



# Псевдоморфозы псевдобрукита и псевдорутила, титанита, рутила по армоколиту, ильмениту и титаномагнетиту в низкоградно метаморфизованных интрузивных породах Горного Крыма

Спиридонов Э.М.<sup>1</sup>, Овсянников Г.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, [ernstspiridon@gmail.com](mailto:ernstspiridon@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский

Породы островодужного первомайско-аюдагского интрузивного комплекса мезозоид Горного Крыма от плагиоцелитов до кварцевых габбронорит-долеритов и от кварцевых диоритов до плагиогранитов содержат заметное количество минералов Ti. В оливинсодержащих породах это хромтитаномагнетит и армоколит, во всех типах габброидов и плагиогранитоидов – ильменит и титаномагнетит. В интенсивно метаморфизованных в условиях пренит-пумпеллитовой фации магматических породах армоколит, ильменит и титаномагнетит замещены титанитом (на удалении от контакта с метаморфизованными осадочными породами – источником CO<sub>2</sub> и S при метаморфизме) или псевдобрукитом и псевдорутилом (близ контакта с метаморфизованными осадочными породами). В дальнейшем часть сростаний псевдобрукита и псевдорутила была замещена рутилом и гематитом, затем на рутил вырос пирит. Состав титанита ( $n = 3$ )  $Ca_{1.00-1.02}(Ti_{0.76-0.92}Fe^{3+}_{0.04-0.07}Al_{0-0.17}V_{0.01-0.02})_{0.98-1}[(O_{0.78-0.90}OH_{0.22-0.10})_1/Si_{1.00-1.01}O_4]_1$ . Состав псевдобрукита ( $n = 8$ )  $(Fe^{3+}_{1.74-1.95}Al_{0-0.07}V_{0-0.03})_{1.82-1.96}(Mg_{0-0.08}Mn_{0-0.02}Zn_{0-0.01})_{0.02-0.09}Ti_{1.02-1.09}O_5$ ; содержание минералов, мол.-%: псевдобрукит 91.1–98.0; армоколит 2.0–8.9. Состав псевдорутила ( $n = 4$ )  $(Fe^{3+}_{1.80-1.95}Al_{0-0.11}V_{0.03-0.04}Mn_{0.01-0.02}Mg_{0-0.01})_{1.99-1.97}Ti_{3.01-3.03}O_9$ . Состав рутила ( $n=3$ )  $(Ti_{0.98}Fe^{3+}_{0.01}V_{0.01})_1(O_{1.98}OH_{0.02})_2$ . В неметаморфизованных островодужных интрузивных породах титанита, псевдобрукита, псевдорутила, рутила, гематита и пирита нет. Замещение армоколита, ильменита и титаномагнетита псевдобрукитом и псевдорутилом – реакции окисления железа, что коррелируется с повышенной  $fO_2$  метаморфогенных флюидов. Итак, описан метаморфогенно-гидротермальный генетический тип псевдобрукита и псевдорутила, которые возникли в условиях пренит-пумпеллитовой фации регионального метаморфизма.

**Ключевые слова:** псевдобрукит, псевдорутил, титанит, рутил, армоколит, ильменит, титаномагнетит, пренит-пумпеллитовая фация регионального низкоградного метаморфизма, мезозоиды Горного Крыма.

## Группа псевдобрукита

Группу псевдобрукита образуют ромбические оксиды Fe-Ti-Mg с пространственной группой *Stst* [Guo et al., 1999]. Структуру псевдобрукита расшифровал Лайнус Полинг [Polling, 1930]. Позд-

не установлена полная смесимость псевдобрукита  $(Fe^{3+}, Fe^{2+})_2(Ti^{4+}, Fe^{3+})O_5$ , армоколита  $(Mg, Fe)(Ti^{4+}, Fe^{3+})_2O_5$ , ферропсевдобрукита  $Fe^{2+}Ti^{4+}_2O_5$  и «аносовита» = сассита  $Ti^{4+}Ti^{3+}_2O_5$  [Лайнин и др.,

1956; Akimoto et al., 1957; Ishikawa, Akimoto, 1957; Haggerty, 1971; Bowles, 1988; Guo et al., 1999; Miyake, Hokada, 2013; Кажева и др., 2021].

Армолколит – минерал лунных титанистых базальтов [Anderson et al., 1970; Haggerty, 1973; Steele, 1974; Фрондел, 1978], земных лампроитов и кимберлитов [Velde, 1975; Розова и др., 1984], импактных стекол [El Goresy, Chao, 1976], щелочных базальтоидов [Цымбал и др., 1980], реже – ультраосновных и основных магматических пород нормальной щелочности [Cawthorn, Biggar, 1993], в их числе породы островодужного первомайско-аюдагского комплекса Горного Крыма и норильских рудоносных интрузивов [Спиридонов и др., 2019], базиты с самородным железом Гренландии [Pedersen, 1981]. Армолколит – магматический минерал, устойчивый при низкой  $fO_2$  [Lindsley et al., 1974; Friel et al., 1977; Stanin, Taylor, 1980].

Псевдобрукит возникает при повышенной  $fO_2$ . Это продукт пневматолитовых процессов в газовых пустотах вулканических пород Везувия и Эйфеля, в сольфатах Этны [Винчелл, Винчелл, 1951; Stähle, Koch, 2004; Mann et al., 2006; Кажева и др., 2021], минерал железистых паралав и других продуктов угольных пожаров [Foit et al., 1987; Cosca et al., 1987; Сокол и др., 2005], развит в ксенолитах ороговикованных глинистых сланцев в долеритах и в контактовых роговиках [Agrell, Langley, 1957; Smith, 1965], а также в продуктах разложения титаномагнетита [Рамдор, 1962]. Экспериментальные данные [Akimoto et al., 1957; Ishikawa, Akimoto, 1957; Haggerty, 1971; Lindsley et al., 1974; Минералы, 1974] свидетельствуют, что псевдобрукит образуется в низкобарических условиях, обычно при температуре не ниже 585 °С.

## Псевдуротил

Псевдуротил – гексагональный титанат, он был открыт Дж. Тейфером и А. Темплом [Teufer, Temple, 1966], структура расшифрована И. Греем и А. Рейдом [Grey, Reid, 1975]. Как и псевдобрукит, представляет собой продукт замещения ильменита. Встречается в топазсодержащих аргиллизитах, заместивших трахириолиты и риолиты [Teufer, Temple, 1966; Grey, Reid, 1975 и др.], в латеритных почвах [Anand, Gilkes, 1984], обнаружен в хлоритовых сланцах штата Висконсин (США) как промежуточный продукт метаморфогенного замещения ильменита [Medaris, Fournelle, 2012], в регионально метаморфизованных базальтах низов зеленосланцевой фации [Ерохин, Иванов, 2017], часто образуется в россыпях и других осадочных толщах [Moustafa 2010; Paine et al., 2005; Pownceby, 2010 и др.]. Можно утверждать, что псевдуротил образуется в широком диапазоне температур от гипергенных до метаморфогенных условий.

