
**МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ
ПАРАГЕНЕЗИСЫ**

**ПСЕВДОБРУКИТ ИЗ АКТИВНЫХ ФУМАРОЛ ВУЛКАНИЧЕСКОГО МАССИВА
ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА). СОСТАВ И ТИПОХИМИЗМ МИНЕРАЛОВ
ГРУППЫ ПСЕВДОБРУКИТА**

© 2023 г. **Ф. Д. Сандалов¹, ***, почетный член **И. В. Пеков¹, Н. Н. Кошлякова¹,
Д. А. Ксенофонов¹**, д. чл. **П. С. Жегунов²**

¹*Московский государственный университет, геологический факультет,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия*

²*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
б-р Пийна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия*

**e-mail: fyodor.sandalov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 16.01.2023 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

Впервые охарактеризован псевдобрукит из отложений активных вулканических фумарол (фумаролы Арсенатная и Ядовитая, вулканический массив Толбачик, Камчатка), а также на материале 203 анализов (полученных для 40 образцов и взятых из литературы) из 44 геологических объектов исследованы химический состав и особенности изоморфизма у минералов группы псевдобрукита, относящихся к разным генетическим типам. Показано, что в приповерхностных обстановках кристаллизуется в основном псевдобрукит, в т.ч. с составами, близкими к конечному члену $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$, лунные породы содержат минералы ряда “ферропсевдобрукит” $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ – армоколлит MgTi_2O_5 , характеризующиеся промежуточной величиной $\text{Fe}^{2+} : \text{Mg}$ отношения, максимальным содержанием Ti и отсутствием Fe^{3+} , а импактные минералы и их техногенные аналоги близки по составу к $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$. Толбачинский фумарольный псевдобрукит характеризуется высоким содержанием Al (до 7.1 мас. % Al_2O_3), устойчивыми примесями Cu (до 1.8 мас. % CuO) и Sn (до 1.8 мас. % SnO_2), а также иногда небольшой примесью Sc (до 0.3 мас. % Sc_2O_3). Примеси Cu и Sn типоморфны для псевдобрукита данного генетического типа. Они нередко входят в псевдобрукит вместе, согласно схеме $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$, которая ранее не отмечалась для минералов этой группы. Образование псевдобрукита в фумаролах Толбачика происходило при участии процесса газовой-метасоматического изменения базальта при температуре 500–750 °C; предполагается, что Cu и Sn привносились вулканическим газом, Ti, Al и Sc поступали из вмещающего фумарольные камеры базальта, а источник Fe мог быть смешанным.

Ключевые слова: псевдобрукит, армоколлит, катионный изоморфизм, типохимизм, фумарола, Толбачик

DOI: 10.31857/S0869605523020065, **EDN:** TBRNXX

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы псевдобрукита являются довольно распространенными акцессорными фазами как земных, так и лунных горных пород различных типов (Bowles,

1988; Hayob, Essene, 1995; Stähle, Koch, 2003; Спиридонов и др., 2019). В настоящий момент группа псевдобрукита включает четыре минеральных вида: широко распространенный в земных вулканических породах псевдобрукит с идеализированной формулой $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$ (Koch, 1878), открытый впервые в лунном грунте армолколит, который описывается формулой $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}^{2+})\text{Ti}_2\text{O}_5$ (Anderson et al., 1970) или MgTi_2O_5 (конечный член), а также редчайшие гриффинит Al_2TiO_5 и сассит $\text{Ti}_2^{3+}\text{TiO}_5$ (Ma et al., 2022a, 2022b). Надо отметить, что природное происхождение двух последних многими исследователями небезосновательно ставится под сомнение.

Псевдобрукит нередок в вулканических породах разного состава — от базальтов до риолитов (Kleck, 1970; Lufkin, 1976; Jensen, 1985), где образуется в окислительных условиях за счет первичных ильменита или магнетита (титаномагнетита) или же непосредственно кристаллизуется из газовой фазы на стенках полостей. Известен псевдобрукит и в более глубоких породах, например, в лампроитах (Brigatti et al., 1993), сиенитах, тингуаитах (Stähle, Koch, 2003), эписиенитах (Buchholz et al., 2016), гранитных пегматитах (Černý et al., 1999; Nakajima, Kurosawa, 2006), а также в некоторых контактово-метаморфических образованиях (Smith, 1965). Армолколит встречается во многих типах лунных пород, включая лунные метеориты (Anderson et al., 1970; Brett et al., 1973; Haggerty, 1973; Stanin, Taylor, 1980; Zhang et al., 2020, и др.), в лампроитах (Velde, 1975; Brigatti et al., 1993; Contini et al., 1993; Sharygin et al., 1998), кимберлитах (Haggerty, 1983; Розова и др., 1984), габбро-норит-долеритах (Спиридонов и др., 2019), гранитных пегматитах (Мец и др., 1985), коровых и измененных мантийных ксенолитах (Hayob, Essene, 1995; Gregoire et al., 2020); отмечен он также в импактных стеклах (El Goresy, Chao, 1976; Цымбал и др., 1980) и их техногенных аналогах (Vlasova et al., 2022). Техногенные члены группы псевдобрукита обнаружены, кроме того, в горелых отвалах угольных разработок (Чесноков и др., 1998; Соколова и др., 1991) и в продуктах переработки титансодержащих руд (Русаков, Жданов, 1951; Guéguin, Cardarelli, 2007). Образования, в которых описаны гриффинит и сассит (Ma et al., 2022a, 2022b), с большой вероятностью тоже относятся к техногенным (Litasov et al., 2019).

При давлении, близком к атмосферному, псевдобрукит стабилен при температурах выше 585 °С и относительно высокой фугитивности кислорода $f\text{O}_2$ (Haggerty, Lindsley, 1970): поле его стабильности лежит выше магнетит-гематитового буфера (Lindsley, 1976). При аналогичном давлении армолколит стабилен при более высоких температурах — не ниже 900 °С, и при этом в узком диапазоне $f\text{O}_2$, находящемся ниже равновесия железо—вюстит (Lindsley et al., 1974; Friel et al., 1977; Stanin, Taylor, 1980).

Общую формулу для минералов группы псевдобрукита можно записать следующим образом: $M_{(1)x}M_{(2)3-x}\text{O}_5$, где $1 < x < 2$. Видообразующие катионы M , представленные Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , а в экзотических случаях Al и Ti^{3+} , распределяются по двум кристаллографически независимым позициям, относящимся к типам $4c$ и $8f$ по Уайкоффу. Координация всех катионов октаэдрическая, заселенность обеих позиций смешанная, однако в псевдобруките в $M_{(1)}$ преобладает Fe^{3+} , в армолколите — Mg , в гриффините — Al , в сассите — Ti^{3+} ; в $M_{(2)}$ во всех случаях Ti^{4+} является доминирующим катионом. Атомы кислорода располагаются в трех кристаллографически независимых позициях. В структуре минералов группы псевдобрукита все позиции являются частными. Октаэдры объединены в триады, центральную часть которых занимает $M_{(1)}$ -октаэдр, а периферийные — $M_{(2)}$. Триады объединены по общим вершинам октаэдров $M_{(2)}\text{O}_6$ и образуют цепочки, вытянутые вдоль оси c . Эти цепочки соединены между собой через общие ребра и вершины октаэдров, и, таким образом, структура является псевдокаркасной (Кажева и др., 2021).

Оксидам со структурой псевдобрукита посвящено большое число публикаций, среди которых ключевой на конец прошлого века можно считать обзорную работу Дж. Боулза, где были рассмотрены природные, техногенные и синтетические фазы со структурой псевдобрукита, предложены границы полей составов и формальные определения для минералов данной группы. Согласно этой классификационной схеме, псевдобрукит с формулой конечного члена $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$ занимает поле составов между $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$, $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ и $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_5$, тогда как армоколлит отвечает формуле $\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_5$ и имеет поле, ограниченное составами MgTi_2O_5 , $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_5$ и $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{2.5}\text{O}_5$ (Bowles, 1988). Однако данная классификация довольно неоднозначна, что, в частности, отмечается в работах (Hayob, Essene, 1995; Stähle, Koch, 2003), и в целом не согласуется с принятыми Международной минералогической ассоциацией правилами выделения крайних членов твердых растворов в тройных системах (Nickel, 1992). К примеру, оксид состава $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ [*ферропсевдобрукит*, по (Agrell, Long, 1960)] при таком подходе может быть формально отнесен как к армоколлиту, так и к псевдобрукиту, а MgTi_2O_5 [нынешний конечный член ряда армоколлита, он же “карруит” или “Mg-псевдобрукит” в терминологии авторов работы (Von Knorring, Cox, 1961)] вообще не будет самостоятельным минеральным видом. Отметим, что недавно был детально изучен железистый аналог армоколлита из лампроитов Испании с кристаллохимической формулой $^{M1}[(\text{Mg}_{0.19}\text{Fe}_{0.25}^{2+}\text{Fe}_{0.26}^{3+}\text{Ti}_{0.30})^{2.86+}]^{M2}[(\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.27}^{3+}\text{Mg}_{0.19}\text{Fe}_{0.08}^{2+})^{7.14+}]_{\Sigma 2}\text{O}_5$ (Кажева и др., 2021), который в рамках этой схемы не получает видового названия (т.е. является потенциально новым минералом), что также вскрывает несовершенство нынешней классификации минералов данной группы.

За 2022 г. видовое разнообразие минералов обсуждаемой группы увеличилось вдвое: Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА) в качестве новых минеральных видов были утверждены гриффинит Al_2TiO_5 (IMA 2021-110) и сассит $\text{Ti}_2^{3+}\text{TiO}_5$ (IMA 2022-014), установленные в виде включений в корундовых ксенокристаллах из т.н. пирокластических отложений горы Кармель близ Хайфы, Израиль (Ma et al., 2022a, 2022b). Эти две фазы являются аналогами ранее изученных синтетических или техногенных соединений титалита и аносовита соответственно, которые описаны в богатых титаном металлургических шлаках и в продуктах переработки руды (Русаков, Жданов, 1951; Guéguin, Cardarelli, 2007). По мнению авторов работы (Litasov et al., 2019), разделяемому и нами, проявление на г. Кармель является техногенным объектом, где захоронены как раз металлургические шлаки.

В настоящей работе впервые дана характеристика псевдобрукита из отложений активных фумарол вулканического массива Толбачик, относящегося к Ключевской группе вулканов на Камчатке (Большое..., 1984). Исследованный нами псевдобрукит, как и другие фумарольные минералы класса оксидов здесь (Реков et al., 2018b; Сандалов и др., 2019, 2020), характеризуется широким разнообразием и необычным составом элементов-примесей. Он присутствует в достаточно экзотичных для этого минерала ассоциациях (в т.ч. тесно ассоциирует с эндемиками фумарольной формации — безводными арсенатами и щелочными сульфатами) и демонстрирует различные морфологические разновидности.

Ниже, чтобы избежать терминологической путаницы, мы будем использовать названия членов группы псевдобрукита, опираясь только на формулы конечных членов, т.е. называть псевдобрукитом минерал с идеализированной формулой $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$, армоколлитом — MgTi_2O_5 , а термином “ферропсевдобрукит” (который широко используется в литературе, хотя в настоящее время “полноправного” минерального вида с

таким названием не выделено) обозначать фазу с составом конечного члена $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$. Минералы данной группы в целом мы будем именовать псевдобрукитами (во множественном числе).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Нами исследовано 29 образцов из толбачинских фумарол (28 – фумарола Арсенатная, 1 – фумарола Ядовитая), содержащих минералы группы псевдобрукита. Используемые для сравнительного изучения образцы из других объектов взяты из систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (см. раздел Химический состав...) и из коллекции одного из авторов (И.В.П.).

Исследование микроморфологии и химического состава псевдобрукитов проводилось методами электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV с вольфрамовым термоэмиссионным катодом, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA X-Maxⁿ (площадь активной зоны кристалла 50 мм², сверхтонкое окно ATW-2) с разрешением 124 эВ. Количественный энергодисперсионный анализ выполнялся на коллимированном детекторе при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 10 нА. Диаметр зонда составлял 3–5 мкм, а время накопления спектра (без учета “мертвого” времени) – 100 с. Для стандартизации и оптимизации профилей пиков эмиссионных линий использовались следующие стандарты: Mg – MgO, Cu – CuO, Al – Al₂O₃, а также металлические Mn, Fe, Sc, V, Cr, Ti, Zr и Sn. Оптимизация условий получения стандартных спектров и последующих аналитических измерений производилась по K α -линии металлического кобальта. Для большинства элементов в качестве аналитических использовались линии K-серий, а для Zr и Sn – линии L-серий. Содержания остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались в изученных образцах ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом.

Нами подготовлена подборка количественных анализов, представительно отражающая вариации химического состава минералов группы псевдобрукита. В нее вошли 88 наших оригинальных анализов (58 из фумарол Толбачика и 30 анализов образцов из других объектов) и 115 анализов из литературных источников. Эти анализы представлены в Приложении (<https://www.zrmo.org/ru/archives/2023/vyipusk-2.html>).

В эту подборку не включены анализы образцов, эмпирические формулы для которых не удалось привести к балансу зарядов при используемом методе расчета (см. раздел Химический состав). Это: (1) анализы, содержащие >1.0 мас. % CaO при >2.0 мас. % Cr₂O₃ и иногда >1 мас. % ZrO₂ (Fujimaki et al., 1981; Haggerty, 1983; Contini et al., 1993), вероятно, относящиеся к т.н. “Cr-Zr-Ca-армолколиту”, который требует доизучения и скорее всего не является членом группы псевдобрукита; (2) не вполне корректные, с нашей точки зрения, анализы, где невозможность рассчитать удовлетворительную зарядово-сбалансированную формулу связана, предположительно, с захватом вещества соседних минералов при анализе или же с несовершенством методики анализа. Такие составы обнаружены в работах (Haggerty, 1975; Цымбал и др., 1980, 1982; Pedersen, 1981; Евдокимов, Багдасаров, 1981; Розова и др., 1984; Мец и др., 1985; Осипенко, Сидоров, 1999). Отобранные в результате 203 анализа относятся к 44 геологическим объектам, которые подразделены нами на четыре крупных генетических типа (см. Обсуждение результатов).

