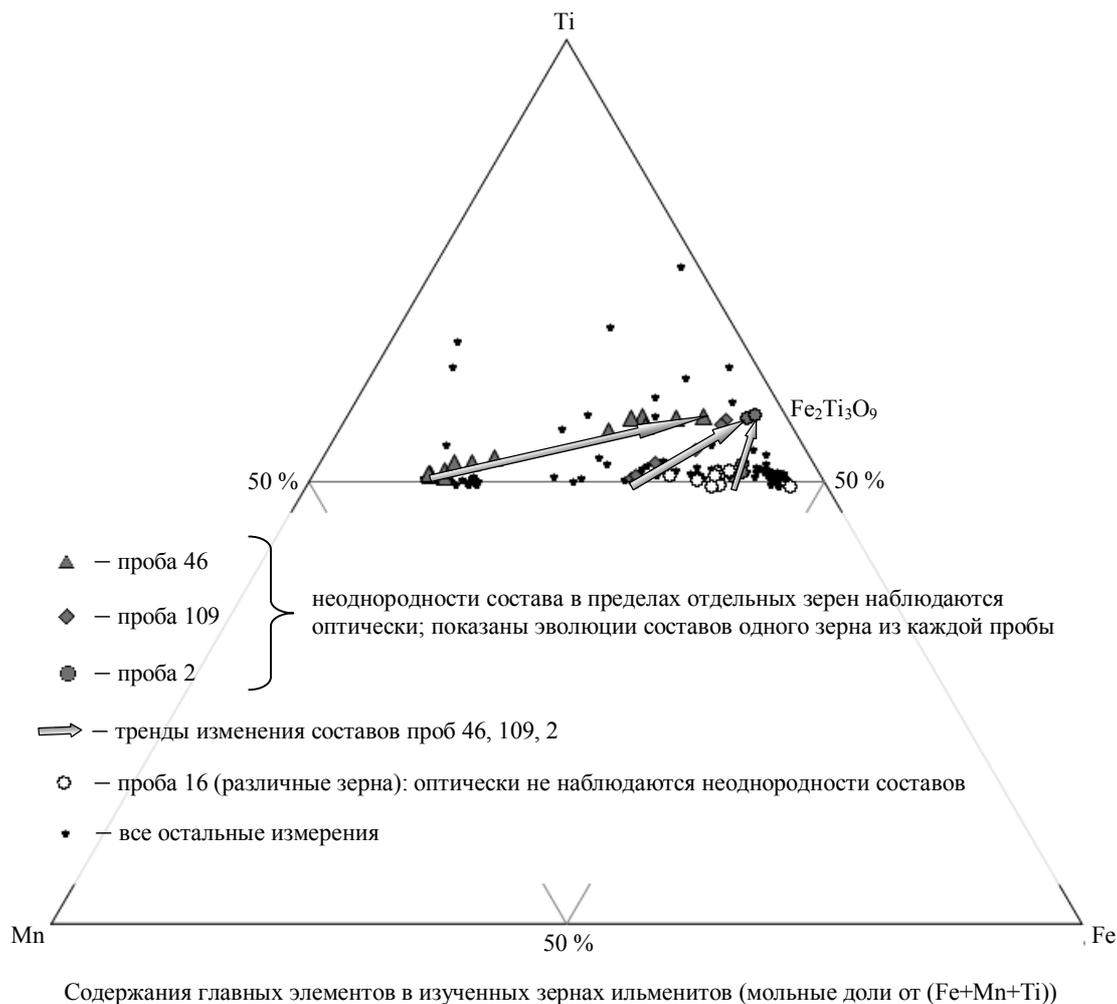
Мы исследовали минералы группы ильменита в обоих типах гранитов и впервые обнаружили в них, наряду с ильменитом, пирофанит $MnTiO_3$, а также псевдуртил $Fe_2Ti_3O_9$, которые встречаются в гранитах очень редко и могут быть интересны как индикаторы некоторых процессов образования Северного массива. Изучалась 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 сростании 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, замещающая 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 псевдуртилиту. 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: псевдуртил 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 псевдуртила, что подтверждает его наличие. Оптическое определение псевдуртилов 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, вольфрамооксиолита 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 псевдуртилов Северного массива возможно лишь с использованием рентгеноструктурных методов.

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



$\text{Fe}_{0,78}\text{Mn}_{0,18}\text{V}_{0,01}\text{Nb}_{0,01}\text{TiO}_3$, пиррофанита $\text{Mn}_{0,70}\text{Fe}_{0,26}\text{Zn}_{0,01}\text{V}_{0,01}\text{Nb}_{0,01}\text{TiO}_3$. 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 пиррофанита единичны [14]. В литературе появление марганцевых ильменитов и пиррофанитов в гранитах связывается с магматической дифференциацией [2, 17, 19], окислительной обстановкой [7, 9, 13, 16, 18],

низкой температурой кристаллизации [7, 8], привнесом Mn гидротермальными растворами [6].

Изученные граниты и зерна ильменита в них отличаются высокой неоднородностью, что затрудняет выявление факторов, влияющих на появление пиррофанитов в Северном массиве. Мы установили лишь, что доля MnTiO_3 в минералах ряда ильменит – пиррофанит 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 пиррофанитов 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 пиррофанит, 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 пиррофаниты (максимальное содержание $MnTiO_3$ в пиррофанитах 81 %). Колебания состава минералов ряда ильменит – пиррофанит 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 количе-

ства слюд в гранитах всех выделенных типов. В некоторых гранитах минералы ряда ильменит – пиррофанит 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. Тиблов И.В. Особенности геологического развития Севера Чукотки с позиций термодинамической парадигмы эндогенных процессов. Магадан, 2005. 304 с.
6. Тарасова Е. Акцессорные Fe-Ti оксиды от Малкотгърновския 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 metamorphic 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.W.Anthony, R.A.Bideaux, K.W.Bladh, M.C.Nichols. Tucson, 1997, 628 p.

13. Neumann E.R. The distribution of Mn²⁺ and Fe²⁺ 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 FeTiO₃-MnTiO₃ 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-fluorine 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 Srednogie // Re-

view 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 metamorphic 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 Mn²⁺ and Fe²⁺ 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 FeTiO₃-MnTiO₃ 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 et 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.