## Материалы и методы исследования

Изучена обширная коллекция интрузивных пород первомайско-аюдагского комплекса Горного Крыма, которую собрали Э.М. Спиридонов, Е.С. Семиколенных, Е.В. Путинцева, Г.Н. Овсянников, С.В. Филимонов, Арк.В. Тевелев, И.В. Шалимов. Методы изучения пород обычные. Состав минералов изучен при помощи аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе сканирующего электронного микроскопа Jeol IT-500 с энергодисперсионным спектрометром (лаборатория локальных методов исследований кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ, аналитик-исследователь Н.Н. Коротаева). Ею же выполнены фотографии в режиме отраженных электронов. Методика измерений стандартная [Рид, 2008].

## Геология Горного Крыма

Горный Крым – часть Альпийско-Гималайского пояса, мезозойское покровно-складчатое сооружение, состоящее из северной Лозовской и южной Горно-Крымской тектонических зон [Муратов, 1973; Милеев и др., 2009]. Значительную часть складчатого комплекса Горного Крыма слагают сложно дислоцированные терригенные толщи  $T_2-J_1$  флишевых таврической и эскиордынской серий. Эскиордынская серия развита в Лозовской зоне, таврическая – в Горно-Крымской. Осадочные породы той и другой флишевых толщ содержат заметное количество карбонатов (от сидерита до кальцита) и пирита, вплоть до мало-мощных прослоев и линз осадочных пирититов. Терригенные толщи пересечены и контактово метаморфизованы небольшими интрузивами островодужного среднеюрского раннебайосского первомайско-аюдагского комплекса, которые развиты в Горно-Крымской [Аю-Даг, Балаклава, Лебединский, Донузоран и др.] и в Лозовской зоне (Первомайский-Кушнарёвский, Джидайрский и др.) [Спиридонов и др., 1990, 2022]. Интрузивы первомайско-аюдагского комплекса – Аю-Даг и Кушнарёвский-Первомайский – пересечены жерлами лавовых брекчий, субвулканическими дайками базальтов и андезитов позднебайосской островодужной бодракско-карадагской вулканической серии [Спиридонов и др., 1990; Никитин, Болотов, 2006–2007].

В процессе накопления многокилометровых терригенно-карбонатных толщ позднеюрского возраста и последующего их шарьирования [Милеев и др., 2009] допозднеюрские осадочные, вулканические толщи и интрузивные тела были погружены на глубину не менее 5–7 км, в той или иной степени тектонизированы и захвачены низкоградным метаморфизмом в условиях цеолитовой, а затем пренит-пумпеллитовой фаций. При

этом магматические породы в различной степени были замещены агрегатами альбита, хлорита, клиноцоизита, смектитов, илдингсита, кальцита и иных карбонатов, пренита, пумпеллиита, ломонтита и иных цеолитов, лизардита, антигорита, пирита и других метаморфогенных минералов [Спиридонов, 2018; Спиридонов и др., 2021]. Ока-таннные обломки зеленокаменно измененных маг-матических пород среднеюрского возраста входят в состав конгломератов терминальной юры – ран-него мела (берриас) [Муратов, 1973].

### Интрузивы островодужного первомайско-аюдагского комплекса

Штоки и куполообразные интрузивы – Аю-Даг (2.4×2 км), Донузоран (30×20 м) – внедрились в узлах пересечения разломов, дайкообразные интрузивы – вдоль зон разломов (Балаклавский, 0.8×0.2 км; Джидайрский, 1×0.3 км; Первомайский-Кушнаревский, 0.6×0.2 км). Силообразные интрузивы внедрились в дополнительно деформированные крупные складки слоистых осадочных пород, в том числе сложенные тонкослоистыми углеродистыми аргиллитами: крутозалегающие – Лебединский – 1000×(6–12) м – и полого залегающие – Курцовские (Эски-Ордынские) – до (60–120)×(10–25) м. Интрузивы сложены кварцевыми габбронорит-долеритами и кварцевыми габбронорит-диоритами до кварцевых диоритов (Аю-Даг), оливиновыми, безоливиновыми и кварцевыми габбронорит-долеритами (Лебединский, Донузоран), плагиоцерцолитами и оливиновыми габбронорит-долеритами (Балаклава), габбронорит-долеритами, кварцевыми диоритами и плагиогранитами (Первомайский) [Спиридонов и др., 2019, 2022]. Можно полагать, что внедрение мантийных базитовых магм данного комплекса и их дифференциатов сопровождало и завершило процесс раннебайосской складчатости.

### Минералы титана интрузивных пород первомайско-аюдагского комплекса

Породы островодужного первомайско-аюдагского интрузивного комплекса от плагиоцерцолитов до оливиновых габбронорит-долеритов и от кварцевых габбронорит-диоритов до плагиогранитов содержат заметное количество минералов Ti. В плагиоцерцолитах и оливиновых габбронорит-долеритах это хромтитаномагнетит, хромульвошпинель, армолколит, магнизи-альный ильменит; в кварцевых габброидах и плагиогранитоидах – титаномагнетит и ильменит [Спиридонов и др., 2019, 2022]. Состав армолколита Балаклавы, мас.% (n = 8): MgO 6.91–8.42, NiO нпо (ниже предела обнаружения) – 0.17, FeO 9.92–11.71, MnO нпо – 0.17, CaO нпо – 0.34,