Монокристалльное рентгеновское изучение толбачинского псевдобрукита проведено на дифрактометре XCaliburS CCD на MoK α -излучении.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ, МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИИ И МОРФОЛОГИЯ ПСЕВДОБРУКИТА В ФУМАРОЛАХ ТОЛБАЧИКА

Большинство толбачинских образцов, содержащих псевдобрукит, отобрано из фумаролы Арсенатная. Также данный минерал установлен в фумароле Ядовитая, расположенной всего в 20 м от Арсенатной, но заметно отличающейся от нее по характеру эксгальционной минерализации. Эти фумаролы локализованы в привершинной части Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (ниже – СП БТТИ), который находится в 18 км к югу от действующего вулкана Плоский Толбачик (Большое..., 1984). Фумарольная деятельность на Втором конусе СП БТТИ продолжается по сей день: на его поверхности фиксируются газовые выходы с температурой газа до 500 °С, как показывают данные наших измерений, регулярно выполнявшихся в 2012–2022 гг. при помощи хромель-алюмелевой термопары.

Фумаролы окислительного типа Арсенатная и Ядовитая являются выдающимися минералогическими объектами как по общему разнообразию и богатству эксгальционной минерализации, так по и количеству установленных новых минеральных видов (Вергасова, Филатов, 2016; Pekov et al., 2018a; Пеков и др., 2020). Фумаролу Арсенатная можно считать “объектом номер один” в мире по разнообразию эксгальционных минералов: более 200 минеральных видов, без учета недоисследованных фаз, установлено в ее отложениях (участок площадью около 60 м²), и из них 66 являются новыми минералами, открытыми здесь. Эксгальционная минерализация в фумароле Арсенатная обладает вертикальной зональностью. Минералогия и зональность фумаролы Арсенатная наиболее полно охарактеризована в работах нашей исследовательской группы (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020).

Псевдобрукит – второй, после рутила (Сандалов и др., 2021), оксид с видообразующим титаном, установленный в фумаролах Толбачика. Эксгальционный псевдобрукит здесь образует прерывистые корки, присыпки и одиночные кристаллы (рис. 1), нарастающие на другие фумарольные минералы или непосредственно на измененный вулканическим газом базальтовый шлак. Длиннопризматические кристаллы псевдобрукита из Арсенатной являются самыми крупными в толбачинских фумаролах: их размер достигает 0.3 мм.

В фумароле Арсенатная псевдобрукит является самым распространенным собственным минералом титана, а морфология его кристаллов и агрегатов весьма разнообразна. Находки псевдобрукита приурочены к т.н. полиминеральной зоне (глубина 1–2 м от дневной поверхности), где он чаще всего находится в ассоциациях с гематитом и санидином. В агрегатах последнего псевдобрукит нередко формирует вроски размером до 0.05 мм (рис. 2, а). Интересны ассоциации псевдобрукита с фумарольными арсенатами и сульфатами. Так, кристаллы псевдобрукита, в т.ч. зональные, нарастают на йохиллерит $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$ (рис. 2, б–в) совместно с арканитом K_2SO_4 и рутилом. Вместе с гематитом псевдобрукит образует включения в свабите $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$ (рис. 2, г), а совместно с касситеритом нарастает на тилазит $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$ (рис. 3, а). В некоторых образцах псевдобрукит находится в ассоциации с фумарольными шпинелидами – медьсодержащей шпинелью и купрошпинелью CuFe_2O_4 (рис. 3, б); эти оксидные минералы иногда нарастают на корку вантгоффита $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$. В других случаях досковидные кристаллы псевдобрукита нарастают на корки сильвина (рис. 3, в), а на расщепленные кристаллы псевдобрукита нарастает фторфлогопит (рис. 3, г).

Кроме этих минералов, в фумароле Арсенатная псевдобрукит тесно ассоциирует с теноритом, тридимитом, диопсидом, рутилом, касситеритом, метатенардитом Na_2SO_4 , лангбейнитом $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, кальциййохиллеритом $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$.



Рис. 1. Уплощенные призматические коричневые просвечивающие кристаллы псевдобрукита в кавернах белой санидиновой корки, фумарола Арсенатная. Ширина кадра 0.5 мм.

Fig. 1. Flattened prismatic brown translucent crystals of pseudobrookite in caverns in the white sanidine crust, fumarole Arsenatnaya. FOV width 0.5 mm.

Для псевдобрукита в Арсенатной типичны сростки длиннопризматических до игольчатых кристаллов (рис. 4, *a*). Длиннопризматические кристаллы обычно имеют ромбовидное сечение, зачастую расщеплены (рис. 4, *b*) и сложно огранены (рис. 4, *в*). Встречаются агрегаты хаотично ориентированных уплощенно-призматических кристаллов (рис. 4, *г*).

Для толбачинского псевдобрукита также характерны одиночные короткопризматические кристаллы, которые могут быть как сложноограненными, так и иметь небольшое количество граней (рис. 5, *a–b*). Так, наблюдался брусковидный кристалл, образованный только гранями трех пинакоидов (рис. 5, *b*). Встречаются агрегаты короткопризматических до изометричных кристаллов (рис. 5, *в*). Изредка попадаются изометричные кристаллы с хорошо развитой ромбической бипирамидой и слабо развитым пинакоидом (рис. 5, *г*); такой габитус кристаллов нетипичен для минералов группы псевдобрукита.

В фумароле Ядовитая псевдобрукит представлен игольчатыми кристаллами длиной до 0.08 мм в тесной ассоциации с гематитом, лангбейнитом $K_2Mg_2(SO_4)_3$, пальмиеритом $K_2Pb(SO_4)_2$ и паравульфитом $K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Вариации химического состава минералов группы псевдобрукита из толбачинских фумарол показаны в табл. 1–3, а табл. 4 содержит представительные анализы исследо-

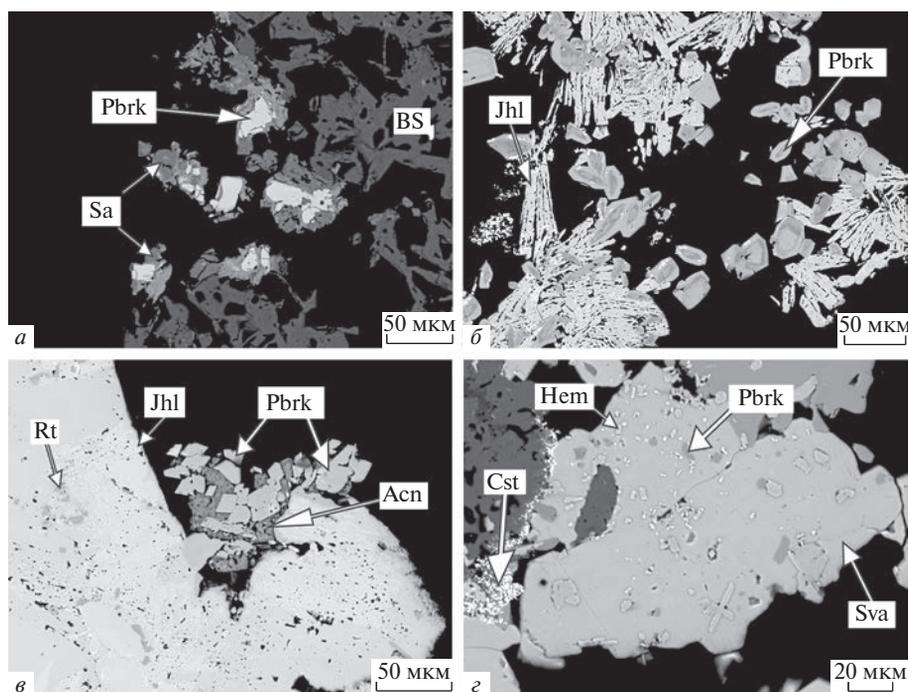


Рис. 2. Минеральные ассоциации псевдобрукита в фумароле Арсенатная: *a* – агрегат псевдобрукита [Pbrk: здесь и далее используются символы минералов, одобренные КНМНК ММА (Warr, 2021)] и санидина (Sa) на базальтовом шлаке (BS – basalt scoria); *b* – зональные кристаллы псевдобрукита на йохиллерите (Jhl); *v* – псевдобрукит в корке арканита (Acn) на йохиллерите с включениями рутила (Rt); *z* – включения псевдобрукита и гематита в свабите (Sva), Cst – касситерит. РЭМ-изображения в отраженных электронах, полированные срезы.

Fig. 2. Mineral associations of pseudobrookite in fumarole Arsenatnaya: *a* – aggregate of pseudobrookite [Pbrk: symbols of IMA–CNMNC approved mineral are used in accordance with (Warr, 2021)] and sanidine (Sa) on basalt scoria (BS); *b* – zoned pseudobrookite crystals on johillerite (Jhl); *v* – pseudobrookite in arcanite crust (Acn) on johillerite with inclusions of rutile (Rt); *z* – inclusions of pseudobrookite and hematite in svabite (Sva), Cst – cassiterite. SEM (BSE) images, polished sections.

ванного нами псевдобрукита из других геологических объектов. Эмпирические формулы псевдобрукитов рассчитаны на сумму атомов металлов (ΣM), равную 3 атомам, и 5 атомов О; при этом содержания (в атомах на формулу: ниже – а.ф.) разновалентных железа и марганца вычислены по балансу зарядов. В соответствии с данными об окислительно-восстановительном режиме минералообразования в этих фумаролах (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020), исходно для данных металлов были приняты формы Fe^{3+} и Mn^{2+} . Сначала проводился расчет кристаллохимических коэффициентов на сумму всех металлов, равную 3 а.ф., затем, если это требовалось, сумма их положительных зарядов приводилась к +10, что отвечает 5 а.ф. О, путем пересчета соотношений разновалентных форм Fe и Mn: в случае, когда наблюдался избыток положительного заряда, соответствующая часть Fe^{3+} переводилась в Fe^{2+} , а при недостатке положительного заряда соответствующее количество Mn^{2+} пересчитывалось в Mn^{3+} .

Расчет анализов псевдобрукитов из литературных источников проводился схожим образом, только на втором шаге (при приведении суммы к 5 а.ф. О) для некоторых

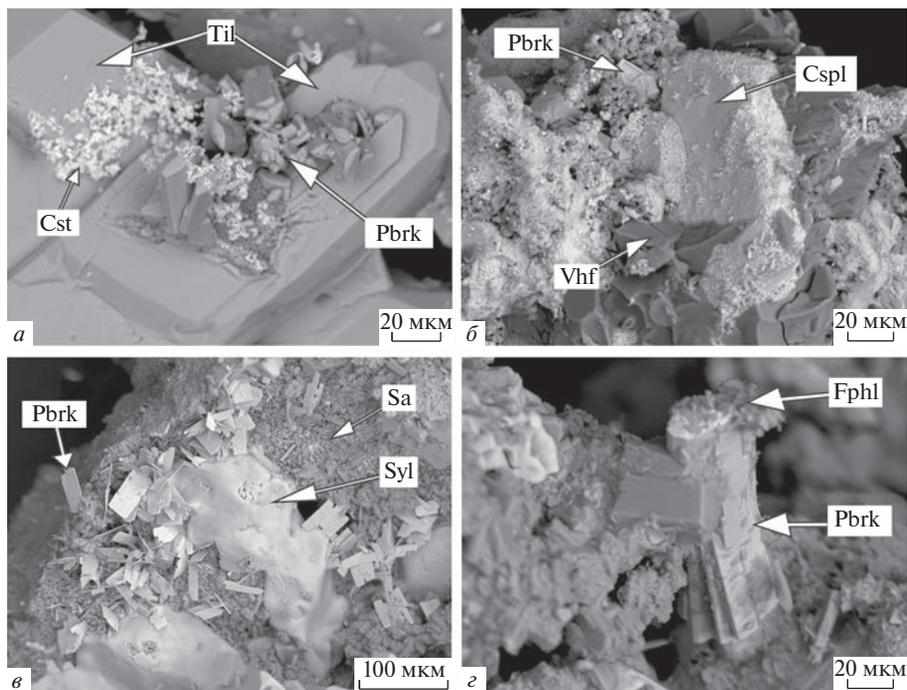


Рис. 3. Минеральные ассоциации псевдобрукита в фумароле Арсенатная: *a* – агрегат уплощенно-призматических кристаллов псевдобрукита (Pbrk), покрытых касситеритом (Cst), на тилазите (Til); *б* – псевдобрукит в ассоциации с купрошпинелью (Cspl) и вантгоффитом (Vhf); *в* – прямоугольные пластинчатые кристаллы псевдобрукита на сальвиновой (Syl) и санидиновой (Sa) корках; *з* – расщепленный кристалл псевдобрукита с фторфлогопитом (Fphl). РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 3. Mineral associations of pseudobrookite in fumarole Arsenatnaya: *a* – aggregate of flattened-prismatic pseudobrookite (Pbrk) crystals covered by cassiterite (Cst) on tilasite (Til); *б* – pseudobrookite in association with cuprospinel (Cspl) and vanthoffite (Vhf); *в* – rectangular lamellar crystals of pseudobrookite on sylvite (Syl) and sanidine (Sa) crusts; *з* – split crystal of pseudobrookite with fluorophlogopite (Fphl). SEM (BSE) images.

анализов при избытке заряда пересчет происходил так: $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ (для данных из работы Lufkin et al., 1976) и $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ (для анализов псевдобрукитов из лунных и мантийных земных пород, где авторы оригинальных работ отмечали присутствие Ti_2O_3). Кроме того, весь V_2O_5 (анализы из работ Parodi et al., 1989; Stähle, Koch, 2003) был пересчитан в V_2O_3 , поскольку мы считаем нахождение V^{5+} в псевдобруките кристаллохимически невероятным.

Образцы из толбачинских фумарол в основном представлены псевдобрукитом, который содержит значительные примеси компонентов $MgTi_2O_5$, $Fe^{2+}Ti_2O_5$ и Al_2TiO_5 .

Тиалитовый компонент Al_2TiO_5 присутствует во всех исследованных образцах фумарольного псевдобрукита, причем иногда количество Al значительно: более 7 мас. % Al_2O_3 (табл. 2, ан. 3). Содержание в толбачинском псевдобруките армолколитового компонента бывает еще большим, вплоть до появления составов, попадающих в поле армолколита (см. Обсуждение результатов). Так, зафиксирован образец с $M^{4+} = 1.536$ а.ф. (табл. 2, ан. 8), который отвечает уже не псевдобрукиту, а богатой Fe^{3+} и Ti разновидности армолколита с брутто-формулой $(Mg_{0.498}Fe_{0.038}^{2+}Fe_{0.874}^{3+}Al_{0.054}Ti_{1.517}Sn_{0.013}Zr_{0.006})_{\Sigma 3}O_5$. Распреде-

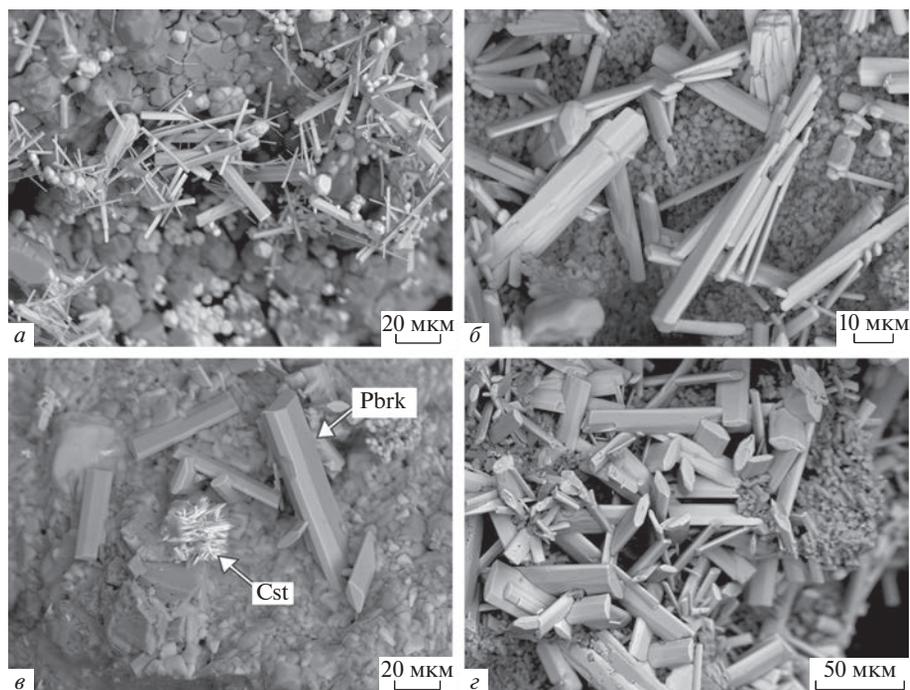


Рис. 4. Морфология кристаллов псевдобрукита из фумаролы Арсенатная: *a* – длиннопризматические до игольчатых кристаллы; *b* – расщепленные длиннопризматические кристаллы; *c* – уплощенно-призматические кристаллы (Pbrk) с касситеритом (Cst); *d* – сростки уплощенных длиннопризматических кристаллов. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 4. Morphology of pseudobrookite crystals from fumarole Arsenatnaya: *a* – long-prismatic up to needle-shaped crystals; *b* – split long-prismatic crystals; *c* – flattened prismatic crystals (Pbrk) with cassiterite (Cst); *d* – intergrowths of flattened long-prismatic crystals. SEM (BSE) images.

ние в ней компонентов между позициями согласно принятой схеме расчета дает такую формулу: $(Mg_{0.498}Fe_{0.464}^{3+}Fe_{0.038}^{2+})_{\Sigma 1}(Ti_{1.517}Fe_{0.410}^{3+}Al_{0.054}Sn_{0.013}Zr_{0.006})_{\Sigma 2}O_5$. Также в толбачинском псевдобруките фиксируется компонент $Fe^{2+}Ti_2O_5$, изредка в значительном количестве: в отдельных образцах расчетное содержание FeO превышает 7 мас. % (табл. 2, ан. 6). В меньших количествах (от 1 до 5 мас. % в пересчете на оксиды) установлены примеси Mn^{3+} , Sn, Cu, Zr. В концентрациях менее 1 мас. % (на оксид) встречаются Mn^{2+} , Sc, V, Cr.

По большей части исследованные кристаллы однородны по составу, лишь в редких случаях встречаются зональные кристаллы псевдобрукита размером до 0.02 мм (рис. 6). В них выделяются ядро и кайма, обогащенные высокозарядными элементами-примесями (до 1.7 мас. % SnO_2 и 1.0 мас. % ZrO_2 ; табл. 3, ан. 7, 9), тогда как промежуточные зоны характеризуются высоким содержанием Mg (до 6 мас. % MgO; табл. 3, ан. 8, 10) при относительно низких концентрациях Zr и Sn.

Методом монокристалльной рентгенографии изучены два кристалла псевдобрукита из фумаролы Арсенатная (обр. Т-8). Параметры их ромбической элементарной ячейки таковы: $a = 9.96(5)$, $b = 9.67(6)$, $c = 3.78(4)$ Å, $V = 364(5)$ Å³ и $a = 9.99(6)$, $b = 9.73(4)$, $c =$

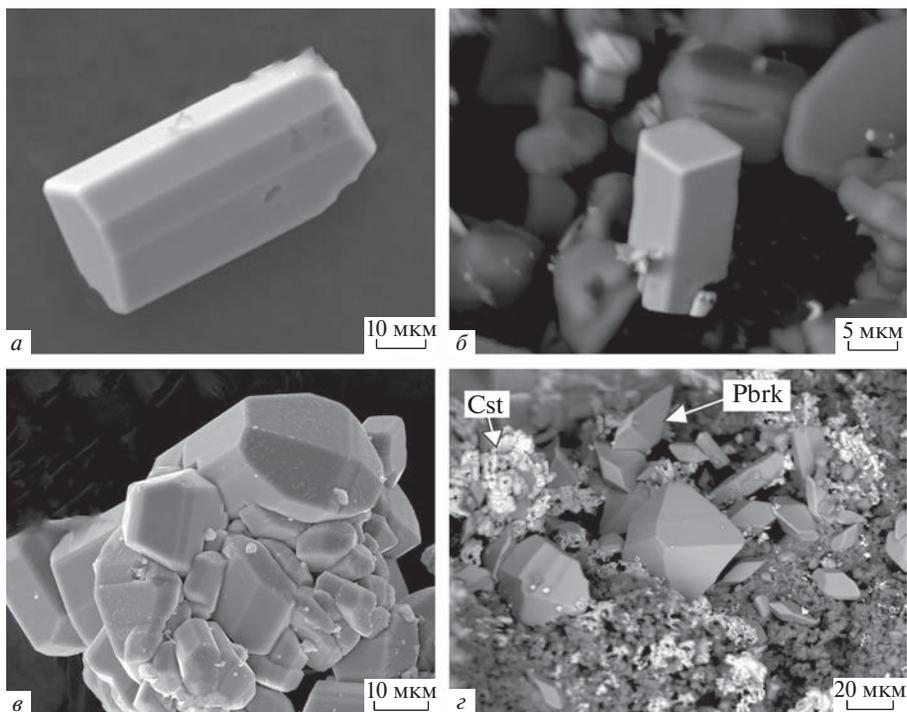


Рис. 5. Морфология кристаллов псевдобрукита из fumarole Арсенатная: *a* – сложноограненный призматический кристалл; *b* – кристалл, образованный только гранями трех пинакоидов; *c* – агрегат короткопризматических до изометричных кристаллов псевдобрукита; *d* – кристаллы бипирамидального габитуса (Pbrk) в ассоциации с касситеритом (Cst); *a*, *c* – РЭМ-изображения во вторичных электронах; *b*, *d* – в отраженных электронах.

Fig. 5. Morphology of pseudobrookite crystals from fumarole Арсенатная: *a* – multifaceted prismatic crystal; *b* – crystal shaped only by faces of three pinacoid; *c* – aggregate of short-prismatic, up to isometric, pseudobrookite crystals; *d* – bipyramidal crystals of pseudobrookite (Pbrk) with cassiterite (Cst); *a*, *c* – SEM (SE) images; *b*, *d* – SEM (BSE) images.

$= 3.753(16) \text{ \AA}$, $V = 365(3) \text{ \AA}^3$. Типичный химический состав этого образца дан в табл. 3 (ан. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Псевдобрукит из fumarol Толбачика

Псевдобрукит – самый распространенный собственный минерал Ti в толбачинских fumarолах. Надо отметить, что по общей массе он значительно уступает эксгалационному гематиту, в котором зачастую велико содержание титана (до 10.1 мас. % TiO₂: наши данные), так что на вопрос о том, в каком из этих двух минералов здесь сосредоточено большее количество Ti, ответить трудно. Псевдобрукит широко развит в активной fumarоле Арсенатная, а в fumarоле Ядовитая он довольно редок.

В Ядовитой псевдобрукит находится в ассоциации с гематитом и щелочными сульфатами, на которые нарастают его игольчатые кристаллы, содержащие в виде примесей Cu, V и Al (табл. 2, ан. 9).

Таблица 1. Вариации в содержаниях компонентов, установленные для минералов ряда псевдобрукит-армолколит из фумаролы Арсенатная, Толбачик
Table 1. Variations of components in minerals of the pseudobrookite-armalcolite series from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik

Компонент	Фум. Арсенатная		
	мас. %, а.ф.*	мас. %	а.ф.
MgO, Mg		0.00**–9.05	0.000–0.498
MnO, Mn***		0.00–0.50	0.000–0.016
FeO, Fe ²⁺ ***		0.00–7.21	0.000–0.230
CuO, Cu		0.00–1.77	0.000–0.053
Al ₂ O ₃ , Al		0.08–7.14	0.004–0.326
Sc ₂ O ₃ , Sc		0.00–0.28	0.000–0.009
V ₂ O ₃ , V		0.00–0.27	0.000–0.009
Cr ₂ O ₃ , Cr		0.00–0.31	0.000–0.009
Mn ₂ O ₃ , Mn ³⁺ ***		0.00–2.51	0.000–0.073
Fe ₂ O ₃ , Fe ³⁺ ***		31.48–64.74	0.874–1.998
TiO ₂ , Ti		31.83–54.69	0.981–1.517
ZrO ₂ , Zr		0.00–1.04	0.000–0.020
SnO ₂ , Sn		0.00–1.79	0.000–0.0280

* Число атомов на формулу; ** фактически – значения ниже предела обнаружения; *** способ расчета соотношений разновалентных Fe и Mn см. в тексте.

Псевдобрукит из фумаролы Арсенатная богат разнообразными примесными компонентами, как и другие оксидные фазы здесь, например, минералы группы рутила (Сандалов и др., 2020) и шпинелиды (Pekov et al., 2018b). Главными изоморфными примесями в псевдобруките из этой фумаролы являются Mg, Fe²⁺, Al; в меньшей степени это Mn³⁺, Cu, Sn, Zr, а изредка фиксируются Mn²⁺, Cr, Sc, V. Высокое содержание Al в постмагматическом псевдобруките ранее не отмечалось в литературе. Наиболее интересной индивидуальной особенностью толбачинского псевдобрукита является повышенное содержание халькофильных элементов – Cu и Sn, которые иногда одновременно входят в него, что ранее для членов группы псевдобрукита не было зафиксировано.

В псевдобрукит из отложений фумаролы Арсенатная в значительных количествах входит компонент MgTi₂O₅ (до 9.1 мас. % MgO = 0.50 а.ф. Mg), вплоть до появления состава, отвечающего уже армолколиту с формулой (Mg_{0.498}Fe_{0.038}²⁺Fe_{0.874}³⁺Al_{0.054}Ti_{1.517}Sn_{0.013}Zr_{0.006})_{Σ3}O₅ (табл. 2, ан. 8). Содержание ферропсевдобрукитового компонента в целом меньше: расчеты дают до 7.2 мас. % FeO = 0.23 а.ф. Fe (табл. 2, ан. 6). Эмпирическая формула такого псевдобрукита (Fe_{0.230}²⁺Mg_{0.152}Fe_{1.089}³⁺Al_{0.142}Ti_{1.376}Zr_{0.006})_{Σ3}O₅. Магний и двухвалентное железо входят в псевдобрукит по гетеровалентной схеме: Ti⁴⁺ + (Mg, Fe)²⁺ → 2Fe³⁺, которая часто и широко реализуется в земных псевдобрукитах в целом (рис. 7–4).

Содержание титанового компонента в эксгальционном псевдобруките бывает высоким – до 7.1 мас. % Al₂O₃ = 0.33 а.ф. Al (табл. 2, ан. 3); отметим, что чуть больше Al (7.9 мас. % Al₂O₃ = 0.34 а.ф. Al) зафиксировано только в псевдобруките из очень богатых глиноземом пород – наждаков необычного контактово-метаморфического происхождения (Smith, 1965). Вхождение алюминия, как и других трехвалентных элемен-

Таблица 2. Химический состав псевдобрукита (1–7) и армоколита (8) из активных фумарол Толбачика: анализы с максимальными содержаниями (выделены жирным шрифтом) главных и примесных компонентов для образцов из фумаролы Арсенатная и анализ типичного псевдобрукита из фумаролы Ядовитая (9)

Table 2. Chemical composition of pseudobrookite (1–7) and armalcolite (8) from active Tolbachik fumaroles: analyses with maximum contents (highlighted in boldtype) of the main components and impurities for samples from the Arsenatnaya fumarole and analysis of typical pseudobrookite from the Yadovitaya fumarole (9)

№ анализа/ образца	Фум. Арсенатная								Фум. Ядовитая
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	T4707_05	118-1_02	T6366_05	T6366_01	6360_03	T6366_02	T6366_07	Гр-241_02	P2021-4_05
Мас. %									
MgO	–	–	0.33	0.81	3.80	2.67	3.25	9.05	–
FeO	–	–	0.19	3.18	–	7.21	6.58	1.23	–
CuO	–	1.77	0.73	–	–	–	–	–	0.70
Al ₂ O ₃	0.08	3.63	7.14	2.93	0.77	3.16	4.36	1.25	5.35
Sc ₂ O ₃	–	–	–	–	–	0.15	0.28	–	–
V ₂ O ₃	–	0.27	–	–	–	–	–	–	0.18
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	0.31	–	–
Mn ₂ O ₃	–	–	–	–	2.51	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	64.74	56.95	54.22	52.90	52.29	37.91	34.93	31.48	58.26
TiO ₂	31.83	35.01	35.00	37.65	40.80	47.98	48.55	54.69	33.12
ZrO ₂	–	–	–	1.04	0.31	0.30	0.35	0.32	–
SnO ₂	1.02	–	1.79	1.42	–	–	–	0.90	–
Сумма	97.67	97.63	99.42	100.28	100.23	100.18	99.29	99.05	97.61
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 5 атомов O									
Mg	–	–	0.019	0.048	0.216	0.152	0.184	0.498	–
Fe ²⁺	–	–	0.006	0.104	–	0.230	0.209	0.038	–
Cu ²⁺	–	0.053	0.021	–	–	–	–	–	0.021
Al	0.004	0.171	0.326	0.135	0.035	0.142	0.196	0.054	0.250
Sc	–	–	–	–	–	0.005	0.009	–	–
V ³⁺	–	0.009	–	–	–	–	–	–	0.006
Cr	–	–	–	–	–	–	0.009	–	–
Mn ³⁺	–	–	–	–	0.073	–	–	–	–
Fe ³⁺	1.998	1.714	1.581	1.561	1.501	1.089	0.999	0.874	1.737
Ti	0.981	1.052	1.019	1.110	1.170	1.376	1.387	1.517	0.986
Zr	–	–	–	0.020	0.006	0.006	0.007	0.006	–
Sn	0.017	–	0.028	0.022	–	–	–	0.013	–

Примечание. Значения ниже предела обнаружения отмечены “–”.

тов, происходит по простой изовалентной схеме (Al, Mn, Cr, Sc, V)³⁺ → Fe³⁺. Поскольку тиалитовый компонент в большем или меньшем количестве (табл. 1) зафиксирован во всех наших образцах, данную схему замещений можно считать самой распространенной для фумарольного псевдобрукита.

Таблица 3. Химический состав псевдобрукита из фумарол Толбачика: наиболее типичные, представительные анализы (1–6) и анализы зональных кристаллов (7–10*)

Table 3. Chemical composition of pseudobrookite from Tolbachik fumaroles: the most typical, representative analyses (1–6) and analyses of zoned crystals (7–10*)

№ анализа/ образца	Представительные анализы						Кристалл 1		Кристалл 2	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	T471H_02	O2021-49-2_01	O2021-29_01	TP210_01	T14_04	T8_04	T6366_01	T6366_02	T6366_04	T6366_03
Mac. %										
MgO	0.14	–	0.55	–	0.57	7.55	0.81	2.67	0.32	5.99
MnO	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
FeO	0.13	–	–	0.34	1.00	–	3.18	7.21	2.16	4.72
CuO	–	0.86	–	1.03	–	0.53	–	–	–	–
Al ₂ O ₃	1.91	2.83	3.09	3.19	1.68	0.75	2.93	3.16	2.00	2.53
Sc ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	0.15	–	–
V ₂ O ₃	0.23	–	–	0.10	–	–	–	–	–	–
Cr ₂ O ₃	–	–	–	0.10	–	–	–	–	–	–
Mn ₂ O ₃	–	–	–	–	–	0.71	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	62.33	60.82	60.30	60.17	58.87	41.83	52.90	37.91	57.19	34.50
TiO ₂	33.30	33.75	33.32	35.30	34.85	47.46	37.65	47.98	34.91	52.79
ZrO ₂	–	–	–	0.14	0.46	0.75	1.04	0.30	0.68	0.66
SnO ₂	0.71	0.74	–	0.34	0.25	1.27	1.42	–	1.71	0.57
Сумма	98.77	99.00	97.26	100.75	97.79	100.79	100.28	100.18	99.21	102.28
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 5 атомов O										
Mg	0.008	–	0.033	–	0.034	0.416	0.048	0.152	0.019	0.326
Mn ²⁺	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe ²⁺	0.004	–	–	0.011	0.034	–	0.104	0.230	0.072	0.144
Cu ²⁺	–	0.026	–	0.030	–	0.015	–	–	–	–
Al	0.090	0.133	0.146	0.147	0.080	0.033	0.135	0.142	0.095	0.109
Sc	–	–	–	–	–	–	–	0.005	–	–
V ³⁺	0.007	–	–	0.003	–	–	–	–	–	–
Cr	–	–	–	0.003	–	–	–	–	–	–
Mn ³⁺	–	–	–	–	–	0.020	–	–	–	–
Fe ³⁺	1.877	1.821	1.818	1.764	1.784	1.164	1.561	1.089	1.723	0.949
Ti	1.001	1.009	1.003	1.034	1.055	1.319	1.110	1.376	1.051	1.451
Zr	–	–	–	0.003	0.009	0.014	0.020	0.006	0.013	0.012
Sn	0.011	0.012	–	0.005	0.004	0.019	0.022	–	0.027	0.008

* Анализы 7 и 9 отражают состав ядер зональных кристаллов, а анализы 8 и 10 характеризуют состав промежуточных зон таких кристаллов (см. рис. 6 и текст).

Таблица 4. Химический состав псевдобрукита: представительные анализы образцов из вулканических (кроме Толбачика) и техногенных объектов (наши данные)**Table 4.** Chemical composition of pseudobrookite: representative analyses of samples from volcanic (except Tolbachik) and technogene localities (our data)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
№ анализа/ образца	89239_02	87953_01	61647_02	P2021-03_01	89546_04	P2021-05_01	36061_03	89557_01	6288_01	P2021-06_04	P2021-1_02
№ символа**	6	8	7	12	5	10	9	3	4	11	13
№ ММФ***	1-89239	1-87953	1-61647		1-89546		1-36061	1-89557	1-6288		

Мас. %

MgO	—*	—	—	0.36	2.03	5.35	6.01	1.24	4.34	5.82	1.09
MnO	0.27	0.33	0.36	—	0.44	—	—	0.46	0.46	0.35	0.26
FeO	—	—	—	0.02	3.19	—	—	9.44	3.00	3.79	9.94
Al ₂ O ₃	0.91	1.74	1.12	6.69	—	1.13	0.75	—	0.89	0.79	2.29
Sc ₂ O ₃	0.15	—	0.10	—	—	—	—	—	—	—	0.22
V ₂ O ₃	—	—	0.17	—	—	—	0.52	—	1.80	—	0.57
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06
Mn ₂ O ₃	5.67	6.15	5.66	—	—	0.60	0.48	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	59.19	58.70	58.25	57.32	53.64	46.91	45.65	42.34	41.11	37.61	35.60
TiO ₂	31.38	30.72	30.90	35.05	42.80	43.71	46.62	48.16	47.17	51.08	46.21
ZrO ₂	—	—	—	0.56	0.32	0.68	0.81	—	—	1.07	0.57
Nb ₂ O ₅	1.68	2.59	1.98	—	—	—	—	—	—	—	0.35
Сумма	99.24	100.23	98.54	100.00	102.42	98.38	100.84	101.64	98.77	100.52	97.15

Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов $M = 3$ и 5 атомов O

Mg	—	—	—	0.021	0.115	0.306	0.334	0.071	0.248	0.324	0.065
Mn ²⁺	0.009	0.011	0.012	—	0.014	—	—	0.015	0.015	0.011	0.009
Fe ²⁺	—	—	—	0.001	0.102	—	—	0.303	0.096	0.119	0.330
Al	0.043	0.082	0.053	0.303	—	0.051	0.033	—	0.040	0.035	0.107
Sc	0.005	—	0.004	—	—	—	—	—	—	—	0.008
V ³⁺	—	—	0.006	—	—	—	0.016	—	0.055	—	0.018
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.002
Mn ³⁺	0.173	0.186	0.174	—	—	0.018	0.014	—	—	—	—
Fe ³⁺	1.791	1.756	1.774	1.655	1.538	1.353	1.282	1.223	1.186	1.058	1.064
Ti ⁴⁺	0.948	0.918	0.940	1.011	1.225	1.259	1.307	1.389	1.359	1.434	1.380
Zr ⁴⁺	—	—	—	0.010	0.006	0.013	0.015	—	—	0.019	0.011
Nb ⁵⁺	0.031	0.047	0.036	—	—	—	—	—	—	—	0.006

* В табл. 3–4 значения ниже предела обнаружения отмечены “—”. ** Номер символа в условных обозначениях к рис. 6: 6–8 – Томас Рэйдж (Юта, США), 12 – Копейск (Ю. Урал), 5 – Лемоло Лейк (Орегон, США), 10 – Южный Израиль, 9 – Арани-Хеги (Венгрия), 3 – Саммит Рок (Орегон, США), 4 – ст. Лермонтовка (Сахалин), 11 – Урои (Румыния), 13 – Эммельберг (Айфель, Германия). *** Номер образца в коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.

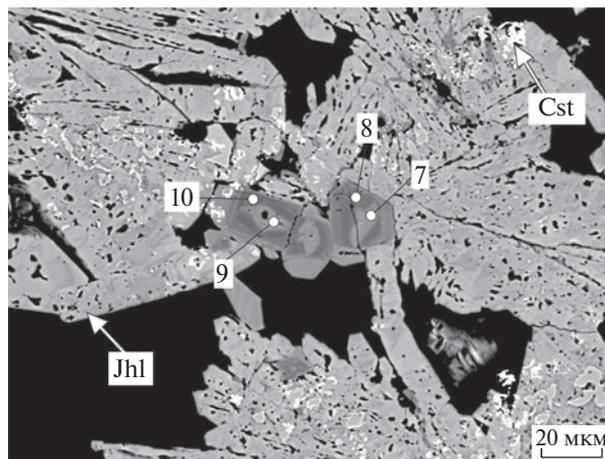


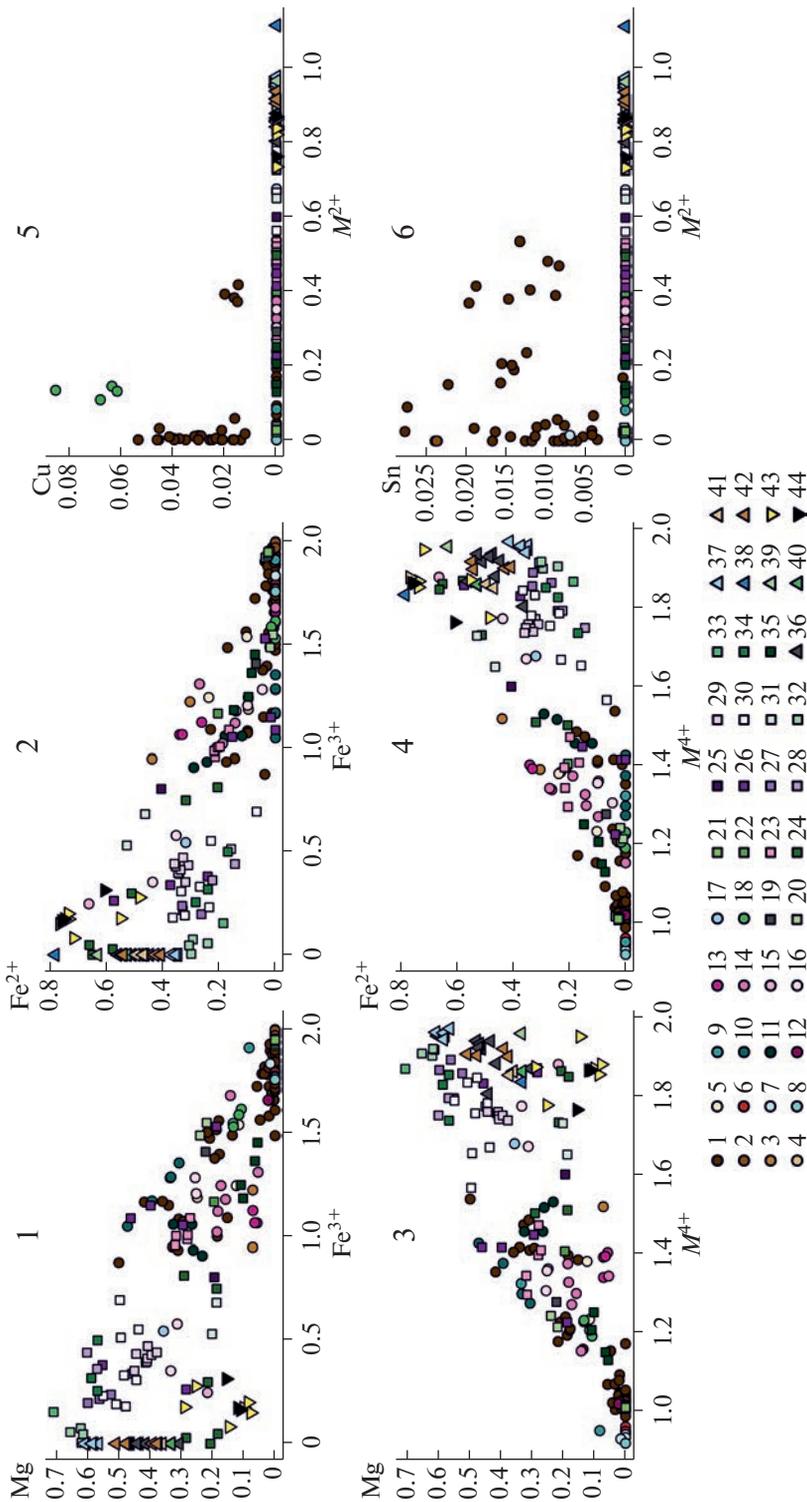
Рис. 6. Зональные кристаллы псевдобрукита на йохиллерите (Jhl) с касситеритом (Cst) из фумаролы Арсенатная. Точки № 7–10 соответствуют номерам анализов в табл. 3 (кристаллы 1 и 2). РЭМ-изображение в отраженных электронах.

Fig. 6. Zoned pseudobrookite crystals on johillerite (Jhl) with cassiterite (Cst) from the Arsenatnaya fumarole. Points N 7–10 correspond to numbers of analyses in Table 3 (crystals 1 and 2). SEM (BSE) image.

Индивидуальной особенностью состава псевдобрукита из фумарол Толбачика является нередко встречающаяся примесь халькофильных элементов — Cu и Sn (до 1.8 мас. % каждого из них, в пересчете на оксиды: табл. 1; табл. 2, ан. 2, 3), причем они иногда одновременно входят в этот минерал (табл. 2, ан. 2, 4, 6). Статистика анализов показывает, что в этом случае они замещают трехвалентное железо по гетеровалентной схеме $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Кроме того, олово может замещать титан по простой изовалентной схеме: $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Эмпирическая формула образца с максимальным зафиксированным содержанием меди такова: $(\text{Cu}_{0.053}\text{Fe}_{0.209}^{2+}\text{Fe}_{1.714}^{3+}\text{Al}_{0.171}\text{V}_{0.009}\text{Ti}_{1.052})_{\Sigma 3}\text{O}_5$, а образца с максимальным содержанием олова — $(\text{Mg}_{0.019}\text{Cu}_{0.021}\text{Fe}_{0.006}^{2+}\text{Fe}_{1.581}^{3+}\text{Al}_{0.326}\text{Ti}_{1.019}\text{Sn}_{0.028})_{\Sigma 3}\text{O}_5$.

В псевдобрукитах из других объектов примеси олова и меди встречаются крайне редко (рис. 5–7) и только в образцах из полостей в вулканиках (Lufkin, 1976; Jensen, 1985; наши данные). Так, максимальное известное содержание CuO в псевдобруките достигает 2.9 мас. % = 0.09 а.ф. Cu (базальты Фарерских островов, Атлантический океан: Jensen, 1985), что несколько больше значения для толбачинского минерала; примесь олова достигает 1.5 мас. % $\text{SnO}_2 = 0.02$ а.ф. (риолиты Блэк Рэйндрж, Нью-Мексико, США: Lufkin, 1976), что меньше установленного нами значения в псевдобруките из Арсенатной.

Иногда оловосодержащие толбачинские кристаллы псевдобрукита концентрически зональны. Ядро и кайма у них обогащены Sn и Zr, а промежуточные зоны характеризуются низкими содержаниями этих компонентов и высокой концентрацией Mg (табл. 3, ан. 7–10; рис. 6). Интересно, что ранее подобная зональность наблюдалась нами у кристаллов гематита из фумарол Толбачика (Сандалов и др., 2019). Вероятно, она отражает изменение во времени концентраций редких элементов (Sn, Zr) в вулканическом газе. Устойчивые и достаточно значительные содержания Cu и Sn в фумарольном псевдобруките позволяют выделить медистую и оловянную разновидности этого минерала и говорить о том, что эти примеси типоморфны для псевдобрукита из фумарол окислительного типа с “рудной” специализацией.



←
Рис. 7. Соотношения главных компонентов и примесных халькофильных элементов – Cu и Sn (в атомах на формулу) в минералах группы псевдобрукита из объектов разных геолого-генетических типов; $M^{4+} = \text{Ti} + \text{Zr} + \text{Sn}$, $M^{2+} = \text{Fe} + \text{Mg}$.

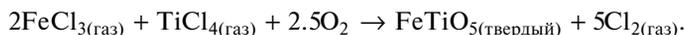
Fig. 7. Ratios of the main components and admixtures of chalcophile elements – Cu and Sn (in *a.p.f.u.*) in pseudobrookite-group minerals from objects of different geological-genetic types.

Кружки (приповерхностные образования): 1 – фумаролы Арсенатная и Ядовитая, Толбачик (наши данные), 2 – риолиты (Блэк Рэйндж, Нью-Мексико, США: Lufkin, 1976), 3 – андезиты (Саммит Рок, Орегон, США: наши данные), 4 – вулканы (ст. Лермонтовка, Сахалин; наши данные), 5 – андезиты (Лемоло Лэйк, Орегон, США: наши данные), 6 – палеофумарольные отложения в риолитах (Мэннэрс Сэйт, Томас Рэйндж, США: наши данные), 7 – то же (Томас Рэйндж, США), 8 – риолиты (Кьюбик Клэйм, Томас Рэйндж, США: наши данные), 9 – трахиандезиты (Арани-Хеги, Венгрия: наши данные), 10 – базальтовый шлак (Южный Израиль: наши данные), 11 – трахиандезиты (Урои, Румыния: наши данные), 12 – горелый террикон шахты № 45 (г. Копейск, Южный Урал: наши данные), 13 – палеофумаролы (Эммельберг, Айфель, Германия: наши данные), 14 – трахитовый поток (вулканический комплекс Вико, Лацио, Италия: Parodi et al., 1989), 15 – горелые угольные терриконы (г. Копейск: Чесноков и др., 1998), 16 – толеитовые базальты (магматическая провинция Кару, Южная Африка: Sawthorn, Biggar, 1993), 17 – базальты (магматическая провинция Кару: Knorring, Cox, 1961), 18 – базальты (Фарерские острова, Атлантический океан: Jensen, 1985). *Квадраты (относительно глубинные породы):* 19 – лампроиты (Минас Нуэстра Сеньора дель Кармен, Ла Селья, Хумилья, Мурсия, Испания: наши данные), 20 – лампроиты (Хумилья, Мурсия: наши данные), 21 – эписиениты (плутон Найн Майл, Висконсин, США: Buchholz et al., 2016), 22 – тингуайты (щелочной комплекс Катценбукель, Южная Германия: Stähle, Koch, 2003), 23 – сиениты (там же: Stähle, Koch, 2003), 24 – силлиманит-содержащий ксенолит из нижней коры (Центральная Мексика: Nayob, Essene, 1995), 25 – лампроиты (Лос Nietos, Альхорра, Испания: Кажева и др., 2021), 26 – лампроиты (Хумилья, Мурсия: Brigatti et al., 1993), 27 – лампроиты (Смоки Бьютт, Монтана, США: Sharygin et al., 1998), 28 – лампроиты (Смоки Бьютт, Монтана, США: Velde, 1975), 29 – габбро-норит-долериты (Балаклава, Крым: Спиридонов и др., 2019); 30 – пикриты (магматическая провинция Кару: Sawthorn, Biggar, 1993); 31 – лампроиты (Канкарик, Испания: Contitini et al., 1993), 32 – измененные гардбургитовые ксенолиты (архипелаг Кергелен, Индийский океан: Gregoire et al., 2000), 33 – кимберлиты (трубка Ягерсфонтейн, Южная Африка: Haggerty, 1983), 34 – включения в хромшпинелиде из ультраосновного ортокумулята (Южный Хоггар, Алжир: Lorand, Cottin, 1987), 35 – контактово-метаморфические наждаки (Ситиан Слоуиг, Аргайлшир, Шотландия: Smith, 1965). *Треугольники (лунные породы):* 36 – микробрекчия (Anderson et al., 1970), 37 – лунный метеорит Northwest Africa 8182 (Zhang et al., 2020), 38 – лунный метеорит Dhofar 280 (Nazarov et al., 2012), 39 – лунные анортозиты и троктолиты (Луна-20: Brett et al., 1973), 40 – лунные породы (Cameron, 1970), 41 – лунные высокотитанистые базальты (Stanin, Taylor, 1980), 42 – реголитовая брекчия (Haggerty, 1973). *Перевернутые треугольники (импактные образования):* 43 – импактные стекла (кратер Рис, Бавария, Германия: ElGoresy, Chao, 1976), 44 – техногенные импактные стекла (Семипалатинский ядерный полигон, Казахстан: Vlasova et al., 2022).

Скандий является еще одним примесным компонентом, установленным только в фумарольном псевдобруките, причем из разных объектов (Frondele, 1970; наши данные: табл. 4, ан. 3, 11). В толбачинском псевдобруките содержание Sc_2O_3 достигает 0.3 мас. % = 0.01 а.ф.; формула такого псевдобрукита: $(\text{Mg}_{0.184}\text{Fe}_{0.209}^{2+}\text{Fe}_{0.999}^{3+}\text{Al}_{0.196}\text{Sc}_{0.009}\text{Cr}_{0.009}\text{Ti}_{1.387}\text{Zr}_{0.007})_{\Sigma 3}\text{O}_5$.

Морфология и размер кристаллов псевдобрукита могут указывать на конкретные физико-химические условия образования данного минерала. Так, в работе (Gennari et al., 1998) приведены результаты синтеза фазы $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$ со структурой псевдобрукита в атмосфере хлора, аргона или воздуха при температуре 850 и 950 °С и времени нагрева 1, 4 и 24 ч. При этом в некоторых опытах реагенты (TiO_2 и Fe_2O_3) закладывались в виде смеси (№ 1), а в других – по отдельности (№ 2). Разнообразные по морфологии кристаллы псевдобрукита (игольчатые, таблитчатые, длиннопризматические) образовались только в атмосфере хлора, причем их размер зависел от времени нагрева и температуры только в системе № 2. Самые крупные (до 0.6 мм) и хорошо ограниченные длиннопризматические кристаллы псевдобрукита сформировались при 950 °С и нагреве в

течение 24 ч (№ 2), тогда как при 850 °С и времени нагрева 4 ч размер кристаллов варьировал от 0.008 до 0.02 мм. Наиболее вероятная реакция образования псевдобрукита в атмосфере хлора, по данным (Gennari et al., 1998):



В окислительных фумаролах Толбачика псевдобрукит скорее всего формировался в схожих температурных условиях: не ниже 500 °С (данные наших прямых измерений в фумароле Арсенатная), но ниже 900–950 °С – это измеренная температура самых горячих газов, выделявшихся из лавовых потоков Второго конуса СП БТТИ в процессе извержения; эти газы имели в своей основе разогретый водяной пар, и в них в значительном количестве присутствовал HCl (Меняйлов, 1980). Так как псевдобрукит установлен в ассоциации с фумарольными безводными арсенатами и часто является по отношению к ним более поздним минералом, то, согласно оценкам в работе (Pekov et al., 2018a), верхняя температурная граница образования псевдобрукита могла находиться около 700–750 °С.

В данном диапазоне температур при давлении, близком к атмосферному, имел место процесс газовой-метасоматического изменения базальта. Из вмещающей породы выщелачивались Mg, Al, Sc, Cr, Mn, Zr и Ti (переносимый, возможно, в виде TiOCl_2 и TiCl_4 ; Чураков и др., 2000), участвовавшие в фумарольном минералообразовании. Халькофильные компоненты (Cu и Sn) и V скорее всего привносились в систему горячим вулканическим газом, а источник Fe, вероятно, был смешанный.

Благодаря столь специфическим условиям фумарольного минералообразования толбачинский псевдобрукит находится в необычных, экзотических для него минеральных ассоциациях: с водорастворимыми щелочными сульфатами и хлоридами – арканитом, лангбейнитом, сильвином, галитом, с безводными арсенатами (йохиллитом, тилазитом, свабитом) и с сильно обогащенными медью оксидами группы шпинели – Cu-разновидностями шпинели и ганита и купрошпинелью.

Вариации состава главных компонентов в минералах группы псевдобрукита

Серии твердых растворов между синтетическими $\text{Fe}^{3+}\text{--Fe}^{2+}\text{--Mg--Ti-}$, Mg--Al--Ti- и $\text{Fe}^{2+}\text{--Ti}^{3+}\text{--Ti}^{4+}$ -оксидами со структурой псевдобрукита хорошо изучены, и подробная сводка приведена в работе (Bowles, 1988). У природных псевдобрукитов в системе $\text{Fe}^{2+}\text{--Fe}^{3+}\text{--Mg--Ti}$ наблюдается непрерывный ряд между $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$ и $\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_5$, тогда как анализ образцов, близких к крайним Mg- или Fe^{2+} членам системы, не отмечено (Bowles, 1988; Nayob, Essene, 1995).

Нами изоморфизм в группе псевдобрукита исследован на материале 203 опубликованных и оригинальных анализов, рассматриваемых как корректные согласно приведенным выше критериям. Эти анализы подразделены на 44 группы. 88 полученных нами анализов распределены по 12 группам, каждая из которых соответствует одному геологическому объекту. Остальные 32 группы отражают состав псевдобрукитов из литературных источников, и каждая группа соответствует одному или серии (см. Приложение) опубликованных составов псевдобрукитов из одного геологического объекта [исключения: на две группы разделены составы псевдобрукита из работы (Sthle, Koch, 2003), авторы которой выделяют псевдобрукит из тингуаитов и сиенитов, а также составы армолколита (Cawthorn, Biggar, 1993) из пикритов и базальтов; также разделены на две группы анализы псевдобрукитов из лампроитов Смоки Бьютт (США), представленные в работах (Velde, 1975) и (Sharygin et al., 1998)]. Помимо земных и лунных псевдобрукитов, в эту подборку также включены техногенные фазы из горелых угольных терриконов г. Копейска на Южном Урале (Чесноков и др., 1998; наши данные) и из стекол, образовавшихся в результате ядерных испытаний на Семипалатин-

ском полигоне в Казахстане (Vlasova et al., 2022). Все природные и техногенные псевдобрукиты в зависимости от генезиса были подразделены на 4 типа: (1) *глубинные*, из следующих типов пород: лампроиты, тингуаиты, пикриты, сиениты, эписиениты, габбро-норит-долериты, коровые и мантийные ксенолиты, кимберлиты, контактово-метаморфические наждаки; (2) *приповерхностные*, которые обнаружены в полостях в потоках базальтов, риолитов, андезитов, трахиандезитов, в отложениях современных вулканических фумарол и палеофумарол, а также техногенные фазы со структурой псевдобрукита из горелых угольных отвалов; (3) *лунные*, установленные в лунных породах (включая лунные метеориты); (4) *импактные*, из стекол, образовавшихся в результате ударного метаморфизма, в т.ч. техногенных, возникших при ядерных взрывах. “Привязка” анализов к геолого-генетическим типам и конкретным объектам дана в легенде к рис. 7.

Составы всех образцов нанесены на треугольные диаграммы в координатах $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5\text{--Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5\text{--MgTi}_2\text{O}_5$ (рис. 8); на центральной комбинированной диаграмме также показаны используемые нами формальные границы полей минеральных видов. Так, поле псевдобрукита ограничено отрезком, разделяющим диаграмму в соотношениях $2\text{Fe}^{3+} : 1\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} : 1\text{Mg}^{2+}$; граница ферропсевдобрукит–армолколит определена по простому соотношению $\text{Fe}_{50}^{2+}\text{Mg}_{50}$. Двойные диаграммы (рис. 7, 1–4) иллюстрируют соотношения видообразующих компонентов (в а.ф.) в псевдобрукитах из разных объектов. На треугольных диаграммах видно, что члены группы, образовавшиеся в приповерхностных условиях, в большинстве случаев попадают в поле, отвечающее минеральному виду псевдобрукиту с формулой конечного члена $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$ и характеризуются максимальным содержанием Fe_2O_3 – до 66.4 мас. % = 1.99 а.ф. Fe^{3+} (Lufkin et al., 1976), что связано с высокоокислительной обстановкой минералообразования. Лунные псевдобрукиты, наоборот, располагаются вдоль линии составов $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5\text{--MgTi}_2\text{O}_5$, концентрируясь в области приблизительно $\text{Fe}_{75}^{2+}\text{Mg}_{25}\text{--Fe}_{25}^{2+}\text{Mg}_{75}$, и характеризуются максимальным содержанием Ti – до 72.5 мас. % $\text{TiO}_2 = 1.96$ а.ф. Ti (Zhang et al., 2020); для данной группы характерно отсутствие Fe^{3+} по причине резко восстановительных условий формирования минералов. Все члены импактной группы лежат в поле ферропсевдурокита – в них отмечено максимальное содержание FeO – до 23.7 = 0.77 а.ф. Fe (ElGoresy, Chao, 1976) или 23.9 мас. % = 0.76 а.ф. Fe (Vlasova et al., 2022) при низкой концентрации MgO (1.3 мас. % = 0.08 а.ф. Mg и 1.9 мас. % = 0.11 а.ф. Mg соответственно). Псевдобрукиты из группы глубинных объектов достаточно равномерно распределяются между полями псевдобрукита, ферропсевдурокита и армолколита, что обусловлено большим разнообразием пород и, соответственно, широким диапазоном физико-химических условий (в первую очередь, в части окислительно-восстановительного режима) формирования минералов.

Состав примесей в минералах группы псевдобрукита

Состав примесей в псевдобрукитах довольно разнообразен. Так, примеси Cu, Mn, Sc, Cr, V, REE (Ce и Y), Sn, Zr, Hf, Nb, Ta в концентрации не менее 0.1 мас. % соответствующего оксида отмечены в псевдобрукитах из разных геолого-генетических групп. Также в количествах более 0.5 мас. % оксида отмечались примеси K, Na, Ca и Si, однако в настоящей статье мы не будем рассматривать примеси этих петрогенных компонентов (отметим ниже лишь Ca при обсуждении “Cr–Zr–Ca–армолколита”), поскольку их вхождение в структуру псевдобрукита кристаллохимически маловероятно, и скорее всего присутствие этих компонентов в анализах членов данной группы связано с механическими примесями других минералов.

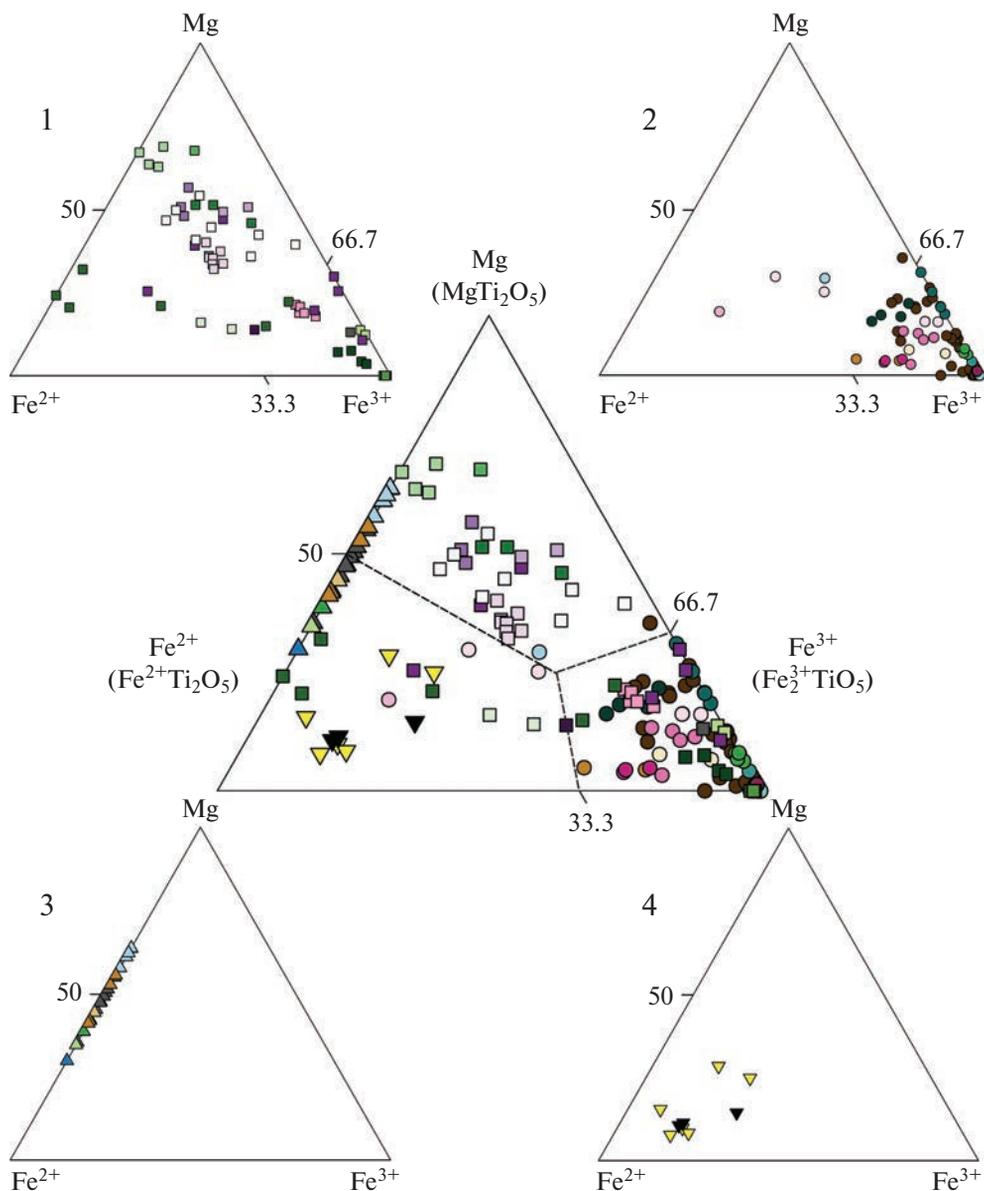


Рис. 8. Химический состав главных компонентов в минералах группы псевдобрукита из разных геолого-генетических типов: 1 – относительно глубокие породы (интрузивные, субвулканические и метаморфические породы разных типов), 2 – приповерхностные образования (вулканические породы, отложения фумарол, техногенные образования), 3 – лунные породы; 4 – импактные образования. В центре дана комбинированная диаграмма, где пунктирными линиями обозначены используемые в настоящей статье формальные границы полей минеральных видов: псевдобрукита, “ферропсевдобрукита” и армалколита. Условные обозначения см. рис. 7.

Fig. 8. Chemical composition of major components in pseudobrookite-group minerals from occurrences of different geological and genetic types: 1 – relatively deep rocks (intrusive, subvolcanic and metamorphic rocks of various types), 2 – near-surface formations (volcanic rocks, fumarole deposits, technogenic objects), 3 – lunar rocks; 4 – impact formations. In center – the combined diagram in which dotted lines indicate formal boundaries between fields of mineral species used in this article: pseudobrookite, “ferropseudobrookite”, and armalcolite. For legend see Fig. 7.

Медь в псевдобруките была впервые зафиксирована в образцах из базальтовых лавовых потоков на Фарерских островах (Jensen, 1982); более детальные исследования (Jensen, 1985) показали, что этот псевдобрукит образовался в результате реакции разложения ильменита. Он содержит от 1 до 3 мас. % CuO (0.03 и 0.09 а.ф. Cu соответственно). Также в нем обнаружены включения (от 1 до 10 мкм) гематита, содержащего более 5 мас. % CuO. Рентгенографического исследования этих образцов псевдобрукита не проводилось, и не совсем ясно, является ли медь изоморфной примесью в нем, или же при анализе псевдобрукита были захвачены включения медьсодержащего гематита. Других случаев присутствия в псевдобрукитах меди в сколь-либо значимом количестве не отмечено. Не удалось найти в литературе и сведений о синтетическом соединении CuTi_2O_5 со структурой псевдобрукита, что может быть связано с его термодинамической нестабильностью в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{TiO}_2$, где при высоких температурах (845–1045 °С) в атмосфере воздуха или O_2 стабильны лишь CuO и TiO_2 (Skapski, 1963).

Другой халькофильный элемент – олово – был ранее установлен в значительном количестве только в образцах псевдобрукита из пустот в риолитах Блэк Рэйндж: содержание SnO_2 в нем достигает 1.5 мас. % = 0.02 а.ф. Sn (Lufkin, 1976). Также в этих образцах псевдобрукита отмечено до 2.5 мас. % MnO_2 , что при нашем пересчете этого анализа соответствует 1.9 мас. % $\text{MnO}_2 = 0.05 \text{ Mn}^{4+}$ и 0.5 мас. % $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 0.02$ а.ф. Mn^{3+} . Нами зафиксировано 0.4 мас. % $\text{SnO}_2 = 0.01$ а.ф. Sn в псевдобруките из палеофумарольных отложений в риолитах хр. Томас Рэйндж (Юта, США).

Марганец не является редкой примесью в псевдобрукитах. Чаще всего этот элемент присутствует в двухвалентной форме: максимальное содержание MnO зафиксировано в ферропсевдобруките из импактных стекол кратера Рис (Бавария, Германия) – до 2.6 мас. % MnO = 0.09 а.ф. Mn^{2+} (ElGoresy, Chao, 1976). В псевдобруките из сиенитов щелочного массива Катценбукель (Германия) тоже отмечено высокое содержание MnO – до 1.3 мас. % = 0.04 а.ф. Mn^{2+} (Stähle, Koch, 2003). Нами установлено высокое содержание Mn^{3+} в образцах псевдобрукита из пустот в риолитах хр. Томас Рэйндж (табл. 4, ан. 1–3) – от 2.6 до 6.2 мас. % Mn_2O_3 (0.08 и 0.19 а.ф. Mn^{3+} соответственно). Присутствие трехвалентного марганца в этом псевдобруките хорошо согласуется с минеральным парагенезисом: здесь же обычен биксбиит $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

Примесь титанового компонента Al_2TiO_5 в том или ином количестве присутствует в большинстве образцов псевдобрукита, ферропсевдобрукита и армолколита как из лунных, так и из земных образцов. Максимальное содержание Al_2O_3 – до 7.9 мас. % = 0.34 а.ф. Al – зафиксировано в псевдобруките из имеющих контактово-метаморфическое происхождение специфических наждаков Ситиан Слоуиг (Аргайлшир, Шотландия), который находится в ассоциации с корундом, шпинелью, магнетитом, кордиеритом, муллитом, санидином (Smith, 1965). Такое высокое содержание Al в псевдобруките, несомненно, является следствием его нахождения в составе богатых глиноземом пород. Значительная концентрация алюминия (6.7–6.8 мас. % $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.30$ а.ф. Al) установлена нами в псевдобруките из горелого угольного террикона шахты № 45 в г. Копейске (табл. 2, ан. 4).

Примесь ванадия в псевдобрукитах встречается нечасто, но иногда значительна: до 4 мас. % V_2O_5 (отметим, что у псевдобрукита есть формульный аналог с другой структурой – моноклинный бердесинскиит $\text{V}_2^{3+}\text{TiO}_5$; Bernhardt et al., 1983). Максимальное содержание V зафиксировано в псевдобруките из санидинитового ксенолита в трахитовом потоке в пределах молодого вулканического комплекса Вико (Лацио, Италия), однако авторы этой находки (Parodi et al., 1989) почему-то посчитали ванадий в этом минерале пятивалентным и привели цифры до 4.4 мас. % V_2O_5 ; при нашем пересчете

этому значению соответствует 3.6 мас. % $V_2O_3 = 0.11$ а.ф. V^{3+} . В этом же псевдобруките указан Hf в количестве до 0.5 мас. % $HfO_2 = 0.01$ а.ф. Hf, однако стоит отметить, что цирконий при этом отсутствует. Близкое содержание ванадия (до 3.2 мас. % $V_2O_3 = 0.10$ а.ф. V^{3+}) установлено в ферропсевдобруките из силлиманитсодержащих парагенетических ксенолитов из вулканического шлакового конуса в провинции Эль Торо, Центральная Мексика (Hayob, Essene, 1995). Содержание V_2O_3 на уровне 1–2 мас. % (до 0.05 а.ф. V^{3+}) наблюдается в армолколите из габбро-норит-долеритов Крыма (Спиридонов и др., 2019).

Редкоземельные элементы, в первую очередь, Ce и Y характерны для лунных псевдобрукитов. Так, максимальное содержание Y отмечено в ферропсевдобруките из реголитовой брекчии (Haggerty, 1973) – до 0.5 мас. % $Y_2O_3 = 0.01$ а.ф. Y, а концентрация Ce_2O_3 достигает 0.1 мас. % = 0.001 а.ф. Ce^{3+} в лунных анортозитах (Brett et al., 1973); однако максимальное содержание Ce_2O_3 (0.2 мас. % = 0.002 а.ф. Ce^{3+}) установлено в армолколите из измененных гарцбургитовых ксенолитов архипелага Кергелен в Индийском океане (Gregoire et al., 2000).

Специфический аносовитовый компонент $Ti_2^{3+}TiO_5$ в качестве примеси характерен в большинстве случаев для ферропсевдобрукита-армолколита из лунных пород (Anderson et al., 1970; Haggerty, 1973; Stanin, Taylor, 1980; Zhang et al., 2020), а на Земле фиксируется в псевдобруките из ксенолитов нижней коры (Hayob, Essene, 1995). При нашем методе пересчета максимальное содержание Ti_2O_3 оказывается в лунном армолколите (Anderson et al., 1970) – до 8.7 мас. % = 0.26 а.ф. Ti^{3+} . Содержание аносовитового компонента в нижнекоровых ксенолитах невелико – до 0.7 мас. % $Ti_2O_3 = 0.02$ а.ф. Ti^{3+} (Hayob, Essene, 1995).

Изредка в псевдобруките встречается примесь скандия. Первая находка Sc-содержащего псевдобрукита сделана К. Фронделом (1970) в пневматолитовых ассоциациях (по нашему мнению, это отложения палеофумарол) в риолитах хр. Томас Рэйндж: в нем отмечено 0.73 мас. % Sc_2O_3 , однако полный химический анализ этого псевдобрукита не был опубликован. Годом позже вышла в свет работа И. Ито, в которой охарактеризована синтезированная ее автором полная серия твердых растворов $Fe_2^{3+}TiO_5-Sc_2TiO_5$ со структурой псевдобрукита (Ito, 1971). В наших образцах из риолитов хр. Томас Рэйндж (табл. 4, ан. 1, 3) установлено до 0.2 мас. % $Sc_2O_3 = 0.01$ а.ф. Sc; аналогичное содержание Sc зафиксировано нами для псевдобрукита из палеофумарол Айфеля в Германии (табл. 4, ан. 11).

Нетривиальным является вопрос об изоморфной емкости псевдобрукитов в отношении Cr, Zr и Ca. Согласно литературным данным, по отдельности Cr и Zr зафиксированы в псевдобруките в следующих количествах: до 3.0 мас. % Cr_2O_3 и до 4.0 мас. % ZrO_2 , а вхождение в структуру армолколита такого крупного катиона как Ca ограничивается 1 мас. % CaO (Zhang et al., 2020). Согласно другим данным (Friel et al., 1977), кальций вообще не может входить в структуру армолколита или псевдобрукита. В литературе неоднократно упоминался т.н. “Cr-Zr-Ca-армолколит” (например, Steele, Smith, 1972; Contini et al., 1993; Gregoire et al., 2000; полную сводку см. у Zhang et al., 2020), содержащий каждый из обсуждаемых элементов в количестве более 1 мас. %. А. Чжан с соавторами недавно показали, что образцы такого “армолколита” на самом деле являются лаврингитом, минералом с упрощенной формулой $(Ca,Ce,La)(Zr,Fe)(Mg,Fe)_2(Ti,Fe,Cr,Al)_{18}O_{38}$ из группы кричтонита (Zhang et al., 2020).

Максимальное содержание хрома установлено в армолколите из пикритов магматической провинции Кару, Южная Африка (до 3.2 мас. % $Cr_2O_3 = 0.09$ а.ф. Cr: Sawthorn, Biggar, 1993) и ксенолитов архипелага Кергелен (до 3.0 мас. % $Cr_2O_3 = 0.08$ а.ф.

Cr: Gregoire et al., 2000). Высокое содержание Cr (1–3 мас. % Cr_2O_3 = до 0.07 а.ф. Cr) характерно для членов ряда ферропсевдобрукит-армолколит из многих лунных пород (Anderson et al., 1970; Brett et al., 1973; Haggerty et al., 1973; Stanin, Taylor, 1980; Zhang et al., 2020) и некоторых лампроитов (Velde, 1975; Brigatti et al., 1993; Sharygin et al., 1998) и кимберлитов (Haggerty, 1983). Максимальное содержание циркония отмечено в ферропсевдобруките из лунной реголитовой брекчии (Haggerty, 1973) – до 3.9 мас. % ZrO_2 = 0.07 а.ф. Zr. Меньшее, но все равно достаточно высокое содержание этого элемента (1.7 мас. % ZrO_2 = 0.03 а.ф. Zr) зафиксировано в псевдобруките из лампроитов Испании (Brigatti et al., 1993), а 1.1 мас. % ZrO_2 = 0.02 а.ф. Zr установлено нами в псевдобруките из трахиандезитов Урой в Румынии (табл. 4, ан. 10), то есть из места первой находки (type locality) этого минерала.

Также в минералах группы псевдобрукита отмечены примеси Nb и, существенно реже, Ta. Так, в сиенитах Катценбукеля (Stähle, Koch, 2003) обнаружен Nb-содержащий псевдобрукит – до 8.6 мас. % Nb_2O_5 = 0.15 а.ф. Nb^{5+} , где ниобий входит по гетеровалентной схеме $\text{Nb}^{5+} + (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{3+}$. Достаточно высокое содержание ниобия (до 2.6 мас. % = 0.05 а.ф. Nb: табл. 4, ан. 2) установлено нами в псевдобруките из риолитов Томас Рэйндж. До 0.7 мас. % Nb_2O_5 = 0.01 а.ф. Nb отмечено в ферропсевдобруките из лунных пород (Haggerty, 1973). Содержание тантала в псевдобруките невелико – до 0.1 мас. % Ta_2O_5 = 0.001 а.ф. Ta. Эта примесь отмечена в минерале из эписиенитов гранитного плутона Найн Майл, Висконсин, США (Buchholz et al., 2016), а также в образцах армолколита из измененных гарцбургитовых ксенолитов архипелага Кергелен (Gregoire et al., 2000) и кимберлитов трубки Ягерсфонтейн в ЮАР (Haggerty, 1983).

Таким образом, в минералах группы псевдобрукита реализуются, с разными пределами замещений, как простые изовалентные схемы изоморфизма $M_2^{2+} \rightarrow M_1^{2+}$, $M_2^{3+} \rightarrow M_1^{3+}$ и $M^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, так и гетеровалентные схемы: $M^{4+} + M^{2+} \rightarrow 2M_1^{3+}$, $(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + M^{2+} \rightarrow M^{4+} + M^{3+}$, где $M^{2+} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cu}$; $M^{3+} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Sc}, \text{REE}$; $M^{4+} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В настоящей работе впервые охарактеризован псевдобрукит из отложений активных высокотемпературных фумарол окислительного типа, порожденных вулканом Толбачик на Камчатке. В фумароле Арсенатная псевдобрукит находится в значительном количестве и является самым распространенным собственным минералом Ti. Также исследованы особенности состава примесей и характер изоморфизма в минералах группы псевдобрукита (система $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5\text{--Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5\text{--MgTi}_2\text{O}_5$) в целом – на материале 203 новых и ранее опубликованных корректных анализов образцов из 44 объектов. Для изучения типохимизма минералов этой группы выделены 4 крупных геолого-генетических типа, где они формируются: относительно глубинные породы, приповерхностные образования, лунные породы и импактные образования. Установлены специфические особенности типохимизма фумарольного псевдобрукита, относящегося к приповерхностному генетическому типу.

Псевдобрукит из фумарол Толбачика представлен кристаллами размером до 0.3 мм, обладающими богатой и разнообразной морфологией. Он находится в необычной для членов этой группы минеральной ассоциации, в т.ч. с водорастворимыми щелочными сульфатами и хлоридами, с арсенатами, с Cu-содержащими шпинелидами, и характеризуется специфическим составом примесных компонентов. В фумарольном псевдобруките частично реализуется система твердых растворов псевдобрукит-тиалит-

ферропсевдобрукит. Ряд псевдобрукит-армолколит здесь протягивается от не содержащего Mg псевдобрукита до пограничного с псевдобрукитом армолколита [образец с формулой $(\text{Mg}_{0.498}\text{Fe}_{0.038}^{2+}\text{Fe}_{0.874}^{3+}\text{Al}_{0.054}\text{Ti}_{1.517}\text{Sn}_{0.013}\text{Zr}_{0.006})_{\Sigma 3}\text{O}_5$]. Во всех толбачинских образцах установлена примесь Al, достигающая 7.1 мас. % $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.33$ а.ф. Al: такое содержание титанового компонента не отмечалось для псевдобрукитов из других постмагматических образований. Встречаются зональные кристаллы псевдобрукита, в которых ядро и кайма обогащены высокозарядными примесными элементами (Sn и Zr), а промежуточная зона богата Mg при низких концентрациях Zr и Sn. Для толбачинского фумарольного псевдобрукита оказались характерны примеси меди (до 1.8 мас. % $\text{CuO} = 0.053$ а.ф. Cu) и олова (до 1.8 мас. % $\text{SnO}_2 = 0.028$ а.ф. Sn), в то время как сколь-либо значительные содержания этих элементов для минералов этой группы из объектов других генетических типов необычны. Такая концентрация олова в псевдобруките является самой высокой из зафиксированных. Медь и олово нередко совместно входят в толбачинский псевдобрукит согласно ранее не известной для этого минерала изоморфной схеме $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Также в толбачинском псевдобруките зафиксирована примесь Sc (до 0.3 мас. % $\text{Sc}_2\text{O}_3 = 0.01$ а.ф. Sc), ранее отмечавшаяся для этого минерала из отложений палеофумарол, связанных с молодыми риолитами Юты (США).

Статистика составов минералов группы псевдобрукита из разных объектов показывает, что присутствие примесей Cu и Sn является главной индивидуальной типоморфной особенностью псевдобрукита из вулканических фумарол окислительного типа с “рудной” специализацией. Нами выделены медистая и оловянная разновидности псевдобрукита. Присутствие значительной примеси Al и, пусть и небольшой, примеси Sc тоже можно отнести к особенностям типохимизма фумарольных минералов группы псевдобрукита, образовавшихся при высоких температурах и низком (атмосферном) давлении при участии газового транспорта вещества.

Главной схемой изоморфных замещений в толбачинском псевдобруките является изовалентная, по которой Al и другие примесные трехвалентные катионы замещают Fe^{3+} : $(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{V})^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Олово, а также Zr, входят в структуру псевдобрукита по двум схемам $(\text{Sn}, \text{Zr})^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ и $(\text{Sn}, \text{Zr})^{4+} + (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn})^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Наиболее типичная для минералов группы псевдобрукита в целом изоморфная схема $\text{Ti}^{4+} + (\text{Mg}, \text{Fe})^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ широко проявлена и здесь.

Минералы группы псевдобрукита, относящиеся к приповерхностным образованиям, кристаллизуются в основном в поле псевдобрукита: в таком псевдобруките отмечено максимальное содержание Fe^{3+} . Лунные породы содержат только промежуточные по величине $\text{Fe}^{2+} : \text{Mg}$ отношения минералы ряда ферропсевдобрукит–армолколит (их составы лежат в области приблизительно $\text{Mg}_{0.25-0.75}\text{Fe}_{0.75-0.25}\text{Ti}_2\text{O}_5$), в которых фиксируется максимальное содержание Ti^{4+} и по причине сильно восстановительных условий минералообразования отсутствует Fe^{3+} . В импактных образованиях минералы группы псевдобрукита представлены лишь ферропсевдобрукитом, в котором отмечено максимальное содержание Fe^{2+} при низкой концентрации Mg. Составы псевдобрукитов из глубинных пород достаточно равномерно распределены между псевдобрукитом, армолколитом и ферропсевдобрукитом.

Псевдобрукит в отложениях толбачинских фумарол, вероятнее всего, кристаллизовался в температурном интервале 500–750 °C (что хорошо согласуется с данными экспериментов), при участии процессов газовой метасоматического изменения вмещающего фумарольные камеры базальта, который послужил источником в первую очередь компонентов, обладающих низкой летучестью в вулканическом газе – Ti, Al и Mg, а также, вероятно, Sc, Cr, Zr; вулканический газ определенно привнес в эту минерало-

образующую систему халькофильные элементы (Cu, Sn) и V, а для Fe и Mn источник был, предположительно, смешанный.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050. Авторы благодарны А.О. Карпову за помощь в отборе образцов для исследования из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 (ред. С.А. Федотов). М.: Наука, **1984**. С. 637.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-экзгаляционной минерализации // Вулканология и сейсмология. **2016**. № 2. С. 3–17.

Евдокимов А.Н., Багдасаров Э.А. Ассоциация и последовательность образования окислов хрома, титана и железа в кимберлитах и пикритовых порфиридах Куонамского района (Якутия) // ЗВМО. **1981**. № 2. С. 204–212.

Кажева О.Н., Зубкова Н.В., Шефер К., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Бритвин С.Н., Пушаровский Д.Ю. Группы псевдобрукита: кристаллохимические особенности железистого аналога армоколита // Доклады РАН. Науки о Земле. **2021**. Т. 497. № 2. С. 145–150.

Меняйлов И.А., Никитина А.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности экзгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, **1980**. С. 235.

Мец О.Ф., Полежаева Л.И., Богданова А.Н. Армоколлит из микроклино–плагиоклазовых пегматитов на Кольском полуострове // ЗВМО. **1985**. № 4. С. 444–454.

Осипенко А.Б., Сидоров Е.Г. Пирофанит, манганоильменит и Mn–армоколлит из гипербазитовых массивов Камчатки // ЗВМО. **1999**. № 6. С. 68–73.

Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Шипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. **2020**. № 5–6. С. 826–843.

Розова Е.В., Францесон Е.В., Ботова М.М., Пантелеев В.В., Филиппова Л.П. Самородное железо и сложные окислы железа, титана и марганца в кимберлитах // ДАН СССР. **1984**. Т. 278. № 2. С. 456–461.

Русаков А.А., Жданов Г.С. Кристаллическая структура и химическая формула окисла титана Ti_3O_5 (аносовита) // ДАН СССР. **1951**. Т. 77. № 3. С. 411–414.

Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Япаскурт В.О., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г. Касситерит из фумарольных экзгаляций вулкана Толбачик (Камчатка): химический состав и морфогенетические особенности // Новые данные о минералах. **2019**. Т. 53. № 3. С. 60–70.

Сандалов Ф.Д., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Япаскурт В.О., Агаханов А.А., Сидоров Е.Г., Бритвин С.Н. Богатый халькофильными элементами (Sb, Sn, Te) рутил и высокотитанистые разновидности трипугита и касситерита из вознонов активных фумарол вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) // ЗВМО. **2020**. № 2. С. 22–41.

Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К., Нишанбаев Т.П. Кристаллическая структура армоколита // Вестник Московского университета. **1991**. Сер. 4. Геология. № 3. С. 82–86.

Спиридонов Э.М., Семиколенных Е.С., Лысенко В.И., Филимонов С.В., Коротаева Н.Н., Кривицкая Н.Н. Армоколлитсодержащие островодужные плагиолецциты и оливиновые габбро–норит–долериты района Балаклавы, Крым // Вестник Московского университета. **2019**. Сер. 4, геология. № 3. С. 51–60.

Цымбал С.Н., Татаринцев В.И., Легкова Г.В., Егорова Л.Н. Армоколлит – первая находка в СССР // Минер. журн. **1980**. Т. 2. № 5. С. 28–36.

Цымбал С.Н., Татаринцев В.И., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. Армоколлит и ассоциирующие с ним рудные минералы из трахибазальтов Припятского вала // Минер. журн. **1982**. Т. 4. № 5. С. 87–94.

Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф., Вилсов В.А., Крецер Ю.Л., Макагонов Е.П., Нишанбаев Т.П., Рочев А.В. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение одиннадцатое) // Уральский минералогический сборник. **1998**. № 8. С. 3–17.

Чураков С.В., Ткаченко С.И., Коржинский М.А., Бочарников Р.Е., Шмулович К.И. Термодинамическое моделирование эволюции состава высокотемпературных фумарольных газов на вулкане Кудрявый, Итуруп, Курилы // Геохимия. **2000**. № 5. С. 485–501.

**Pseudobrookite from Active Fumaroles of the Tolbachik Volcanic Massif (Kamchatka).
Chemistry of Pseudobrookite-Group Minerals and Its Indicator Role**

F. D. Sandalov^{a,*}, I. V. Pekov^a, N. N. Koshlyakova^a, D. A. Ksenofontov^a, and P. S. Zhegunov^b

^a*Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia*

^b*Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch RAS, Petropavlovsk-Kamchatski, Russia*

*e-mail: fyodor.sandalov@yandex.ru

For the first time there is characterized pseudobrookite from deposits of active volcanic fumaroles Arsenatnaya and Yadovitaya of the Tolbachik volcanic massif (Kamchatka). Chemical composition of pseudobrookite-group minerals and isomorphism in these oxides of different origin were studied on the base of 203 analyses (literature data and original analyses of 40 samples) from 44 localities. It is shown that at the near-surface levels pseudobrookite crystallized mainly with composition chemically close to the end-member $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$. It is known that lunar rocks contain only minerals of the “ferropseudobrookite” $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ – armalcolite MgTi_2O_5 series characterized by an intermediate value of the $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}$ -ratio, the highest Ti content and the absence of Fe^{3+} . Impact minerals and there technogenic analogues are chemically close to $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$. Pseudobrookite from Tolbachik fumaroles is characterized by the high Al content (up to 7.1 wt % Al_2O_3), a stable level of Cu (up to 1.8 wt % CuO) and Sn (up to 1.8 wt % SnO_2) admixtures, and, sporadically by the small admixture of Sc (up to 0.3 wt % Sc_2O_3). Cu and Sn admixtures are indicative features of the pseudobrookite of this genetic type. These elements usually are incorporated into pseudobrookite together, according to the isomorphic scheme $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$, which is revealed for the first time for minerals of this group. Pseudobrookite of Tolbachik fumaroles was formed participating the process of gas–metasomatic alteration of basalt at temperature 500–750 °C. Presumably, Cu and Sn were brought by volcanic gas, while basalt was a source of Ti, Al and Sc; for Fe a source could be mixed.

Keywords: pseudobrookite, armalcolite, cation isomorphism, mineral indicators, fumarole, Tolbachik volcano

REFERENCES

- Agrell S.O., Long J.V.P. The application of the scanning X–ray microanalyser to mineralogy. In: *X–ray Microsc. Microanal.* **1960**. P. 391.
- Anderson A.T., Bunch T.E., Cameron E.N., Haggerty S.E., Boyd F.R., Finger L.W., James O.B., Keil K., Prinz M., Ramdohr P., El Goresy A. Armalcolite, a new mineral from the Apollo 11 samples. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1970**. Vol. 34. P. 55–63.
- Bernhardt H.–J., Schmetzer K., Medenbach O. Berdesinskiite, V_2TiO_5 , a new mineral from Kenya and additional data for schreyerite, $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte.* **1983**. H. 3. P. 110–118.
- Bowles J.F. Definition and range of composition of naturally occurring minerals with the pseudobrookite structure. *Amer. Miner.* **1988**. Vol. 73. P. 1377–1383.
- Brett R., Gooley R.C., Dowty E., Prinz M., Keil K. Oxide minerals in lithic fragments from Luna 20 fines. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1973**. Vol. 37. N 4. P. 761–773.
- Brigatti M.F., Contini S., Capredi S., Poppi L. Crystal chemistry and cation ordering in pseudobrookite and armalcolite from Spanish lamproites. *Eur. J. Miner.* **1993**. Vol. 5. P. 73–84.
- Buchholz T.W., Falster A.U., Simmons W.B. Pseudobrookite from the Nine Mile Pluton, Marathon County, Wisconsin: an Occurrence from a Plutonic Environment. *Canad. Miner.* **2016**. Vol. 54. N 4. P. 935–944.
- Cameron E.N. Opaque minerals in lunar samples. *Science.* **1970**. Vol. 167. N 3918. P. 623–625.
- Cawthorn R.G., Biggar G.M. Crystallization of titaniferous chromite, magnesian ilmenite and armalcolite in tholeiitic suites in the Karoo Igneous Province. *Contrib. Miner. Petrol.* **1993**. Vol. 114. N 2. P. 221–235.
- Černý P., Chapman R., Simmons W.B., Chackowsky L.E. Niobian rutile from the McGuire granitic pegmatite, Park County, Colorado: Solid solution, exsolution, and oxidation. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 84. N 5–6. P. 754–763.

Chesnokov B.V., Bushmakin A.Ph., Vilisov V.A., Kretser Yu.L., Makagonov E.P., Nishanbaev T.P., Rochev A.V. New minerals from burnt dumps of Chelyabinsk coal basin (message eleventh). *Ural Miner. Miscellany*. **1998**. N 8. P. 3–17 (in Russian).

Churakov S.V., Tkachenko S.I., Korzhinsky M.A., Bocharnikov R.E., Shmulovich K.I. Evolution of composition of high-temperature fumarolic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands: the thermodynamic modeling. *Geochem. Int.* **2000**. Vol. 38. P. 436–451.

Contini S., Venturelli G., Toscani L. Cr-Zr-armalcolite-bearing lamproites of Cancarix, SE Spain. *Miner. Mag.* **1993**. Vol. 57. P. 203–216.

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.

Evdokimov A.N., Bagdasarov E.A. Association and sequence of formation of chromium, titanium and iron oxides in kimberlites and picrite porphyrites of Kuonamskii region (Yakutia). *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1981**. N 2. P. 204–212 (in Russian).

Friel J.J., Harker R.I., Ulmer G.C. Armalcolite stability as a function of pressure and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1977**. Vol. 41. P. 403–410.

Frondel C. Scandium-rich minerals from rhyolite in the Thomas range, Utah. *Am. Miner.* **1970**. Vol. 55. P. 1058–1060.

Fujimaki H., Matsu-Ura M., Aoki K., Sunagawa I. Ferropseudobrookite silica-mineral-albite-chondrule in the ALH-7701 5 chondrite (L3). *Memoirs of the NIPR Special Issue*. **1981**. Vol. 20. P. 119–123.

Gennari F.C., Andrade Gamboa J.J., Pasquevich D.M. Formation of pseudobrookite through gaseous chlorides and by solid-state reaction. *J. Mater. Sci.* **1998**. Vol. 33. N 6. P. 1563–1569.

Grégoire M., Lorand J.P., O'Reilly S.Y., Cottin J.Y. Armalcolite-bearing, Ti-rich metasomatic assemblages in harzburgitic xenoliths from the Kerguelen Islands: Implications for the oceanic mantle budget of high-field strength elements. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2000**. Vol. 64. P. 673–694.

Guéguin M., Cardarelli F. Chemistry and mineralogy of titania-rich slags. Part 1—Hemo-ilmenite, sulphate, and upgraded titania slags. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2007**. Vol. 28. N 1. P. 1–58.

Haggerty S.E. Armalcolite and genetically associated opaque minerals in the lunar samples. *Proc. 4th. Lunar Sci. Conf.* **1973**. P. 777–797.

Haggerty S.E. The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlites. *Phys. Chem. Earth.* **1975**. Vol. 9. P. 295–307.

Haggerty S.E. The mineral chemistry of new titanates from the Jagersfontein kimberlite, South Africa: implications for metasomatism in the upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1983**. Vol. 47. N 11. P. 1833–1854.

Haggerty S.E., Lindsley D.H. Stability of the pseudobrookite (Fe₂TiO₅) – ferropseudobrookite (FeTi₂O₅) series. *Carnegie Inst. Washington Year Book*. **1970**. Vol. 68. P. 247–249.

Hayob J.L., Essene E.J. Armalcolite in crustal paragneiss xenoliths, central Mexico. *Amer. Miner.* **1995**. Vol. 80. N 7–8. P. 810–822.

Ito J. Synthesis of scandium pseudobrookite, Sc₂TiO₅. *Amer. Miner.* **1971**. Vol. 56. P. 1105–1108.

Jensen A. Cupriferous pseudobrookite in a Tertiary basalt from the Faeroe Islands. *Bull. Geol. Soc. Denmark*. **1985**. Vol. 34. N 3–4. P. 87–95.

Jensen A. The distribution of Cu across three basaltic lava flows from the Faeroe Islands. *Bull. Geol. Soc. Denmark*. **1982**. Vol. 31. P. 1–10.

Kazheva O.N., Zubkova N.V., Schäfer C., Chukanov N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Y. The pseudobrookite group: crystal chemical features of the armalcolite Fe²⁺ analogue. *Doklady Earth Sci.* **2021**. Vol. 497. N 2. P. 305–309.

Kleck W.D. Cavity minerals at summit rock, Oregon. *Amer. Miner.* **1970**. Vol. 55. P. 1396–1404.

Koch A. XXII. Neue Minerale aus dem Andesit des Aranyer Berges in Siebenbürgen. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **1.1878**. P. 331–361.

Lindsley D.H. Experimental studies of oxide minerals. *Mineral. Soc. Am. Short Course Notes*. **1976**. V. 3. P. L61–L88.

Lindsley D.H., Kesson S.E., Hartzman M.J., Cushman M.K. The stability of armalcolite: Experimental studies in the system MgO–Fe–Ti–O. *Proc. 5th. Lunar Sci. Conf.* **1974**. Vol. 5. P. 521–534.

Litasov K.D., Bekker T.B., Kagi H. Reply to the discussion of “Enigmatic super-reduced phases in corundum from natural rocks: Possible contamination from artificial abrasive materials or metallurgical slags” by Litasov et al. (Lithos, Vol. 340–341, P.181–190) by W.L. Griffin, V. Toledo and S.Y. O’Reilly. *Lithos*. **2019**. P. 348–349.

Lorand J.P., Cottin J.Y. Ilménite et pseudobrookite (kennedyite) magnésiennes dans les cumulats ultrabasiqes de l’intrusion stratifiée occidentale de Laouni, Hoggar méridional (Algérie). *Bull. Minéral.* **1987**. Vol. 110. N 4. P. 373–378.

Lufkin J.L. Oxide minerals in miarolitic rhyolite, Black Range, New Mexico. *Amer. Miner.* **1976**. Vol. 61. N 5–6. P. 425–430.

Ma C., Bindi L., Cámara F., Toledo V. Griffinit, IMA 2021–110. CNMNC Newsletter 66. *Eur. J. Miner.* **2022a**. Vol. 34. P. 253–257.

Ma C., Griffin W.L., Bindi L., Cámara F., Toledo V. Sassite, IMA 2022–014. CNMNC Newsletter 68. *Miner. Mag.* **2022b**. Vol. 86. N 5 P. 854–859.

Meniyaylov I.A., Nikitina L.P., Shapar' V.N. Geochemical Features of Exhalations of the Great Tolbachik Fissure Eruption. Moscow: Nauka, **1980**. 235 p. (in Russian).

Mets O.F., Polezhayeva L.I., Bogdanova A.N. Armalcolite from microcline–plagioclase pegmatites of the Kola Peninsula. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1985**. N 4. P. 444–454 (in Russian, English translation: *Int. Geol. Rev.* 1985. Vol. 27. N 12. P. 1470–1480).

Nakajima T., Kurosawa M. Rare-element mineralogy of the Uzumine granitic pegmatite, Abukuma Mountains, northeastern Japan. *Canad. Miner.* **2006**. Vol. 44. N 1. P. 31–44.

Nazarov M.A., Demidova S.I., Anosova M.O., Kostitsyn Y.A., Ntaflos T., Brandstaetter F. Native silicon and iron silicides in the Dhofar 280 lunar meteorite. *Petrology*. **2012**. Vol. 20. N 6. P. 506–519.

Nickel E.H. Nomenclature for mineral solid solutions. *Amer. Miner.* **1992**. Vol. 77. P. 660–662.

Osipenko A.B., Sidorov E.G. Pyrophanite, manganoilmenite and Mn–armalcolite from ultramafic massifs of Kamchatka. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1999**. N 6. P. 68–73 (in Russian).

Parodi G.C., Della Ventura G., Lorand J.P. Mineralogy and petrology of an unusual osumilite + vanadium-rich pseudobrookite assemblage in an ejection from the Vico Volcanic Complex (Latium, Italy). *Amer. Miner.* **1989**. Vol. 74. N 11–12. P. 1278–1284.

Pedersen A.K. Armalcolite-bearing Fe-Ti oxide assemblages in graphite-equilibrated salic volcanic rocks with native iron from Disko, central West Greenland. *Contrib. Miner. Petrol.* **1981**. Vol. 77. N 4. P. 307–324.

Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Shchepalkina N.V., Sandalov F.D., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik volcano, a mineralogical and geochemical unique. *Russ. Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. N 5–6. P. 675–688.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchepalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. *Eur. J. Miner.* **2018a**. Vol. 30. P. 305–322.

Pekov I.V., