

УДК 549.641.22, 552.13

ПИРОФАНИТ И МАНГАНОИЛЬМЕНИТ В ГРАНИТОИДАХ ХАМНИГАДАЙСКОГО МАССИВА (ЦЕНТРАЛЬНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

А.Л. Елбаев, И.В. Гордиенко, Д.А. Орсов, Е.В. Ходырева

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия



Впервые в умеренно-щелочных гранитоидах Центрального Забайкалья обнаружены минералы группы ильменита с максимально высокими концентрациями марганца (16,60–44,46 мас. %), которые соответствуют манганоильмениту ($\text{Ilm}_{61-47}\text{Prph}_{37-46}\text{Hem}_{1-8}$), железистому пиррофаниту ($\text{Prph}_{72-50}\text{Ilm}_{24-43}\text{Hem}_{0-9}$) и пиррофаниту ($\text{Prph}_{93-87}\text{Ilm}_{0-4}\text{Hem}_{4-14}$). Условия локализации, морфологические особенности и содержания главных и примесных элементов свидетельствуют о разных условиях их кристаллизации.

Ключевые слова: манганоильменит, железистый пиррофанит, пиррофанит, морион-гранит, лейкогранит, аплит, Хамнигадайский массив, Центральное Забайкалье

Введение

Пиррофанит и манганоильменит относятся к группе ильменита. Как известно, в природе чистый ильменит практически не встречается, и его состав представляет собой твердые растворы с конечными членами, собственно ильменит – FeTiO_3 , пиррофанит – MnTiO_3 и гейкилит – MgTiO_3 . Между ильменитом и пиррофанитом существует непрерывный изоморфный ряд с образованием промежуточной фазы – манганоильменита (Fe^{2+} , Mn^{2+}) TiO_3 с содержанием $\text{MnO} > 13$ мас. % [Минералы..., 1967].

Пиррофанит и манганоильменит встречаются в минеральных ассоциациях различных типов пород и руд. Так в качестве вторичных и акцессорных минералов они описаны на месторождениях марганцевых руд [Смолянинова, Борисовский, 1984], в серпентинизированных гипербазитах и родингитах [Осипенко, Сидоров, 1999], в кимберлитах [Козлов и др., 1983; Каминский, Белоусова, 2009; Путинцева, Спиридонов, 2017], в щелочных комплексах [Кривдик, 2014; Немов, 2017; Попов и др., 2017], в эпидотсодержащих дацит-порфирах [Прибавкин и др., 2014]. Вместе с тем в гранитных породах эти минералы встречаются сравнительно редко и сведения о них носят ограниченный характер [Tsusue, 1973; Suwa et al., 1987; Sasaki et al., 2003; Tarassova, Tarassov, 2012; Полякова, 2013]. Поэтому многие вопросы, касающиеся их состава, характера развития и генетических особенностей в гранитоидах остаются открытыми и дискуссионными.

При петрологическом изучении Хамнигадайского гранитоидного массива нами впервые были обнаружены в качестве акцессорных пиррофанит и манганоильменит. В статье приводятся результаты детального изучения этих минералов, позволившие выявить дополнительные факторы развития «ильменитов» с высоким содержанием марганца в гранитных системах.

Методы исследования

Минералы группы ильменита изучались в полированных пластинках во вмещающей породе и в эпоксидной шашке, куда монтировались зерна минералов, отобранные вручную под бинокулярным микроскопом из проб-протоочек. Препараты напылялись углеродом. Химический состав минералов группы ильменита, степень их однородности, морфология зерен и соотношение с породообразующими и акцессорными минералами были изучены на электронном сканирующем микроскопе с энергодисперсионным спектрометром (EDS) LEO-1430 (система микроанализатора Inca Energy-300) в Центре коллективного пользования «Аналитический центр минералого-геохимических и изотопных исследований» Геологического института СО РАН (г. Улан-Удэ). Для наглядности использованы фотографии минеральных ассоциаций в обратно-рассеянных (отраженных) электронах (BSE).

Условия EDS-анализатора: энергия пучка электронов – 20 кэВ, ток электронного пучка – 0,4 нА, время получения спектра в реальном времени – 50 с. Результаты проверены на природных минералах, синтетических соединениях и металлах: SiO_2 (Si, O), Al_2O_3 (Al), диопсид (Mg, Ca), альбит (Na), ортоклаз (K), рутил (Ti), циркон (Zr), BaF_2 (Ba, F), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (P), Nb, Fe, Mn, Zn, V. Для количественной оптимизации (нормировка на ток зонда и калибровка спектрометра по энергии) применялся металлический Co. Матричная коррекция была выполнена с помощью алгоритма XPP, встроенного в программное обеспечение Inca Energy. В работе приведено 27 анализов минералов группы ильменита из трех образцов, отобранных из центральной (XM14-10, XM19-3) и краевой (XM14-6) части массива, а также из одного образца жильного аплита (XM18-5).

Краткая геологическая характеристика Хамнигадайского гранитоидного массива

Хамнигадайский массив находится в Кяхтинском административном районе Республики Бурятия, в бассейне правых притоков р. Кудара. В структурно-геологическом отношении расположен в пределах Тамирской вулканотектонической структуры и (или) на периферии Хэнтэй-Даурского магматического ареала [Ярмолук и др., 2002; Кошкин и др., 2003; Елбаев и др., 2020]. Он занимает площадь 50 км², в плане имеет эллипсоидальную форму (рис. 1) и приурочен к довольно крупной моноклинали, сложенной вулканогенными породами тамирской свиты позднепермского возраста [Гордиенко, 1980; Кошкин и др., 2003]. С последними массив имеет крутые интрузивные контакты, в южной части они осложнены разломом. Наиболее распространенные породы массива – среднезернистые лейкограниты. Они сложены K-Na полевым шпатом, кислым плагиоклазом (альбит-олигоклаз) и кварцем. В незначительных количествах встречается флогопит-аннит. Темный цвет кварца является характерной особенностью хамнигадайских гранитов, поэтому они были названы морион-гранитами [Комаров, Белоголовкин, 1968].

Геохимические исследования показали, что гранитоиды Хамнигадайского массива сформировались из дифференцированного кремнекислого расплава, на что косвенно указывают в их составе повышенные содержания Rb, Th и U, очень низкие содержания Ba и Sr, пониженные Y и Zr, обогащение LREE относительно HREE, существенная отрицательная европиевая аномалия, а также величины отношения Zr/Hf и SiO₂/CaO [Елбаев и др., 2020]. При этом лейкограниты центральной и краевой части массива по петрохимическим критериям незначительно различаются, что обусловлено более «дифференцированным» характером краевых разностей (рис. 2). Отметим, что приконтактная лейкократизация дополнительно усиливается привнесом летучих и легкоподвижных компонентов из внутренней части массива в краевые и апикальные участки. Считается, что это явление развивается, когда боковые породы играют роль экрана [Добрецов и др., 1988]. Данное предположение подкреплено тем, что в лейкогранитах центральной части процесс альбитизации проявлен очень слабо, тогда как в лейкогранитах краевой части массива альбитизация распространена несколько шире.

Акцессорные минералы лейкогранитов центральной части массива представлены магнетитом, титанитом, цирконом, фторапатитом, ильменитом, торитом, фосфоторитом, в лейкогранитах краевой части помимо вышеперечисленных минералов часто встречается флюорит. Жильные образования в мас-

сиве представлены редкими маломощными телами аплитов, которые сложены калиевым полевым шпатом (микроклин), альбитом, кварцем, биотитом и мусковитом. В них диагностируются акцессорные минералы – магнетит, ильменит, циркон, флюорит, колумбит, монацит, торит, ишикаваит.

Изотопно-геохимические исследования морион-содержащих гранитоидов Центрального Забайкалья позволили установить раннеюрский возраст (180–190 млн лет, U-Pb метод) и сходство их с гранитами А-типа [Елбаев и др., 2020]. При тектонической классификации эти раннеюрские гранитоиды сопоставимы с кислыми магматическими ассоциациями, сформированными либо в постколлизийной обстановке, либо на поздних стадиях развития горячих рифтогенных структур [Harris et al., 1986; Гребенников, 2014]. Отметим, что поздне триасовый-раннеюрский этап магматизма в Западном, частично Центральном Забайкалье и Северной Монголии характеризуется проявлением крупного зонально-симметричного Хэнтэй-Даурского магматического ареала [Ярмолук и др., 2002], геодинамическая обстановка формирования которого, по мнению ряда исследователей [Воронцов и др., 2007], связывается с воздействием плюма на участок литосферы, находящейся в условиях коллизийного сжатия.

Позиция и состав минералов группы ильменита

Составы изученных минералов представлены в таблице. Пирофанит и манганоильменит в гранитоидах Хамнигадайского массива характеризуются высокими содержаниями MnO (> 13 мас. %) против низких (3,39–3,98 %) в ильменитах [Ляхович, 1968, 1973]. Они имеют переменный состав, варьирующий от манганоильменита (MnTiO₃ 37–46 мол. %) до железистого пирофанита (MnTiO₃ 50–72 мол. %) и пирофанита (MnTiO₃ 87–93 мол. %). Различаются они и по содержанию элементов-примесей, что обусловлено их принадлежностью к различным разновидностям гранитоидов.

Железистая разновидность пирофанита (Prph₇₂₋₆₄Ptm₂₄₋₃₂Nem₀₋₄) характерна для лейкогранитов центральной части массива, образуя ксеноморфные зерна размером до 0,2–0,6 мм в межзерновом пространстве породообразующих минералов (рис. 3, а, б). Содержание MnO в них варьирует от 30,44 до 33,40 мас. %, при этом в качестве примеси фиксируется алюминий (0,20–0,90 мас. %) и ниобий (0,83–1,60 мас. %). Первичный железистый пирофанит частично замещается рутилом, иногда содержит разнообразных включений минералов, среди которых наиболее обычны кристаллы фторапатита, циркона, реже встречаются биотит и магнетит. Характер развития железистого пирофанита указывает на позднемагматическое время его образования.

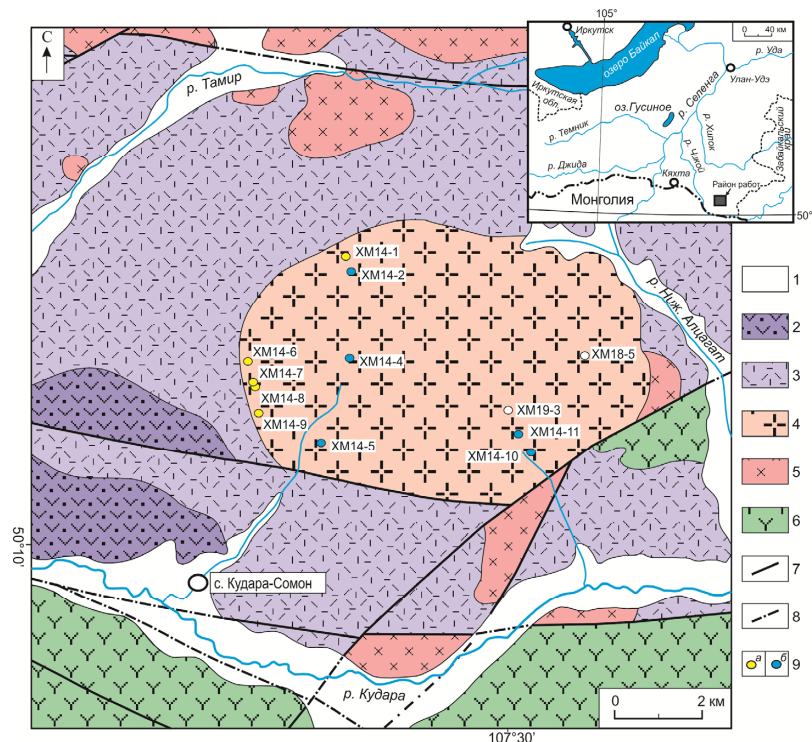


Рис. 1. Схема геологического строения Хамнигадайского массива (Центральное Забайкалье)

Составлена по материалам геолого-съемочных работ [Кошкин и др., 2003] с дополнениями. 1 – кайнозойские отложения; 2 – средне-позднетриасовые вулканы черной-яровой свиты; 3 – позднепермские вулканы тамирской свиты; 4 – раннеюрские лейкограниты; 5 – позднепермские гранитоиды бичурского комплекса; 6 – раннепалеозойские гранитоиды; 7 – разрывные нарушения; 8 – предполагаемые разрывные нарушения; 9 – места отбора проб: а – лейкограниты краевой части, б – лейкограниты центральной части

Fig. 1. Geological structure of the Khamnigadai massif (Central Transbaikalia) pattern

It is compiled on the basis of geological survey data [Koshkin et al., 2003] with additions. 1 – Cenozoic deposits; 2 – Middle-Late Triassic volcanics of the Cherny-Yar Formation; 3 – Late Permian volcanics of the Tamir Formation; 4 – Early Jurassic leucogranites; 5 – Late Permian granitoids of the Bichura complex; 6 – Early Paleozoic granitoids; 7 – faults; 8 – inferred faults; 9 – sampling sites: a – leucogranites of the marginal part, b – leucogranites of the central part

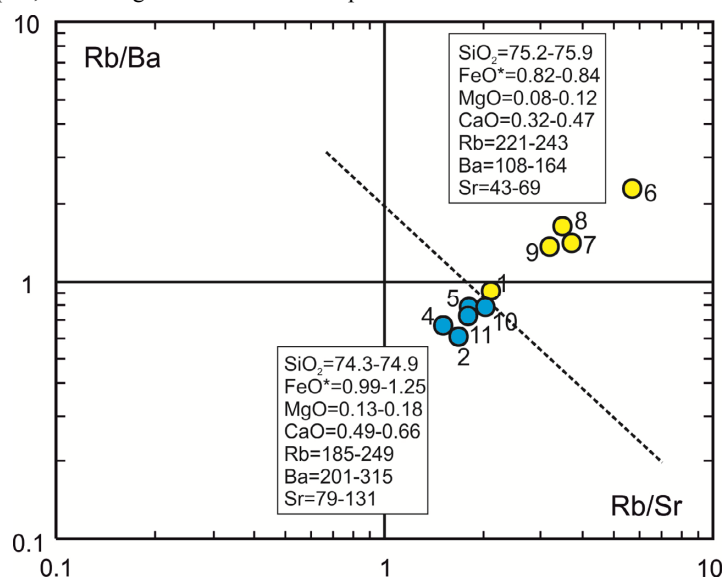


Рис. 2. Соотношение Rb/Ba и Rb/Sr в гранитоидах Хамнигадайского массива

На врезках приведены содержания петрогенных (мас. %) и редких (г/т) элементов из гранитоидов краевой и центральной части массива. Номера проб и цвет фигуративных точек соответствуют данным на рис. 1

Fig. 2. The ratio of Rb/Ba and Rb/Sr in the granitoids of the Khamnigadai massif

The insets show the contents of petrogenic (wt. %) and rare (ppm) elements from the granitoids of the marginal and central parts of the massif. Sample numbers and the color of the figurative points correspond to the data in Fig. 1

Химический состав (мас. %) и кристаллохимические коэффициенты минералов группы ильменита
Chemical composition and formula coefficients of the ilmenite, wt. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
TiO ₂	51,30	50,59	50,94	51,38	51,34	51,42	51,18	51,24	52,31
Al ₂ O ₃	0,32	0,44	0,90	0,20	0,80	0,42	0,60	0,40	0,30
FeO _{общ}	13,30	13,61	13,36	17,05	13,99	14,12	13,68	13,97	11,49
MnO	33,40	32,80	32,60	30,44	31,62	33,07	33,91	32,67	35,18
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb ₂ O ₅	1,20	1,60	0,99	0,83	1,45	1,10	1,42	1,01	1,10
Сумма	99,52	99,04	99,79	99,90	99,20	100,13	100,79	99,29	100,38
Fe ₂ O ₃ *	1,10	1,50	0,60	1,80	0,90	1,50	2,2	1,1	0,1
FeO*	12,30	12,30	12,80	15,40	14,20	12,80	11,70	13,00	11,4

Коэффициенты в формуле, O = 3 (ATiO₃)

Ti	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,96	0,98	0,99
Al	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
Fe ³⁺	0,02	0,03	0,01	0,04	0,02	0,03	0,04	0,02	0,001
Fe ²⁺	0,26	0,26	0,27	0,32	0,30	0,27	0,24	0,28	0,24
Mn	0,72	0,71	0,70	0,65	0,67	0,70	0,72	0,70	0,75
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01

Продолжение таблицы

Table continued

Компонент	10	11	12	13	14	15	16	17	18
TiO ₂	51,83	51,33	51,05	51,07	49,42	49,32	49,02	50,71	50,01
Al ₂ O ₃	0,53	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO _{общ}	16,05	3,29	4,7	4,45	6,1	6,67	7,92	4,92	6,70
MnO	31,59	44,46	43,90	44,03	43,83	43,75	43,00	44,30	42,60
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb ₂ O ₅	0,80	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100,80	99,08	99,65	99,55	99,35	99,74	99,94	99,93	99,31
Fe ₂ O ₃ *	1,60	2,4	3,6	3,4	6,7	7,3	8,2	4,6	5,4
FeO*	14,6	1,1	1,5	1,3	0,1	0,1	0,5	0,8	1,8

Коэффициенты в формуле, O = 3 (ATiO₃)

Ti	0,97	0,98	0,97	0,97	0,94	0,93	0,92	0,96	0,95
Al	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	0,03	0,05	0,07	0,06	0,13	0,14	0,15	0,09	0,10
Fe ²⁺	0,31	0,02	0,03	0,03	0,001	0,001	0,01	0,02	0,04
Mn	0,66	0,95	0,93	0,94	0,94	0,93	0,91	0,94	0,91
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—

Продолжение таблицы

Table continued

Компонент	19	20	21	22	23	24	25	26	27
TiO ₂	51,11	49,12	50,77	49,40	49,19	50,20	49,12	50,07	50,60
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO _{общ}	28,47	25,84	27,05	23,20	21,57	25,01	19,88	21,14	21,49
MnO	16,60	20,38	17,68	22,80	23,40	20,79	27,23	24,71	24,54
ZnO	1,35	1,91	1,42	1,14	1,89	0,77	1,12	1,27	1,33
Nb ₂ O ₅	2,41	2,70	3,01	3,36	2,92	3,10	2,96	2,73	2,01
Сумма	99,94	99,95	99,93	99,90	98,97	99,87	100,31	99,92	99,97
Fe ₂ O ₃ *	0,60	4,40	0,60	3,20	3,00	1,8	4,7	2,5	2,2
FeO*	28,00	21,90	26,50	20,30	18,90	23,40	15,6	18,90	19,5

Коэффициенты в формуле, O = 3 (ATiO₃)

Ti	0,98	0,94	0,97	0,95	0,95	0,96	0,94	0,96	0,97
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	0,01	0,08	0,01	0,06	0,06	0,03	0,09	0,05	0,04
Fe ²⁺	0,60	0,47	0,57	0,43	0,41	0,50	0,33	0,40	0,41
Mn	0,36	0,44	0,38	0,49	0,51	0,45	0,58	0,53	0,53
Zn	0,03	0,04	0,03	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02
Nb	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03

Примечание. 1–10 – железистый пиррофанит из лейкогранитов центральной части массива; 11–13 – неправильные выделения пиррофанита из лейкогранитов краевой части массива; 14–18 – пластинчатые и игольчатые вроски в магнетите; 19–27 – манганоильменит и железистый пиррофанит из жильных аплитов. *Fe₂O₃ и FeO рассчитаны по [Carmichael, 1967].

Note. 1–10 – ferroan pyrophanite from leucogranites of the central part of the massif; 11–13 – irregular segregations pyrophanite from leucogranites of the marginal part of the massif; 14–18 – lamellar and acicular growths in magnetite; 19–27 – manganoilmenite and ferroan pyrophanite from vein aplites. *Fe₂O₃ and FeO calculated according to [Carmichael, 1967].

В лейкогранитах также обнаружен марганцевый аналог ильменита – пирофанит ($\text{Prph}_{93-87}\text{Ilm}_{0-4}\text{Hem}_{4-14}$), который содержит MnO от 42,60 до 44,46 мас. %. Отличительной чертой пирофанита (см. таблицу) является практически отсутствие в нем элементов-примесей Al, Nb, а также преобладание закисного железа над окисным. По морфогенетическим особенностям можно выделить две генерации пирофанита. К первой генерации относится пирофанит, наблюдаемый в виде пластинчатых и игольчатых вростков в магнетите (рис. 3, *c–e*) и встречающийся как в лейкогранитах центральной, так и в лейкогранитах краевой части массива. Следует отметить, что состав выделений в магнетите невыдержанный варьирующий (мас. %) от не идентифицированных Fe-Ti-Mn окислов, в основном мелкие ламели ($\text{TiO}_2 = 22,71\text{--}44,0$; $\text{FeO}_{\text{общ}} = 21,95\text{--}57,01$; $\text{MnO} = 20,0\text{--}35,84$) до пластинчато-игольчатых вростков, отвечающих пирофаниту-I ($\text{MnO} = 42,60\text{--}44,30$). Сразу отметим, что данные образования напоминают продукты распада твердого раствора магнетита, описанные в гранитоидных комплексах Рудного Алтая и Южного Урала [Новоселов, Туркин, 2014; Попов и др., 2017].

Ко второй генерации относится пирофанит, замещающий по краям и трещинам крупные зерна магнетита в виде неправильных выделений (рис. 3, *f, g*), что указывает на формирование его в результате метасоматического процесса. Аналогичное явление описано в породах ильмено-вишневогорского комплекса [Немов, 2017]. Подчеркнем, что пирофанит-II встречается исключительно в лейкогранитах краевой части массива. По химическому составу оба морфогенетических типа пирофанита немного различаются, заметнее всего по содержанию железа в закисной и окисной формах (рис. 4).

В жильных аплитах массива обнаружены манганоильменит ($\text{Ilm}_{61-47}\text{Prph}_{37-46}\text{Hem}_{1-8}$) и железистый пирофанит ($\text{Prph}_{58-50}\text{Ilm}_{33-43}\text{Hem}_{5-9}$). Они тесно ассоциируют с магнетитом, цирконом, манганоколумбитом, флюоритом (рис. 3, *h, i*), образуя субидиоморфные зерна размером до 0,05 мм. Содержат меньше MnO (16,60–23,40 мас. %) по сравнению с минералами группы ильменита из лейкогранитов (см. рис. 4). В то же время для них характерно постоянное присутствие в заметных количествах цинка (1,14–1,91 мас. %) и ниобия (2,41–3,36 мас. %). Следует отметить, что в аплитах манганоильменит по распространенности лишь немного уступает магнетиту.

Результаты и обсуждение

По мнению ряда исследователей, изменчивость содержания марганца в ряду ильменит-пирофанит регулируется тремя основными факторами: 1) магматической дифференциацией (повышение Mn/Fe^{2+} в наиболее дифференцированных гранитных поро-

дах), 2) температурой кристаллизации и 3) летучестью кислорода в магме. Рассмотрим каждый из факторов подробнее.

1. Установлено, что с повышением индекса дифференциации гранитоидных пород содержание Mn в минералах группы ильменита увеличивается, а общее количество этих минералов уменьшается, что является фундаментальной особенностью эволюции кислых магм [Tsusue, 1973; Motoyoshi, 1981; Багдасаров, 1986; Sasaki et al., 2003; Tarassova, Tarassov, 2012]. Такое поведение Mn в магматических процессах скорее всего связано с тем, что по мере роста кремнекислотности его содержание в последовательно кристаллизующихся фазах нарастает, так как более крупный ион Mn^{2+} дольше остается в расплаве, а его соседи по группе железа уходят в твердую фазу быстрее [Юдович, Кетрис, 2012].

2. Влияние снижения температуры на содержание Mn в твердом растворе ильменит-пирофанит обсуждается либо на уровне термодинамических построений, либо очевидных или (и) логических выводов о том, что поздние дифференциаты магматического расплава кристаллизуются при более низких температурах, чем породы более ранних фаз [Buddington, Lindsley, 1964; Neumann, 1974; Tarassova, Tarassov, 2012]. Было замечено, что температура является основным фактором в распределении MnO между сосуществующими титаномagnetитом и ильменитом, так как отношение MnO в ильмените и титаномagnetите систематически возрастает от базитов через гранитоиды к гранитным пегматитам [Buddington, Lindsley, 1964]. Влияние температуры на состав ильменита выявлено в риолитах, где минерал образовался в пределах 750–650 °C, при этом более низкотемпературными являются ильмениты, обогащенные марганцем [Багдасаров, 1986]. Подобная зависимость была установлена и в рудоносных габброидах Южного Урала [Холодов и др., 2016].

Два вышеупомянутых процесса, безусловно, вносят вклад в обогащении Mn ильменитов поздних дериватов гранитоидных магм, однако, скорее всего, приводят лишь к формированию марганецсодержащих ильменитов (MnO до 10–15 мас. %), что установлено, например, для лейкогранитов умереннощелочного ряда Тамирского и Сарамского массивов Центрального Забайкалья (наши неопубликованные данные).

3. Причина обогащения Mn минералов ильменитовой группы в условиях высокого окисления заключается в более легком встраивании двухвалентного Mn по сравнению с трехвалентным Fe в структуру минерала, что приводит к преобладанию в нем пирофанитовой составляющей [Anderson, 1968; Czamanske, Mihálik, 1972; Tarassova, Tarassov, 2012]. Существует положительная корреляция между содержанием MnO и R_2O_3 ($\text{R} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) в иль-

менит-пирофаните, которая рассматривается как подтверждение влияния фугитивности O_2 на содержание Mn в минералах группы ильменита [Motoyoshi, 1981; Tarassova, Tarassov, 2012].

О кристаллизации расплава в условиях высокой фугитивности кислорода свидетельствуют наличие в гранитоидах Хамнигадайского массива акцессорного низкотитанистого магнетита и приблизительные показатели кислородного потенциала ($f_{O_2} = 10^{-12}$ атм.), полученные для него с помощью программы ILMAT 1.20 [Lepage, 2003]. Дополнительным аргументом служит

состав сосуществующего биотита, так как магнезиально-железистые слюды чутко реагируют на изменение физико-химических параметров гранитной системы. Известно, что гранитоиды магнетитового (окисленного) типа содержат высокомагнезиальный и низкоглиноземистый биотит с повышенным содержанием фтора [Путинцев, Григорьев, 1993]. Состав биотитов Хамнигадайского массива полностью отвечает этим параметрам (рис. 5) как по глиноземистости ($L = 13,37-16,43$) и железистости ($f = 26,83-38,22$), так и по содержанию фтора ($F = 1,37-2,32$ мас. %).

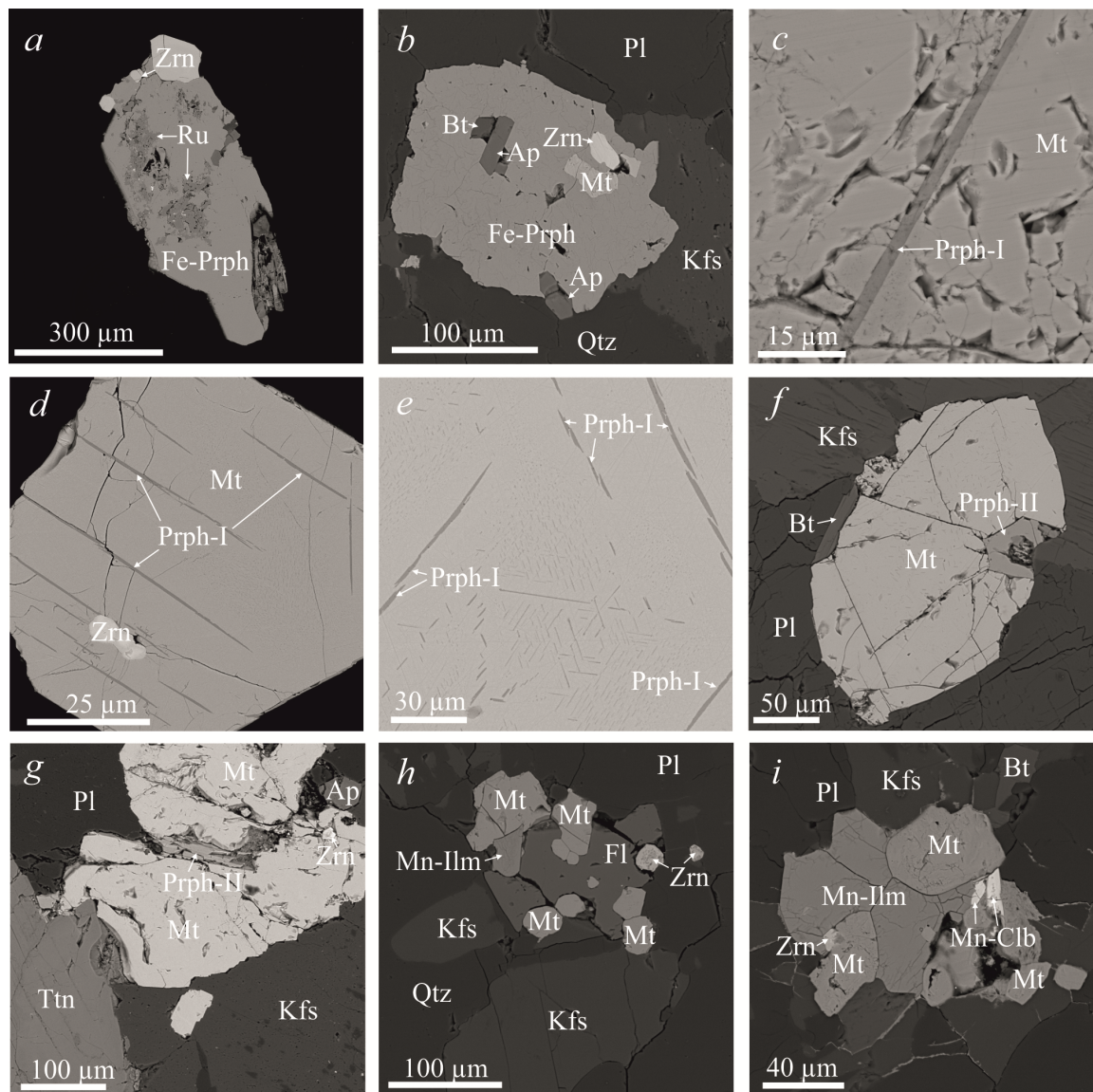


Рис. 3. Характер выделений минералов ильменитовой группы в гранитоидах Хамнигадайского массива
a, b – железистый пирофанит (Fe-Prph) из лейкогранитов центральной части: *a* – частичное замещение рутилом (Ru), *b* – разнообразие включений; *c–e* – пластинчатые и игольчатые вроски пирофанита-I (Prph) в магнетите; *f, g* – неправильные выделения пирофанита-II (Prph) в магнетите (Mt) из лейкогранитов краевой части; *h, i* – ассоциация магнетита, манганоильменита (Mn-Ilm), циркона (Zrn) и флюорита (Fl) в аплитах, иллюстрирующая тесный парагенезис этих минералов. Kfs – калиевый полевой шпат, Qtz – кварц, Pl – плагиоклаз, Ttn – титанит, Bt – биотит, Ap – апатит. Изображения в отраженных электронах

Fig. 3. The nature of the ilmenite group minerals in the granitoids of the Khamnigadai massif
a, b – ferroan pyrophanite (Fe-Prph) from leucogranites of the central part: *a* – partial replacement by rutile (Ru), *b* – variety of inclusions; *c–e* – lamellar and needle-like growths pyrophanite-I (Prph) in magnetite; *f, g* – incorrect segregation pyrophanite-II (Prph) associated with magnetite (Mt) from leucogranites of the marginal part; *h, i* – assemblages in aplites of magnetite, manganoilmenite (Mn-Ilm), zircon (Zrn) and fluorite (Fl), illustrating the close paragenesis of these minerals. Kfs – potash feldspar, Qtz – quartz, Pl – plagioclase, Ttn – titanite, Bt – biotite, Ap – apatite. Images in reflected electrons

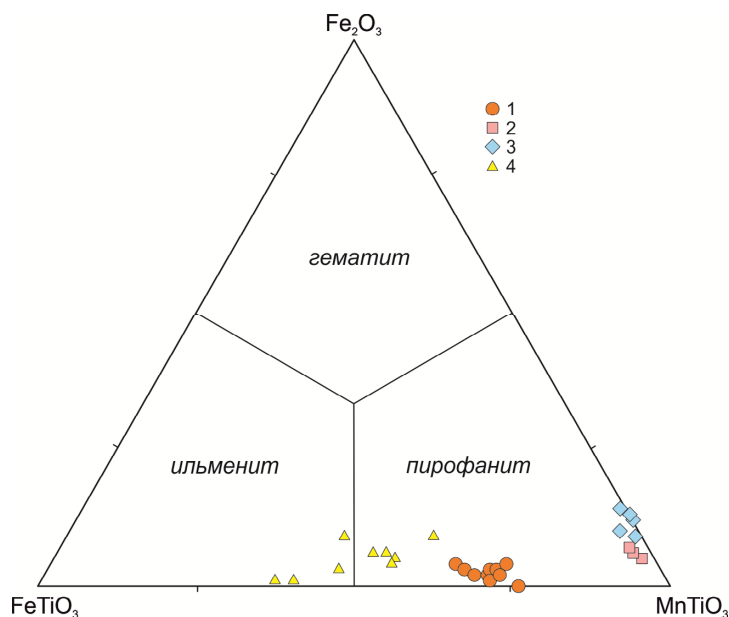


Рис. 4. Состав минералов группы ильменита в координатах $\text{FeTiO}_3\text{--MnTiO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, мол. %

Условные обозначения: 1 – крупные зерна из лейкогранитов центральной части массива, 2 – небольшие выделения из лейкогранитов краевой части; 3 – пластинчатые и игольчатые выделения в магнетите, 4 – из жильных аплитов

Fig. 4. Composition of the ilmenite group minerals in $\text{FeTiO}_3\text{--MnTiO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (mol. %) coordinates

Explanation: 1 – large grains from the leucogranites of the central part of the massif, 2 – small secretions from the leucogranites of the marginal part; 3 – lamellar and needle-like secretions in magnetite, 4 – from vein aplites

Добавим, что геохимическая типизация пород Хамнигадайского массива (рис. 6) выявила их сходство с гранитоидами «окисленного» А-типа [Елбаев и др., 2020]. Последнее является отражением их минералогических особенностей, присутствием двух железотитанистых оксидных минералов – магнетита и ильменита. Этим они отличаются от гранитов, характерных для внутриплитной обстановки, принадлежащих к ильменитовой серии и относящихся к восстановлен-

ному А-типу, и по некоторым геохимическим аспектам близки гранитоидам I-типа, относящихся к магнетитовой серии, сформированные в окислительных условиях [Веялко, Верниковская, 2012; Гребенников, 2014]. По результатам исследователей, такая тенденция скорее всего вызвана тем, что формирование специфических пород – окисленных А-гранитов происходило из магм с существенным содержанием воды (≥ 4 мас. %) [Dall'Agnol, Oliveira, 2007].

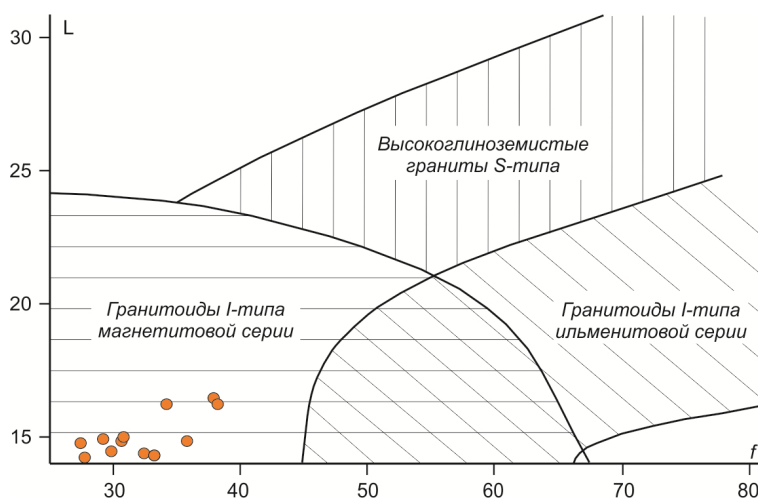


Рис. 5. Диаграмма составов биотитов гранитоидов Хамнигадайского массива в координатах «железистость» (f) и «глиноземистость» (L)

Фигуративные поля по [Путинцев, Григорьев, 1993]

Fig. 5. Biotite Composition of the Khamnigadai massif granitoids diagram with coordinates of iron (f) versus alumina (L)

Representative fields [after Putintsev, Grigoriev, 1993]

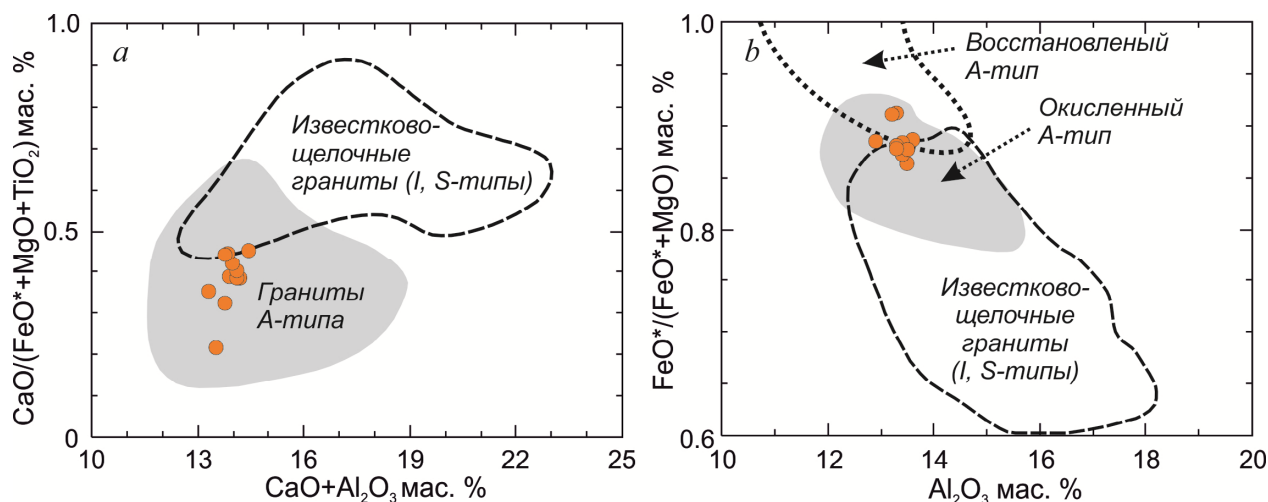


Рис. 6. Петрохимические диаграммы [Dall'Agnol, Oliveira, 2007] $\text{CaO} / (\text{FeO}^* + \text{MgO} + \text{TiO}_2) - (\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ (a), $\text{FeO}^* / (\text{FeO}^* + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3$ (b) для лейкогранитов Хамнигадайского массива

Fig. 6. Petrochemical diagrams [Dall'Agnol, Oliveira, 2007] $\text{CaO} / (\text{FeO}^* + \text{MgO} + \text{TiO}_2) - (\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ (a), $\text{FeO}^* / (\text{FeO}^* + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3$ (b) for the studied leucogranites

Анализ полученных данных, таким образом, свидетельствует о том, что высокая активность кислорода в дифференцированном кремнекислом субщелочном расплаве способствовала обогащению ильменита Mn вплоть до появления железистых разностей пиррофанита в лейкогранитах центральной части Хамнигадайского массива. При этом мобильные в субщелочной-щелочной среде Ti и Mn [Щербина и др., 1971] могли концентрироваться также и в магнетите.

При понижении температуры в субсолидусных условиях произошел распад твердого раствора с образованием ламелей оксидов Fe-Ti-Mn и пластинчато-игольчатых выделений, по составу отвечающих пиррофаниту. Высокая марганцовистость минералов ильменитовой группы именно в краевых лейкогранитах, по-видимому, является отражением эволюции флюидно-магматической системы и связана с преобразованием пород (альбитизация) под влиянием постмагматических щелочных флюидов. Более низкие содержания Mn в ильменитах жильных аплитов по сравнению с ильменитами лейкогранитов можно объяснить тем, что Mn в процессе кристаллизации аплитов перераспределялся между сосуществующими ильменитом и колумбитом, которые характеризуются очень высокими содержаниями MnO (15,59–16,11 мас. %). Как известно [Ляхович, 1968], увеличение количества Fe-Ti-Mn аксессуарных оксидов, наблюдаемое в аплитах, в целом не характерно для поздних дериватов гранитоидов, поэтому остается открытым вопрос о генетической связи жильных образований с вмещающими лейкогранитами.

Выводы

1. В лейкогранитах Хамнигадайского массива установлены три генерации минералов ильменитовой группы, отличающиеся уровнем содержания MnO и элементов-примесей (Al, Nb) и, возможно, условиями и временем образования. Они представлены позднемагматическим железистым пиррофанитом, пиррофанитом как продуктом распада твердого раствора и постмагматическим (вторичным) пиррофанитом.

2. Повышенная кремнекислотность, высокая фугитивность O_2 , а также повышенная щелочность на заключительных стадиях дифференциации гранитного расплава явились положительными факторами для концентрации Mn в минералах группы ильменита и, соответственно, для образования железистого пиррофанита.

3. При субсолидусном распаде исходного твердого раствора низкотитанистого магнетита практически весь Ti и Mn переходят в ламели не идентифицированного Fe-Ti-Mn оксида и в пластинчато-игольчатые выделения пиррофанита.

4. Причины появления в породах краевой части массива практически чистого пиррофанита, развивающегося по магнетиту, скорее всего, связаны с поздним пневматолито-гидротермальным процессом альбитизации.

5. В жильных аплитах установлены манганоильменит и железистый пиррофанит, характеризующиеся довольно высокими содержаниями Zn и Nb и пониженными – Mn. Выявлено существенное увеличение общего количества Fe-Ti-Mn оксидов в аплитах по

сравнению с лейкогранитами, что скорее всего связано с поступлением дополнительных порций «остаточной» магмы на поздних стадиях формирования Хамнигадайского массива.

Работа выполнена при финансовой поддержке бюджетного проекта ГИН СО РАН (IX.124.1.3, № АААА-А17-117011650013-4) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-05-00312а).

ЛИТЕРАТУРА

- Багдасаров Э.А.** Сравнительная характеристика состава ильменитов изверженных пород // ЗВМО. 1986. № 2. С. 155–165.
- Веялко И.В., Верниковская А.Е.** Геохимия Fe-Ti оксидных минералов лейкогранитов А-типа Стрелковского массива, Енисейский край // Современные проблемы геохимии : материалы Всерос. конференции молодых ученых. Иркутск : Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2012. Т. 2. С. 33–34.
- Воронцов А.А., Ярмолюк В.В., Лыхин Д.А., Дриль С.И., Татарников С.А., Сандимирова Г.П.** Источники магматизма и геодинамика раннемезозойской Северо-Монгольской-Западно-Забайкальской рифтовой зоны // Петрология. 2007. Т. 15, № 1. С. 37–60.
- Гордиенко И.В.** Состав и возраст тамирской свиты вулканогенных пород Западного Забайкалья // Известия АН СССР. Серия: Геология. 1980. № 7. С. 84–91.
- Гребенников А.Г.** Гранитоиды А-типа: проблемы диагностики, формирования и систематики // Геология и геофизика. 2014. Т. 55, № 9. С. 1356–1373.
- Добрецов Г.Л., Лесков С.А., Марин Ю.Б.** Принципы расчленения и картирования гранитоидных интрузий. Методические рекомендации. Л., 1988. 61 с.
- Елбаев А.Л., Гордиенко И.В., Хубанов В.Б., Зарубина О.В.** Петрогеохимические особенности и U-Pb возраст морион-гранитов Центрального Забайкалья: типизация пород и вопросы их генезиса // Литосфера. 2020. Т. 20, № 5. С. 690–705.
- Каминский Ф.В., Белоусова Е.А.** Манганоильменит как минерал-спутник алмаза в кимберлитах // Геология и геофизика. 2009. Т. 50, № 12. С. 1560–1570.
- Козлов А.А., Малов Ю.В., Семенов Г.С.** Концентраторы марганца в некоторых кимберлитах Сибирской платформы // Геохимия. 1983. № 5. С. 781–783.
- Комаров Ю.В., Белоголовкин А.А.** Структура Хамнигадайского массива морион-гранитов в Юго-Западном Забайкалье // Известия Забайкальского филиала географического общества СССР. 1968. Т. 4. С. 23–29.
- Кошкин В.В., Шелгачев К.М., Дорошкевич Л.С., Шатковская Л.В.** Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. 2-е изд. Серия Селенгинская. Лист М-48-XVIII (Бичура). Объяснительная записка. СПб. : Изд-во картфабрики ВСЕГЕИ, 2003. 111 с.
- Кривдик С.Г.** Геохимические особенности ильменитов из щелочных комплексов Украинского щита (по данным La-ICP MS) // Геохимия. 2014. № 4. С. 319–328.
- Ляхович В.В.** Акцессорные минералы, их генезис, состав, классификация и индикаторные признаки. М. : Наука. 1968. 276 с.
- Ляхович В.В.** Редкие элементы в акцессорных минералах гранитоидов. М. : Недра, 1973. 275 с.
- Минералы:** Справочник. М. : Наука, 1967. Т. 2, вып. 3. 676 с.
- Немов А.Б.** Манганоильменит и пирофанит из сиенитов ильмено-вишневогорского щелочного комплекса (Южный Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 5. С. 14–19.
- Новоселов К.Л., Туркин Ю.А.** Типоморфизм акцессорного титаномагнетита девонских гранитоидов северо-западной части Рудного Алтая // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 324, № 1. С. 5–16.
- Осипенко А.Б., Сидоров Е.Г.** Пирофанит, манганоильменит и Mn-армалколит из гипербазитовых массивов Камчатки // ЗВМО. 1999. № 6. С. 68–73.
- Полякова Е.В.** Ассоциация ильменита, пирофанита и псевдорутила в гранитоидах Северного массива (Чукотка) // Записки Горного института. 2013. Т. 200. С. 258–262.
- Попов В.А., Попова В.И., Блинов И.А.** Минеральные ассоциации и состав акцессорного магнетита вишневогорского щелочного комплекса на Южном Урале // Минералогия. 2017. Т. 3, № 4. С. 3–11.
- Прибавкин С.В., Авдоница И.С., Замятин Д.А., Главатских С.П.** Mn-Zn-содержащий ильменит в порфирах Среднего Урала // ЗВМО. 2014. № 1. С. 59–67.
- Путинцев А.В., Григорьев С.И.** Состав биотитов из гранитов и петрогенетическая типизация орогенных гранитоидных серий // ЗВМО. 1993. № 4. С. 18–34.
- Путинцева Е.В., Спиридонов Э.М.** Минералы группы ильменита древнейших в России алмазосных кимберлитов Кимозера, Карелия // ЗВМО. 2017. № 3. С. 69–86.
- Смолянинова В.Н., Борисовский С.Е.** Пирофанит в марганцевых рудах месторождения Прозрачное (Горный Алтай) // Известия АН СССР. Серия: Геология. 1984. № 9. С. 131–136.
- Холодов В.В., Шагало Е.С., Бочарникова Т.Д., Коновалова Е.В.** Состав и условия формирования титаномагнетит-ильменитового оруденения в двупироксеновом габбро Медвежьего месторождения (Южный Урал). II. Стадийность рудообразования как результат эволюции рудоносного расплава // Литосфера. 2016. № 2. С. 48–69.
- Щербина В.В., Урусов В.С., Герасимовский В.И.** Изоморфные пути марганца // Геохимия. 1971. № 12. С. 1403–1411.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Магматическая геохимия марганца. Обзор // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 12. С. 9–13.
- Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Сальникова Е.Б., Будников С.В., Ковач В.П., Котов А.В., Пономарчук В.А.** Тектономагматическая зональность, источники магматических пород и геодинамика раннемезозойской Монголо-Забайкальской области // Геотектоника. 2002. № 4. С. 293–311.
- Anderson A.T.** Oxidation of the LaBlache lake titaniferous magnetite deposit, Quebec // Journal of Geology. 1968. V. 76. P. 528–547.

- Buddington A.F., Lindsley D.H.** Iron-Titanium Oxide Minerals and Synthetic Equivalents // *Journal of Petrology*. 1964. V. 5. P. 310–357.
- Carmichael I.S.E.** The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1967. V. 14. P. 36–64.
- 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.
- Dall'Agnol R., Oliveira D.C.** Oxidized, magnetite-series, rapakivi-type granites of Carajas, Brasil: implications for classification and petrogenesis of A-type granites // *Lithos*. 2007. V. 93. P. 215–233.
- Harris N.B.W., Pearce J.A., Tindle A.G.** Geochemical characteristics of collision-zone magmatism / eds. by M.P. Coward, A.C. Ries // *Collision tectonics*. Geol. Soc. London, Spec. Publ. 1986. V. 19. P. 67–81.
- Lepage L.D.** ILMAT: an Excel worksheet for ilmenite-magnetite geothermometry and geobarometry // *Computers and Geosciences*. 2003. V. 29. P. 673–678.
- Motoyoshi Y.J.** Fe-Ti oxide minerals in the Horoman plutonic complex of the Hidaka metamorphic belt, Hokkaido // *Jour. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV*. 1981. V. 20. P. 87–94.
- Neumann E.R.** The distribution of Mn^{2+} and Fe^{2+} between ilmenites and magnetites in igneous rock // *American Journal of Science*. 1974. V. 274. P. 1074–1088.
- Sasaki K., Nakashima K., Kanisawa S.** Pyrophanite and high Mn ilmenite discovered in the Cretaceous Tono pluton, NE Japan // *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte*. 2003. V. 7. P. 302–320.
- Suwa K., Enami M., Hiraiwa I., Yang T.** Zn-Mn ilmenite in the Kuiqi granite from Fuzhou, Fujian province, East China // *Mineralogy and Petrology*. 1987. V. 36. P. 111–120.
- Tarassova E., Tarassov M.** First finds of pyrophanite and ferroan pyrophanite in Bulgaria as accessory minerals in the upper cretaceous Granitovo-Chernozem pluton // *Proceeding of the Bulgarian Academy of Sciences*. 2012. V. 65 (1). P. 67–74.
- Tsuse 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.

Авторы:

Елбаев Алексей Леонидович, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия.

E-mail: elbaev@ginst.ru

Гордиенко Иван Власович, доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник, Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия.

E-mail: gord@pres.bsnet.ru

Орсов Дмитрий Анатольевич, кандидат-геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия.

E-mail: magma@ginst.ru

Ходырева Елена Викторовна, инженер, Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия.

E-mail: evmolekula@yandex.ru

Geosphere Research, 2021, 4, 50–61. DOI: 10.17223/25421379/21/4

A.L. Elbaev, I.V. Gordienko, D.A. Orsoev, E.V. Khodyreva

Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia

**PYROPHANITE AND MANGANOILMENITE IN THE GRANITOIDS OF THE KHAMNIGADAI MASSIF
(CENTRAL TRANSBAIKALIA)**

In our research we present the results of studies of Fe-Mn-Ti oxide minerals from granitoids of the Khamnigadai massif, which is part of the peripheral zone of the Early Mesozoic Khentei-Daurian magmatic area. The granitoids of this massif are represented by medium-grained biotite two-feldspar leucogranites and aplites. Leucogranites consist of fine grains of pink potassium and sodium feldspar, plagioclase (albite oligoclase, albite), dark or black quartz, and a small amount of lamellar biotite (phlogopite annite). Aplites are composed of potassium feldspar, albite, quartz, biotite, and muscovite. According to the petrological and geochemical criteria, the leucogranites of the central and marginal parts of the massif differ insignificantly, which is due to the more “differentiated” nature of the marginal varieties; moreover, the latter are more albitized. Accessory minerals of leucogranites in the central part of the massif are represented by magnetite, titanite, zircon, fluorapatite, ilmenite, thorite, phosphorite; in the leucogranites of the marginal part, in addition to the above-mentioned minerals, fluorite is often found. Magnetite, ilmenite, zircon, monazite, thorite, columbite, ishikawaite and fluorite are detected as accessory phases in aplites. The study of ilmenite in the granitoids of the Khamnigadai massif showed a very high content of manganese oxide in them, more than 16.60 wt. %. It was found that minerals of the ilmenite group have an unstable composition, varying from manganoilmenite ($Ilm_{61-47}Prph_{37-46}Hem_{1-8}$) to ferruginous pyrophanite ($Prph_{72-64}Ilm_{24-32}Hem_{0-4}$; $Prph_{58-50}Ilm_{33-43}Hem_{5-9}$) and pyrophanite ($Prph_{93-87}Ilm_{0-4}Hem_{4-14}$). Pyrophanite and its ferruginous varieties are the first finds of this mineral in Central Transbaikalia due to their discovery in moderately alkaline granitoids. It was found that trace-element content of these minerals differ significantly, as well as a certain dependence of the composition on the facies variety of granitoids was detected. Minerals of the ilmenite group are found both in the intergranular space of rock-forming minerals and in the form of lamellar-acicular and irregular bodies in magnetite, which indicates different conditions and time of their formation. It is assumed that primary ferruginous pyrophanites were formed during the crystallization of a differentiated silicic melt at relatively low temperatures, increased total alkalinity, under oxidizing conditions. Regularly oriented lamellar and acicular buildups of pyrophanite in magnetite seem to be a decomposition product of the initial solid solution. Pyrophanite found in the most leucocratic and albitized granites of the marginal part of the massif occurs in the form of irregular bodies replacing large grains of low-titanium magnetite from the edges and along cracks, and most likely formed as

a result of metasomatic processes under the influence of an alkaline fluid. The relatively low manganese content in the minerals of the ilmenite group of aplites is caused by the redistribution of manganese between the coexisting ilmenite and columbite.

Key words: *manganoilmenite, ferroan pyrophanite, pyrophanite, morion-granite, leucogranite, aplitite, Khamnigadai massif, Central Transbaikalia*

References

- Bagdasarov E.A. *Sravnitel'naya kharakteristika sostava il'menitov izverzhennykh porod* [Comparative characteristics of the ilmenite composition of igneous rocks] // *Zapiski RMO (Proceedings of All-Union Mineralogical Society)*. 1986. V. 2. pp. 155–165. In Russian
- Veyalko I.V., Vernikovskaya A.E. *Geokhimiya Fe-Ti oksidnykh mineralov leykogranitov A-tipa Strelkovskogo massiva, Yeniseyskiy kryazh* [Geochemistry of Fe-Ti oxide minerals of A-type leucogranites of the Strelkovsky massif, Yenisei ridge] // *Modern problems of geochemistry: Materials of the All-Russian meeting (with the participation of foreign scientists), dedicated to 95th anniversary of the birth of Acad. L.V. Tauson*. Irkutsk: Publishing house of the Institute of Geography named after V.B. Sochava SB RAS. 2012. V. 2. pp. 33–34. In Russian
- Vorontsov A.A., Yarmolyuk V.V., Lykhin D.A., Dril S.I., Tatarnikov S.A., Sandimirova G.P. Magmatic sources and geodynamics of the early Mesozoic Northern Mongolia-Western Transbaikalia rift zone // *Petrology*. 2007. V. 15. pp. 35–57.
- Gordienko I.V. *Sostav i vozrast Tamirskoy svity vulkanogennykh porod Zapadnogo Zabaykal'ya* [Composition and age of the Tamir Formation of volcanogenic rocks of Western Transbaikalia] // *Izvestiya AN SSSR. Geology series*. 1980. V. 7. pp. 84–91. In Russian
- Grebennikov A.V. A-type granites and related rocks: Petrogenesis and classification // *Russian Geology and Geophysics*. 2014. V. 55 (11). pp. 1353–1366.
- Dobretsov G.L., Leskov S.A., Marine Yu.B. *Principy raschleneniya i kartirovaniya granitoidnykh intruzij. Metodicheskie rekomendacii* [Scanning and mapping principles of granitoid intrusions. Methodological recommendations]. Leningrad. 1988. 61 p. In Russian
- Elbaev A.L., Gordienko I.V., Khubanov V.B., Zarubina O.V. *Petrogeokhimicheskiye osobennosti i U-Pb vozrast morion-granitov Tsentral'nogo Zabaykal'ya: tipizatsiya porod i voprosy ikh genezisa* [Petrogeochemical characteristics and U-Pb age of morion-granite rocks in Central Transbaikalia: Classification and genesis problems] // *Lithosphere (Russia)*. 2020. V. 20 (5). pp. 690–705. In Russian
- Kaminsky F.V., Belousova E.A. Manganian ilmenite as kimberlite/diamond indicator mineral // *Russian Geology and Geophysics*. 2009. V. 50 (12). pp. 1212–1220.
- Kozlov A.A., Malov Yu.V., Semenov G.S. *Kontsentratory margantsa v nekotorykh kimberlitakh Sibirskoy platformy* [Manganese Concentrators of Some Siberia Platform Kimberlites] // *Geochemistry*. 1983. V. 5. pp. 781–783. In Russian
- Komarov Yu.V., Belogolovkin A.A. *Struktura Khamnigadayskogo massiva morion-granitov v Yugo-Zapadnom Zabaykal'ye* [The structure of the Khamnigadai massif of morion-granites in the South-Western Transbaikalia] // *News of the Transbaikal. Branch of the Geographical Society of the USSR*. 1968. V. 4. pp. 23–29. In Russian
- Koshkin V.V., Shelgachev K.M., Doroshkevich L.S., Shatkovskaya L.V. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii masshtaba 1: 200 000. Izd. 2-ye. Seriya Selenginskaya. List M-48-XVIII (Bichura)* [State geological map of the Russian Federation at scale 1: 200 000. Ed. 2nd. Selenga series. Sheet M-48-XVIII (Bichura)]. Explanatory Note. Saint Petersburg, VSEGEI Printing House. 2003. 111 p. In Russian
- Kryvdik S.G. Geochemical Features of Ilmenites from the Alkaline Complexes of the Ukrainian Shield: LA-ICP MS Data // *Geochemistry International*. 2014. V. 52 (4). pp. 287–295.
- Lyakhovich V.V. *Aktsessornyye mineraly, ikh genezis, sostav, klassifikatsiya i indikatornyye priznaki* [Accessory minerals, its genesis, composition, classification and indicator characters]. Moscow: Science, 1968. 276 p. In Russian
- Mineraly: Spravochnik* [Minerals: reference book]. Moscow: Science, 1967. T. 2. Iss. 3. 676 p. In Russian
- Nemov A.B. *Manganoil'menit i pirofanit iz syenitov il'meno-vishnevogorskogo shchelochnogo kompleksa (Yuzhnyy Ural)* [Manganoilmenite and pyrophanite from syenites of Ilmeno-Vishnevogorsk alkaline complex (South Ural)] // *Vestnik of Institute of Geology of Komi Science Center of Ural Branch RAS*. 2017. V. 5. pp. 14–19. In Russian
- Novoselov K.L., Turkin Yu.A. *Tipomorfizm aktsessornogo titanomagnetita devonskih granitoidov severo-zapadnoy chasti Rudnogo Altaya* [Typomorphism of accessory titanomagnetite for Devonian granitoids in north-western area of Rudny Altai] // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2014. V. 324 (1). pp. 5–16. In Russian
- Osipenko A.B., Sidorov E.G. *Pirofanit, manganoil'menit i Mn-armalkolit iz giperbazitovykh massivov Kamchatki* [Pyrophanite, manganoilmenite, and Mn-armalkolite from the hyperbasite massifs of Kamchatka] // *Zapiski RMO (Proceedings of the All-Russian Mineralogical Society)*. 1999. V. 6. pp. 68–73. In Russian
- Polyakova E.V. *Assotsiatsiya il'menita, pirofanita i psevdorutila v granitoidakh Severnogo massiva (Chukotka)* [Association of ilmenite, pyrophanite and pseudorutile in granitoids of the Northern Massif (Chukotka)] // *The Notes of the Mining Institute*. 2013. V. 200. pp. 258–262. In Russian
- Popov V.A., Popova V.I., Blinov I.A. *Mineral'nye associacii i sostav aktsessornogo magnetita vishnevogorskogo shchelochnogo kompleksa na YUzhnom Urale* [Mineral assemblage and composition of accessory magnetite of the Vishnevogorsk alkaline complex in the Southern Urals] // *Mineralogy*. 2017. V. 3 (4). pp. 3–11. In Russian
- Pribavkin S.V., Avdonina I.S., Zamyatin D.A., Glavatskikh S.P. *Mn-Zn-predostavlen il'menit v porfirakh Srednego Urala* [Mn-Zn-containing ilmenite in porphyry of the Middle Urals] // *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*. 2014. V. 1. pp. 59–67. In Russian
- Putintsev A.V., Grigoriev S.I. *Sostav biotitov iz granitov i petrogeneticheskaya tipizatsiya orogennykh granitoidnykh seriy* [Composition of biotites from granites and petrogenetic typification of orogenic granitoid series] // *Zapiski RMO (Proceedings of the All-Russian Mineralogical Society)*. 1993. V. 4. pp. 18–34. In Russian
- Putintseva E.V., Spiridonov E.M. Minerals of the ilmenite group of the in the Russia's oldest diamondiferous kimberlites of Kimozero, Karelia // *Geology of Ore Deposits*. 2018. V. 60 (7). pp. 625–635.
- Smolyaninova V.N., Borisovskiy S.E. *Pirofanit v margantsevykh rudakh mestorozhdeniya Prozhachnoye (Gornyy Altay)* [Pyrofanite in manganese ores of the Prozhachnoye deposit (Altai Mountains)] // *Izvestia AN SSSR (News of the USSR Academy of Sciences). Geology series*. 1984. V. 9. pp. 131–136. In Russian

- Holodnov V.V., Shagalov E.S., Bocharnikova T.D., Konovalova E.V. *Sostav i usloviya formirovaniya titanomagnetit-il'menitovogo orudneniya v dvupiroksenovom gabbro Medvedevskogo mestorozhdeniya (Yuzhnyy Ural). II. Stadiynost' rudoobrazovaniya kak rezultat evolyutsii rudonosnogo rasplava* [Composition and conditions of ilmenite and titanomagnetite ore formation in two-pyroxene gabbro of Medvedevskoe deposit (Southern Urals). II. Staging of ore genesis as a result of evolution of ore-bearing melt] // *Lithosphere* (Russia). 2016. V. 2. pp. 48–69. In Russian
- Shcherbina V.V., Urusov V.S., Gerasimovsky V.I. *Izomorfnyye puti margantsa* [Isomorphic pathways of manganese] // *Geochemistry*. 1971. V. 12. pp. 1403–1411. In Russian
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Magmaticheskaya geokhimiya margantsa. Obzor* [Magmatic geochemistry of manganese. Review] // *Vestnik of Institute of Geology of Komi Science Center of Ural Branch RAS*. 2012. V. 12. pp. 9–13. In Russian
- Yarmolyuk V.V., Kovalenko V.I., Sal'nikova E.B., Budnikov S.V., Kovach V.P., Kotov A.B., Ponomarchuk V.A. Tectono-Magmatic Zoning, Magma Sources, and Geodynamics of the Early Mesozoic Mongolia-Transbaikalia Province // *Geotectonics*. V. 36 (4). 2002. pp. 293–311.
- Anderson A.T. Oxidation of the LaBlache lake titaniferous magnetite deposit, Quebec // *Journal of Geology*. 1968. V. 76. pp. 528–547.
- Buddington A.F., Lindsley D.H. Iron-Titanium Oxide Minerals and Synthetic Equivalents // *Journal of Petrology*. 1964. V. 5. pp. 310–357.
- Carmichael I.S.E. The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1967. V. 14. pp. 36–64.
- 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. pp. 493–509.
- Dall'Agnol R., Oliveira D.C. Oxidized, magnetite-series, rapakivi-type granites of Carajas, Brasil: implications for classification and petrogenesis of A-type granites. *Lithos*. 2007. V. 93. pp. 215–233.
- Harris N.B.W., Pearce J.A., Tindle A.G. Geochemical characteristics of collision-zone magmatism. Coward M.P., Ries A.C. (Eds.). *Collision tectonics*. Geol. Soc. London, Spec. Publ. 1986. V. 19. pp. 67–81.
- Lepage L.D. ILMAT: an Excel worksheet for ilmenite-magnetite geothermometry and geobarometry // *Computers and Geosciences*. 2003. V. 29. pp. 673–678.
- Motoyoshi Y.J. Fe-Ti oxide minerals in the Horoman plutonic complex of the Hidaka metamorphic belt, Hokkaido // *Jour. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV*. 1981. V. 20. pp. 87–94.
- Neumann E.R. The distribution of Mn^{2+} and Fe^{2+} between ilmenites and magnetites in igneous rock // *American Journal of Science*. 1974. V. 274. pp. 1074–1088.
- Sasaki K., Nakashima K., Kanisawa S. Pyrophanite and high Mn ilmenite discovered in the Cretaceous Tono pluton, NE Japan // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*. 2003. V. 7. pp. 302–320.
- Suwa K., Enami M., Hiraiwa I., Yang T. Zn-Mn ilmenite in the Kuiqi granite from Fuzhou, Fujian province, East China // *Mineralogy and Petrology*. 1987. V. 36. pp. 111–120.
- Tarassova E., Tarassov M. First finds of pyrophanite and ferroan pyrophanite in Bulgaria as accessory minerals in the upper cretaceous Granitovo-Chernozem pluton // *Proceeding of the Bulgarian Academy of Sciences*. 2012. V. 65 (1). pp. 67–74.
- Tsue 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. pp. 305–314.

Author's:

Elbaev Alexey L., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Senior Researcher, Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia.

E-mail: elbaev@ginst.ru

Gordienko Ivan V., Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Corresponding Member of RAS, Chief Researcher, Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia.

E-mail: gord@pres.bscnet.ru

Orsoev Dmitriy A., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Senior Researcher, Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia.

E-mail: magma@ginst.ru

Khodyreva Elena V., Engineer, Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia.

E-mail: evmolekula@yandex.ru