TiO<sub>2</sub> 63.11–65.96, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.44–17.89, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.37–1.69, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нпо – 1.53, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нпо – 0.73, сумма 100.57–101.53; типичные формулы (Mg<sub>0.38</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.36</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.12</sub>Al<sub>0.06</sub>V<sub>0.04</sub>Cr<sub>0.02</sub>Mn<sub>0.01</sub>Ni<sub>0.01</sub>)(Ti<sub>1.77</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.23</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и (Mg<sub>0.45</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.30</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.21</sub>V<sub>0.04</sub>)(Ti<sub>1.73</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.27</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Состав титаномагнетита изученных пород, мас.% (n = 6): MgO нпо – 0.60, NiO нпо, FeO 36.37–44.01, MnO 0.21–0.98, ZnO нпо – 0.70, TiO<sub>2</sub> 7.82–15.15, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28.66–50.55, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.56–3.51, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.89–4.69, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нпо – 2.04, сумма 97.61–99.41; состав в миналах, мол.%: MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0–3.0, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0–3.4, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0.2–5.8, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0–1.9, FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0.8–5.3, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 22.3–43.6, FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 39.5–69.2, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0.6–3.1. Состав ильменита габброидов Балаклавы, мас.% (n = 8): MgO 0.07–1.11, NiO нпо – 0.21, FeO 30.69–40.62, MnO 2.85–11.39, ZnO нпо – 0.05, TiO<sub>2</sub> 47.17–52.60, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.35–9.14, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.27–0.95, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нпо – 0.32, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нпо – 0.23, сумма 98.65–101.31; состав в миналах, мол.%: MgTiO<sub>3</sub> 0.3–6.3, NiTiO<sub>3</sub> 0–0.4, FeTiO<sub>3</sub> 65.6–85.4, MnTiO<sub>3</sub> 5.0–24.6, ZnTiO<sub>3</sub> 0–0.1, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.2–8.8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–0.5, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.3–0.9, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–0.2. Состав ильменита габброидов Лебединского массива, мас.% (n = 5): MgO 0.20–0.85, NiO нпо – 0.17, FeO 39.41–41.81, MnO 1.45–3.22, ZnO нпо – 0.32, TiO<sub>2</sub> 48.48–49.69, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.55–9.48, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.53–1.10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.25–0.71, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нпо – 0.79, сумма 99.56–101.60; состав в миналах, мол.%: MgTiO<sub>3</sub> 0.8–3.2, NiTiO<sub>3</sub> 0–0.4, FeTiO<sub>3</sub> 82.7–87.4, MnTiO<sub>3</sub> 3.1–7.0, ZnTiO<sub>3</sub> 0–0.6, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.2–6.7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4–1.1, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.6–1.1, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–0.8. Состав ильменита габброидов Донузорана, мас.% (n = 4): MgO нпо – 0.61, NiO нпо – 0.21, FeO 40.52–41.42, MnO 4.10–5.59, ZnO нпо, TiO<sub>2</sub> 50.29–50.95, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.82–3.79, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.40–0.47, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нпо – 0.29, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.11–0.21, сумма 99.32–101.75; состав в миналах, мол.%: MgTiO<sub>3</sub> 0–2.3, NiTiO<sub>3</sub> 0–0.4, FeTiO<sub>3</sub> 86.6–87.0, MnTiO<sub>3</sub> 7.9–10.8, ZnTiO<sub>3</sub> 0, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.7–2.7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–0.5, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.4–0.5, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1–0.2.

В неметаморфизованных островодужных интрузивных породах титанита, псевдобрукита, псевдурютила, рутила, гематита и пирита нет. В минералах, развивающихся по армолколиту, систематически обнаруживается примесь циркония на уровне предела обнаружения микронзондовым анализом, тогда как в продуктах изменения ильменита такой примеси не обнаружено.

### Титанит в метаморфизованных интрузивных породах первомайско-аюдагского комплекса

В интенсивно метаморфизованных в условиях пренит-пумпеллиитовой фации магматических породах на удалении от контакта с метаморфизованными осадочными породами (источником диоксида углерода и серы при метаморфизме) армолколит, ильменит и титаномагнетит в различной степени замещены титанитом. В ильменит-магне-

титовых решетчатых сростаниях – структурах окислительного распада магматического титаномагнетита – титанит заместил пластины ильменита (рис. 1а). Нередко развиты частичные или полные псевдоморфозы титанита по кристаллам армолколита (рис. 1б).

Состав титанита ( $n = 3$ ):  $\text{Ca}_{1.00-1.02}(\text{Ti}_{0.76-0.92}\text{Fe}^{3+}_{0.04-0.07}\text{Al}_{0-0.17}\text{V}_{0.01-0.02})_{0.98-1}[(\text{O}_{0.78-0.90}\text{OH}_{0.22-0.10})_1/\text{Si}_{1.00-1.01}\text{O}_4]$  (табл. 1). При замещении ильменита и армолколита титанитом произошел привнос Ca и Si, вынос Fe, Mg и Mn. Источник Ca в метаморфических флюидах – процесс замещения магматических плагиоклаза альбитом, авгита – хлоритом. Источник  $\text{SiO}_2$  в метаморфических флюидах – процесс замещения магматического авгита хлоритом. Mg, Fe и Mn, вынесенные при замещении армолколита и ильменита титанитом, фиксированы в метаморфогенном хлорите – рипидолите.

При повышении активности углекислоты в метаморфических флюидах титанит замещали рутил и кальцит (рис. 1б).

### Псевдобрукит и псевдорутил в метаморфизованных интрузивных породах первомайско-аюдагского комплекса

В интенсивно метаморфизованных в условиях пренит-пумпеллитовой фации магматических породах близ контакта с метаморфизованными осадочными породами (источником диоксида углерода и серы при метаморфизме) армолколита, ильменит и титаномагнетит замещены мелкокристаллическими сростаниями псевдобрукита и псевдорутила (рис. 2–4). Размер индивидов в этих

сростаниях обычно не более 25 мкм.

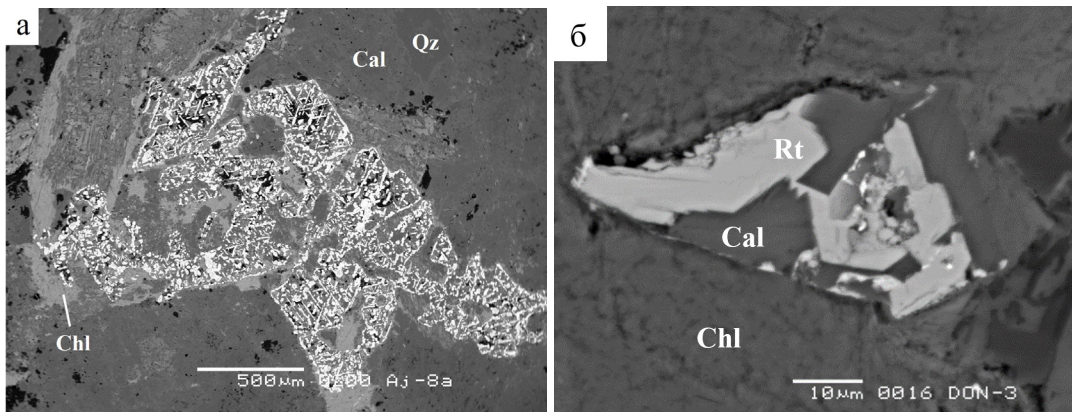
Для обоих минералов характерны слабые плеохроизм и оптическая анизотропия.

Состав псевдобрукита относительно устойчив (табл. 2). Заметно варьирует содержание магния, т.е. минала армолколита – от 2 до 9 мол.%. При пересчете анализов псевдобрукита оказалось рациональным разделить трехвалентные элементы с существенным преобладанием железа, входящие в

**Таблица 1.** Химический состав титанита псевдоморфоз по армолколиту (ан. 1–2) и титаномагнетиту (ан. 3). Метагабброиды Балаклавы (ан. 1–2) и Аю-Дага (ан. 3)

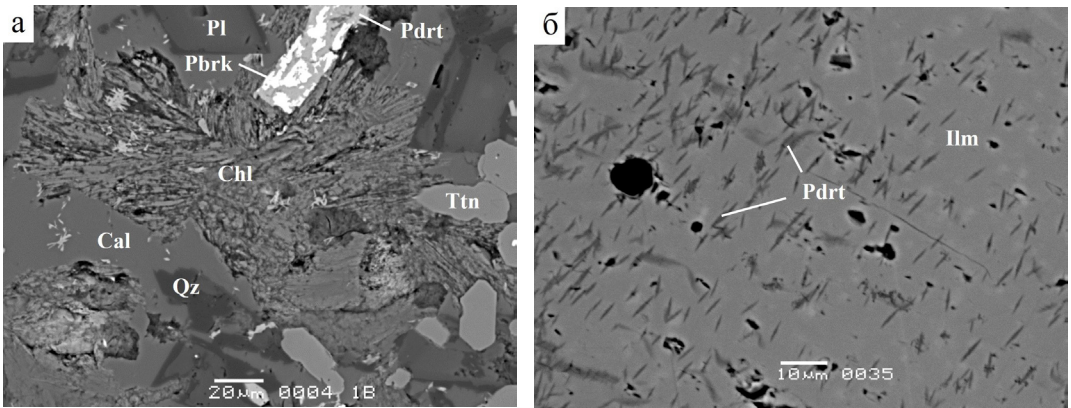
Компо- ненты	Мас.%			Компо- ненты	Число атомов в формуле		
	1	2	3		1	2	3
$\text{SiO}_2$	30.66	31.53	30.81	Si	1.000	1.009	1.006
$\text{TiO}_2$	37.68	31.63	37.08	Ti	0.924	0.761	0.912
$\text{Al}_2\text{O}_3$	нпо	4.60	нпо	Al	–	0.173	–
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.70	1.83	4.10	$\text{Fe}^{3+}$	0.042	0.044	0.066
$\text{V}_2\text{O}_5$	0.46	0.72	0.47	V	0.012	0.018	0.012
CaO	29.27	29.03	29.28	Ca	1.023	0.995	1.002
Сумма	99.77	99.34	101.27	Сумма	3.001	3.000	2.998
				O	4.904	4.775	4.820
				ОН	0.096	0.225	0.180

Примечание. нпо – ниже предела определения. Cr, REE, Nb, Na, Zr, F не обнаружены.

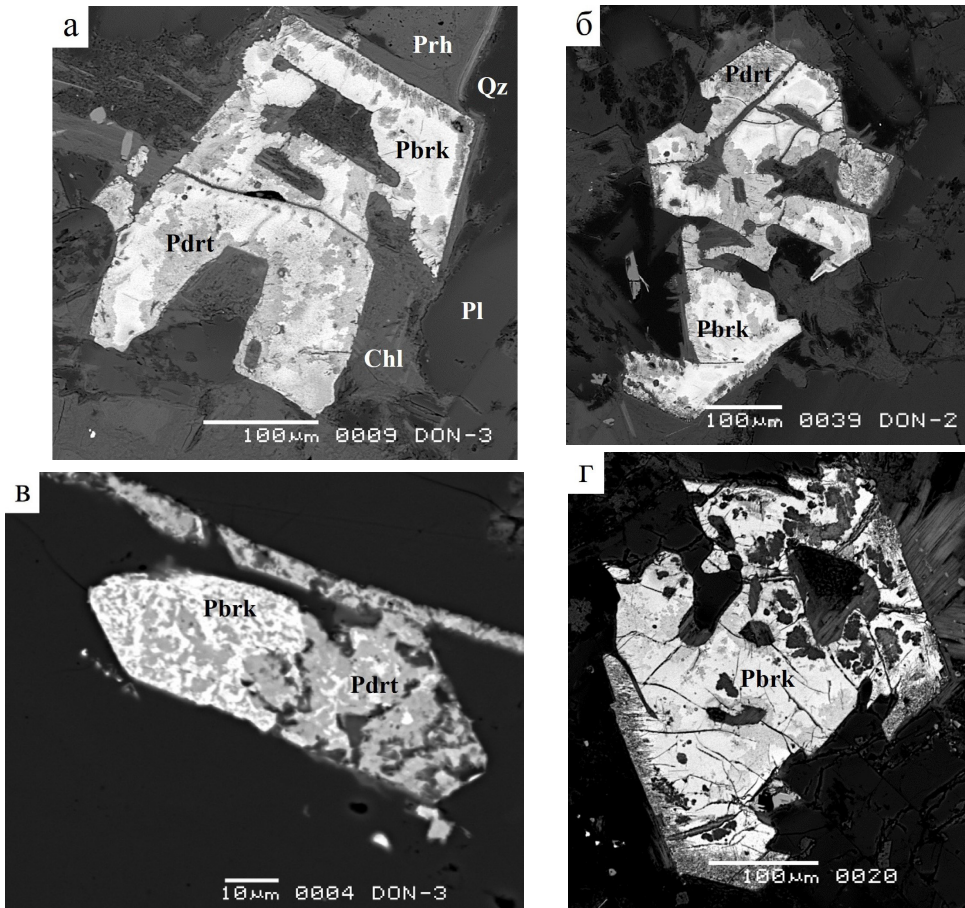


**Рис. 1.** 1а. Псевдоморфозы титанита (светлый) (табл. 1, ан. 3) по пластинам ильменита структур распада титаномагнетита; магнетит матрицы выщелочен. В окружении кальцита (Cal), хлорита (Chl) и кварца (Qz). Метаморфизованные габбронорит-долериты интрузива Аю-Дага.

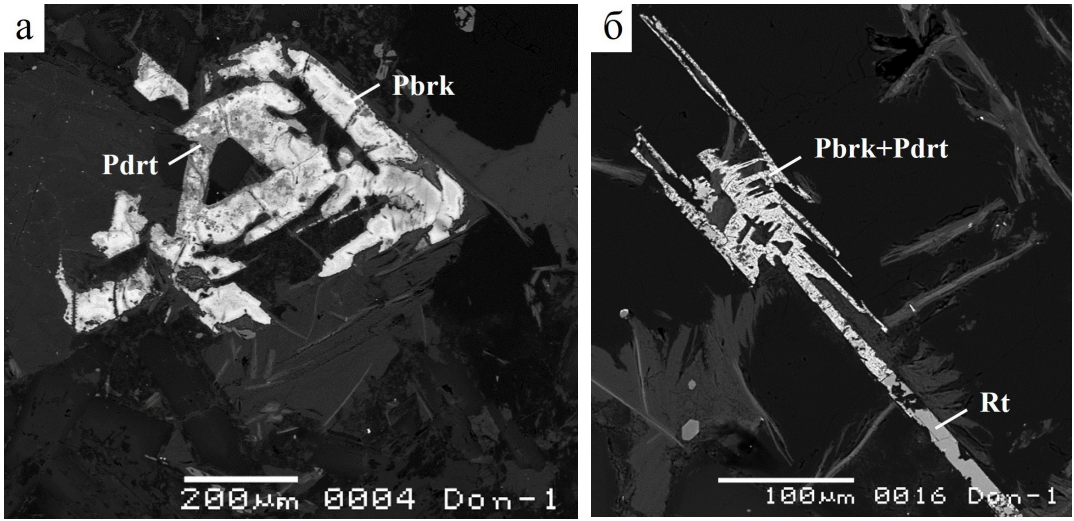
1б. Псевдоморфоза титанита по армолколиту среди агрегата хлорита – рипидолита (Chl); титанит замещен рутилом (Rt, светло-серый) (табл. 4, ан. 18) и кальцитом (Cal, темно-серый). Метаморфизованные оливиновые габбронорит-долериты интрузива Донузوران. В отраженных электронах.



**Рис. 2.** 2а. Псевдоморфоза псевдобрукита (Pbrk, белый) и псевдорутила (Pdrt, серый) по ильмениту среди расщепленного хлорита – рипидолита (Chl) с включениями пумпеллиита-(Fe) и пренита. Cal – кальцит, Qz – кварц, Pl – плагиоклаз, Ttn – титанит. Метаморфизованные габброиды Балаклавы.  
2б. Замещение ильменита (Ilm) псевдорутилом (Pdrt, серые пластинки). Метаморфизованные габбронорит-долериты Аю-Дага. В отраженных электронах.



**Рис. 3.** Псевдоморфозы псевдобрукита (Pbrk, белый) (рис. 3в: табл. 2, ан. 9, 10, 11; рис. 3г: табл. 2, ан. 4, 6) и псевдорутила (Pdrt, серый) (рис. 3в: табл. 3, ан. 12, 13, 15) по армоколиту. Метаморфизованные оливиновые габбронорит-долериты интрузивов Донузوران (рис. 3а-в) и Лебединского (рис. 3г). Pl – плагиоклаз, Chl – хлорит, Qz – кварц, Prh – пренит. В отраженных электронах.



**Рис. 4.** 4а. Псевдоморфоза псевдобрукита (Pbrk, белый) (табл. 2, ан. 5, 7) и псевдорутила (Pdrt, серый) по титаномагнетиту.  
4б. Псевдоморфоза псевдобрукита (белый) (табл. 2, ан. 8) и псевдорутила (серый) (табл. 3, ан. 14) по ильмениту, замещается рутилом (Rt). Метаморфизованные габбронорит-долериты интрузива Донузоран. В отраженных электронах.

**Таблица 2.** Химический состав (мас.%) псевдобрукита псевдоморфоз по армоколиту (4, 6, 9–11), титаномагнетиту (5, 7), ильмениту (8). Метаморфизованные габбронорит-долериты интрузивов Лебединского (4, 6), Донузоран (5, 7–11)

Компоненты	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61.21	61.46	60.53	63.23	60.97	65.75	62.95	66.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.47	1.06	1.55	1.22	1.36	нпо	0.83	нпо
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.52	0.43	0.66	0.91	0.42	0.25	0.49	0.37
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	нпо	нпо	нпо	0.14	нпо	нпо	нпо	нпо
TiO <sub>2</sub>	34.37	36.13	35.34	35.25	34.85	34.66	33.81	34.58
MgO	1.39	0.87	0.81	0.91	0.72	0.31	0.16	нпо
MnO	0.12	0.14	0.15	нпо	0.10	нпо	0.14	0.62
ZnO	0.29	0.28	0.17	нпо	нпо	0.22	0.24	нпо
Сумма	99.37	100.37	99.21	101.66	98.42	101.19	98.62	101.68
Число атомов в формуле								
Fe <sup>3+</sup>	1.740	1.811	1.814	1.803	1.831	1.944	1.903	1.949
Al	0.066	0.049	0.049	0.057	0.054	–	0.039	–
V	0.016	0.013	0.021	0.027	0.013	0.008	0.016	0.012
Cr	–	–	–	0.004	–	–	–	–
сумма	1.822	1.873	1.884	1.891	1.908	1.952	1.958	1.961
Ti	1.089	1.064	1.058	1.054	1.046	1.024	1.021	1.020
Mg	0.077	0.051	0.048	0.054	0.043	0.018	0.009	–
Mn	0.004	0.005	0.005	–	0.003	–	0.005	0.020
Zn	0.008	0.008	0.005	–	–	0.006	0.007	–
сумма	0.089	0.064	0.058	0.054	0.046	0.024	0.021	0.020
O	5							
Содержание миналов, мол.%								
псевдобрукит	91.1	93.6	94.2	94.6	95.4	97.6	97.9	98.0
армоколлит	8.9	6.4	5.8	5.4	4.6	2.4	2.1	2.0

Примечание. Ni, Nb, Zr не обнаружены.

минал псевдобрукита, и двухвалентные элементы с преобладанием магния, входящие в состав минала армоколита. С учетом баланса зарядов все железо в наших анализах псевдобрукита трехвалентное. Состав изученного псевдобрукита отвечает формуле  $(\text{Fe}^{3+}_{1.74-1.95}\text{Al}_{0-0.07}\text{V}_{0-0.03})_{1.82-1.96}(\text{Mg}_{0-0.08}\text{Mn}_{0-0.02}\text{Zn}_{0-0.01})_{0.02-0.09}\text{Ti}_{1.02-1.09}\text{O}_5$ . Состав псевдорутила устойчив по содержанию главных компонентов – трехвалентного железа и титана, но заметно варьирует по содержанию малых компонентов (табл. 3). Состав псевдорутила из псевдоморфоз по армоколиту и по ильмениту близок и в целом отвечает формуле  $(\text{Fe}^{3+}_{1.80-1.95}\text{Al}_{0-0.11}\text{V}_{0.03-0.06}\text{Mn}^{2+}_{0.01-0.02}\text{Mg}_{0-0.01})_{1.97-1.99}\text{Ti}_{3.01-3.03}(\text{O}_{8.99-9}\text{OH}_{0-0.01})_9$ .

### Рутил в метаморфизованных интрузивных породах первомайско-аюдагского комплекса

В дальнейшем псевдобрукит и псевдорутил были частично замещены сростаниями рутила и гематита (рис. 5).

Затем в рутил-гематитовых сростаниях гематит исчезал и на рутил нарастал пирит. Финальный продукт замещения магматических оксидов титана – армоколита, титаномагнетита и иль-

менита – сростания метаморфогенных рутила и пирита (рис. 6).

Состав рутила достаточно устойчив и отвечает формуле  $(\text{Ti}_{0.98}\text{Fe}^{3+}_{0.01}\text{V}_{0.01})_1(\text{O}_{1.98}\text{OH}_{0.02})_2$  (табл. 4).

### Обсуждение результатов

В метаморфизованных островодужных интрузивных породах титанита, псевдобрукита, псевдорутила, рутила, гематита и пирита нет. Поэтому связывать образование псевдобрукита и псевдорутила с процессами послемагматического пневматолита, как это принимается для большинства описанных находок этих минералов, оснований нет. Фактически данные по крымским интрузивным породам свидетельствуют, что формирование псевдоморфоз псевдобрукита и псевдорутила по армоколиту, титаномагнетиту и ильмениту, вероятно, произошло в ходе регионального низкоградного метаморфизма в условиях прениг-пумпеллитовой фации. Это реакции окисления железа, что коррелируется с повышенной щелочностью и повышенным  $f\text{O}_2$  метаморфогенных флюидов. Вероятная реакция окислительного замещения ильменита ассоциацией псевдобрукита и псевдорутила:  $4\text{FeTiO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}_2\text{TiO}_5 + \text{Fe}^{3+}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ . Таким образом, описан ме-

**Таблица 3.** Химический состав (мас.%) псевдорутила псевдоморфоз по армоколиту (ан. 12, 13, 15) и ильмениту (ан. 14). Метаморфизованные габбронорит-долериты интрузива Донузоран

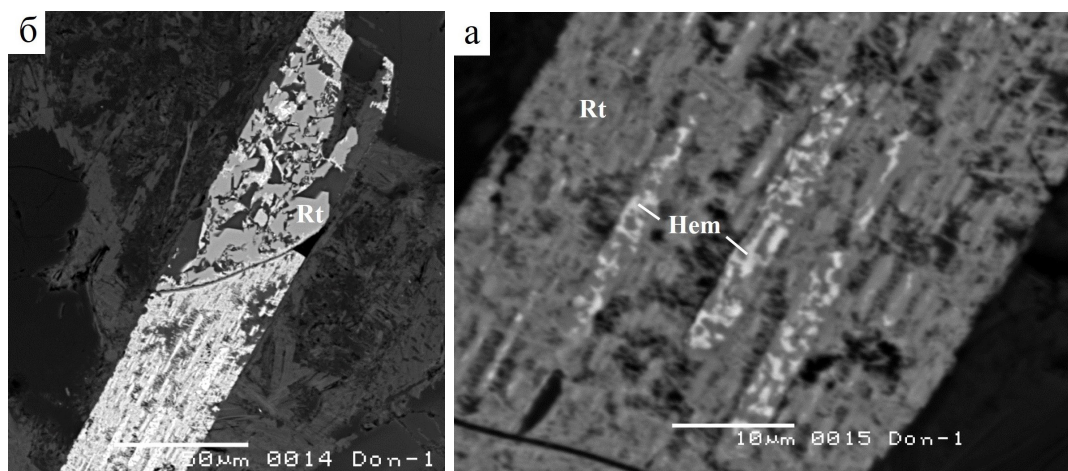
Компоненты	12	13	14	15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.11	36.26	38.51	38.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	нпо	1.37	нпо	нпо
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54	1.21	0.58	0.66
MnO	0.17	0.19	0.36	0.41
MgO	нпо	0.13	нпо	нпо
TiO <sub>2</sub>	60.41	60.63	60.01	60.19
Сумма	100.23	99.76	99.46	99.29
Число атомов в формуле				
Fe <sup>3+</sup>	1.95	1.80	1.94	1.91
Al	–	0.11	–	–
V	0.03	0.06	0.03	0.04
Mn <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.02	0.02
Mg	–	0.01	–	–
сумма	1.99	1.99	1.99	1.97
Ti	3.01	3.01	3.01	3.03
O (OH)	9	8.99 (0.01)	8.99 (0.01)	9

Примечание. Cr, Zn, Nb, Zr не обнаружены.

**Таблица 4.** Химический состав (мас.%) рутила псевдоморфоз по титаниту, по ильмениту (рис. 6а, ан. 17), по армоколиту (рис. 16, ан.18), по псевдорутилу и псевдобрукиту (рис. 5а, ан. 19; рис. 5б, ан. 20, 21). Интрузивы Аю-Даг (ан. 17) и Донузоран (ан. 18–21)

Компоненты	17	18	19	20	21
TiO <sub>2</sub>	98.21	96.67	96.47	95.8	97.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.18	1.19	1.21	1.03	1.19
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.91	1.24	0.83	1.00	1.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	нпо	0.10	0.19	0.25	нпо
Сумма	100.03	99.20	98.70	98.08	99.77
Количество атомов в формуле					
Ti	0.977	0.972	0.974	0.974	0.976
Fe <sup>3+</sup>	0.013	0.013	0.014	0.012	0.013
V	0.010	0.013	0.009	0.011	0.011
Al	–	0.002	0.003	0.004	–
Сумма			1		
O	1.977	1.972	1.974	1.974	1.976
OH	0.023	0.028	0.026	0.026	0.024
Сумма			2		

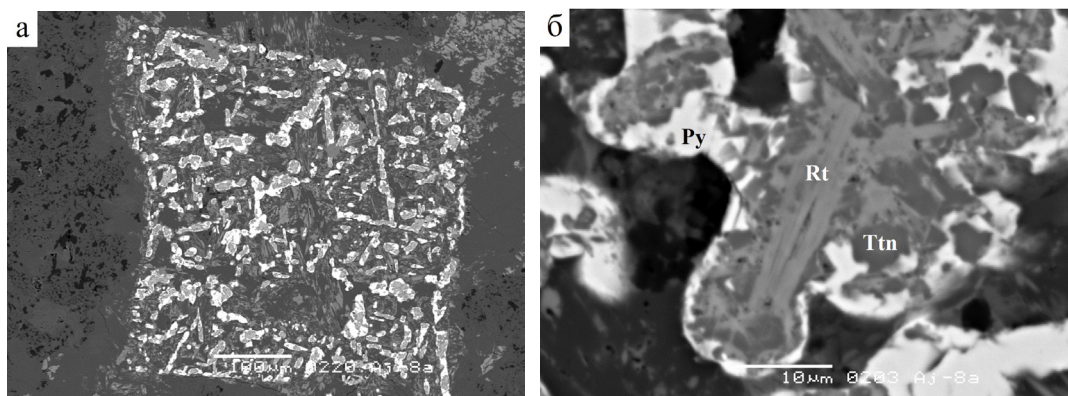
Примечание. Cr, Mn, W, Nb, Sb, As не обнаружены.



**Рис. 5.** Срастания псевдобрукита и псевдуртила замещаются рутилом и гематитом.

5а. Общий вид.

5б. Частный вид. В матрице рутила (Rt, табл. 4, ан. 19–21) белые пластины гематита (Hem). Метаморфизованные габбронорит-долериты интрузива Донузоран. В отраженных электронах.



**Рис. 6.** Ламели измененного ильменита в титаномagnetитовой матрице (полностью выщелочена).

6а. Общий вид.

6б. Частный вид: псевдоморфозы игольчатого рутила (Rt, табл. 4, ан. 17, серый) с оторочками пирита (Py, белый) и реликтами титанита (Ttn, темно-серые) по пластинам ильменита. Метаморфизованные кварцевые габбро-диориты Аю-Дага. В отраженных электронах.

таморфогенно-гидротермальный генетический тип псевдобрукита и псевдуртила, которые возникли в условиях пренит-пумпеллитовой фации. В минералах, развивающихся по армоколиту, систематически обнаруживается примесь циркония на уровне предела обнаружения микронзондовым анализом, тогда как в продуктах изменения ильменита такой примеси не обнаружено.

Для первомайско-аюдагского комплекса можно выделить следующую схему смены парагенезисов минералов титана в процессе низкоградного регионального метаморфизма: ильменит, титаномagnetит, армоколит → псевдобрукит+псевдур-

тил → рутил+гематит → рутил+пирит. Положение титанита в данной схеме до конца не ясно, можно сказать, что он иногда встречается во всех парагенезисах до появления рутила.

Титанит возник в метаморфизованных магматических породах на удалении от контакта с осадочными породами, которые метаморфизовались совместно с интрузивными и явились источниками углекислоты и сульфидной серы. Вблизи контактов с регионально метаморфизованными осадочными породами не только титанит, но и псевдобрукит и псевдуртил обычно замещены рутилом и пиритом.



## Благодарности

Авторы благодарны Н.Н. Коротаевой за высокое качество микронзондовых анализов минералов и электронных фотографий. Авторы признательны анонимным рецензентам за ряд ценных критических замечаний.

## Финансирование

Исследование выполнено по программе научно-исследовательских работ кафедр минералогии и петрологии МГУ с использованием оборудования, полученного по программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

## Список литературы

- Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. Введение в микроскопическую петрографию. М.: ИЛ, 1951. 561 с.
- Ерохин, Ю. В., Иванов, К. О находке псевдуртила в базальтах доюрского основания Юган-Колтогорской зоны (ХМАО-ЮГРА, Западная Сибирь) // Труды Института геологии и геохимии им. академика АН Заварицкого. 2017. №164. С. 204-206.
- Кажева О.Н., Зубкова Н.В., Шефер К., Чуканов Н.В., Пекос И.В., Бритвин С.Н., Пуцаровский Д.Ю. Группа псевдобрукита: кристаллохимические особенности железистого аналога армоколита // Докл. РАН. 2021. Т. 497. №2. С. 145-150.
- Ланин В.В., Курцева Н.Н., Острогорская О.П. Состав аносовита и полурторный оксид титана в богатых титаном шлаках // Докл. АН СССР. 1956. Т. 109. С. 824-827.
- Милеев В.С., Барабошкин Е.Ю., Никитин М.Ю., Розанов С.Б. Тектоника и геодинамическая эволюция Горного Крыма // Бюлл. МОИП. Геология. 2009. Т. 84. Вып. 3. С. 3-21.
- Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. М.: Наука, 1974. 515 с.
- Муратов М.В. Геология Крымского полуострова. М.: Недра, 1973. 192 с.
- Никитин М.Ю., Болотов С.Н. Геологическое строение Крымского учебного полигона МГУ. М.: МГУ. Ч. 1. 2006. 135 с. Ч. 2. 2007. 110 с.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: ИЛ, 1962. 1132 с.
- Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. 232 с.
- Розова Е.В., Францессон Е.В., Ботова М.М. Самородное железо и сложные окислы Fe, Ti и Mn в кимберлитах // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 2. С. 456-461.
- Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарыгин В.В., Калугин В.М. Пирогенный метаморфизм. Новосибирск: СО РАН, 2005. 284 с.
- Спиридонов Э.М. Метаморфические образования киммерид Горного Крыма // Проблемы тектоники и геодинамики земной коры и мантии. М.: Геос, 2018. Т. II. С. 223-227.
- Спиридонов Э.М., Овсянников Г.Н., Филимонов С.В., Тевелев Арк.В., Шалимов И.В., Семиколенных Е.С., Путинцева Е.В., Кравченко С.М., Лысенко В.И. Петрогенетическая схема Н.Л. Боузна и минеральные ассоциации горных пород островодужного первомайско-аюдагского комплекса: от плагиоцерцолитов до плагιοгранитов // Современные направления развития геохимии. Иркутск: изд. Института географии СО РАН, 2022. Т. 2. С. 149-153.
- Спиридонов Э.М., Путинцева Е.В., Филимонов С.В., Руденко И.Е., Овсянников Г.Н., Семиколенных Е.С. Горно-Крымская петля регионального низкоградного метаморфизма позднеюрского возраста // Петрология и геодинамика геологических процессов. Иркутск, 2021. Т. 3. С. 120-124.
- Спиридонов Э.М., Семиколенных Е.С., Лысенко В.И., Филимонов С.В., Коротаева Н.Н. Армоколлитсодержащие островодужные плагиоцерцолиты и оливиновые габбро-норит-долериты Балаклавы, Крым // Вестн. МГУ. Геология. 2019. №3. С. 51-60.
- Спиридонов Э.М., Федоров Т.О., Ряховский В.М. Магматические образования Горного Крыма. Статья 1 // Бюлл. МОИП. Геология. 1990. Т. 65. Вып. 4. С. 119-134.
- Спиридонов Э.М., Федоров Т.О., Ряховский В.М. Магматические образования Горного Крыма. Статья 2 // Бюлл. МОИП. Геология. 1990. Т. 65. Вып. 6. С. 102-112.
- Фрондел Дж. Минералогия Луны. М.: Мир, 1978. 333 с.
- Цымбал С.Н., Татаринцев В.И., Легкова Г.В., Егорова Л.Н. Армоколлит – первая находка в СССР // Минералогический журнал. 1980. Т. 2. № 5. С. 87-95.
- Agrell S. O., Langley J. M. The dolerite plug at Tievebullagh, near Cushendall, County Antrim // Proc. Royal Irish Academy. Sect. B: Biological, Geological, Chemical Science. 1957. Vol. 59. P. 93-127.
- Akimoto S., Nagata T., Katsura T. The  $TiFe_2O_5 - Ti_2FeO_5$  solid solution series // Nature. 1957. Vol. 179. P. 37-38.
- Anand R. R., Gilkes R. J. Weathering of ilmenite in a lateritic pallid zone // Clays and Clay Minerals. 1984. Vol. 32. P. 363-374.
- Anderson A.T., Bunch T.E., Cameron E.N. Armalcolite: a new mineral from the Apollo 11 samples // Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta. 1970. Vol. 34. Suppl. 1. P. 55-63.
- Bowles J.F.W. Definition and range of composition of naturally occurring minerals with the pseudobrookite structure // Amer. Mineral. 1988. Vol. 73. P. 1377-1383.
- Cawthorn R.C., Biggar G.M. Crystallization of titaniferous chromite, magnesian ilmenite and armalcolite in tholeiitic suites in the Karoo igneous province // Contrib. Mineral. Petrol. 1993. Vol. 114. P. 221-235.
- Cosca M.A., Essens E.J., Geissman J.W., Simmons W.B., Coates D.A. Pyrometamorphic rocks associated with naturally banded coal beds, Powder River Basin, Wyoming // Amer. Mineral. 1989. Vol. 74. P. 85-100.
- El Goresy A., Chao E.C.T. Identification and significance of armalcolite in the Reis glass // Earth Planet. Sci. Lett. 1976. Vol. 30. P. 200-208.
- Foit F.F., Hooper R.L., Rosenberg P.E. An unusual

- pyroxene, melilite and iron oxide mineral assemblage in a coal-fire buchite from Buffalo, Wyoming // *Amer. Mineral.* 1987. Vol. 72. P. 137-147.
- Friel J.J., Harker R.L., Ulmer G.C.* Armalcolite stability as a function of pressure and oxygen fugacity // *Geochim. Cosmochem. Acta.* 1977. Vol. 41. P. 404–410.
- Grey I.E., Reid A.E.* The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration of ilmenite // *Amer. Mineral.* 1975. Vol. 60. P. 898-906.
- Guo W.Q., Malus S., Ryan D.H., Altounian Z.* Crystal structure and cation distributions in the  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ - $\text{Fe}_2\text{TiO}_3$  solid solution series // *J. Phys. Condens. Matt.* 1999. Vol. 11. No 33. P. 6337.
- Haggerty S.E.* Armalcolite and genetically associated opaque minerals in the lunar samples. Proc. 4<sup>th</sup> Lunar Sci. Conf. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1973. Suppl. 4. 1. P. 777-797.
- Haggerty S.E.* High-temperature oxidation of ilmenite in basalts // Carnegie Institute Washington. Year Book-1970. 1971. P. 165.
- Ishikawa Y., Akimoto S.* Magnetic properties of the  $\text{FeTiO}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  solid solution series // *J. Phys. Soc. Japan.* 1957. Vol. 12. No 10. P. 1083-1098.
- Lindsley D.H., Kesson S.E., Hartzman M.J. et al.* The stability of armalcolite: Experimental studies in the system MgO-Fe-Ti-O. Proc. 5th. Lunar Sci. Conf. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1974. Vol. 61. Suppl. 1. P. 521-534.
- Mann U., Marks M., Markl G.* Influence of oxygen fugacity on mineral compositions in peralkaline melts: The Katzenbückel volcano, southwest Germany // *Lithos.* 2006. Vol. 91. No 2. P. 262-285.
- Medaris L.G., Fournelle J.H.* Pseudorutile in the Baraboo range, Wisconsin: first recognition as a metamorphic mineral // *The Canadian Mineralogist.* 2012. Vol. 50. №5. P. 1165-1172.
- Mileev V.S., Baraboshkin E.Yu., Nikitin M.Yu., Rozanov S.B.* Tectonics and geodynamic evolution of the Crimean Mountains // *Bull. MOIP. Geology.* 2009. Vol. 84. Issue. 3. P. 3–21.
- Miyake A., Hokada T.* First find of ferropseudobrookite in quartz from Napier Complex, East Antarctica // *Eur. J. Mineral.* 2013. Vol. 25. No 1. P. 33-38.
- Moustafa M. I.* Mineralogical characteristics of the separated magnetic rutile of the Egyptian black sands // *Resource geology.* 2010. Vol. 60. №3. P. 300-312.
- Paine M.D., Anand R.R., Aspandia M., Fitzpatrick R.R., & Verrall M.R.* Quantitative heavy-mineral analysis of a Pliocene beach placer deposit in southeastern Australia using the AutoGeoSEM // *Journal of Sedimentary Research.* 2005. Vol. 75. №4. P. 742-759.
- Pauling L.* The crystal structure of pseudobrookite // *Zeit. Kristallogr.* 1930. Bd. 73. No 1. S. 97-112.
- Pedersen A.K.* Armalcolite-bearing Fe-Ti oxide assemblages in graphite-equilibrated salic volcanic rocks with native iron from Disko, Greenland // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1981. Vol. 77. P. 307–324.
- Philpotts A.R., Ague J.J.* Principles of igneous and metamorphic petrology. Cambridge University Press, 2009. 667 p.
- Pownceby M. I.* Alteration and associated impurity element enrichment in detrital ilmenites from the Murray Basin, southeast Australia: a product of multistage alteration // *Australian Journal of Earth Sciences.* 2010. Vol. 57. №2. P. 243-258.
- Smith D.G.W.* The chemistry and mineralogy of some emerylike rocks from Sithean Sluagh, Strachur, Argyllshire // *Amer. Mineral.* 1965. Vol. 50. No 11-12. P. 1982-2022.
- Stähle V., Koch M.* Primary and secondary pseudobrookite minerals in volcanic rocks from the Katzenbuckel alkaline complex, SW Germany // *Swiss Bull. Mineral. Petrol.* 2003. Vol. 83. P. 145-158.
- Stanin F.T., Taylor L.A.* Armalcolite: an oxygen fugacity indicator. Proc. 11<sup>th</sup> Lunar Planet. Sci. Conf. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1980. Suppl. 4 (1). P. 117-124.
- Steele I.M.* Ilmenite and armalcolite in Apollo 17 breccias // *Amer. Mineral.* 1974. Vol. 59. P. 681-689.
- Teufer G., Temple A.K.* Pseudorutile, a new mineral intermediate between ilmenite and rutile in the natural alteration of ilmenite // *Nature.* 1966. Vol. 211. P. 179-181.
- Velde D.* Armalcolite-Ti-phlogopite-diopside-analcite-bearing lamproites from Smoky Butte, Garfield County, Montana // *Amer. Mineral.* 1975. Vol. 60. P. 566-573.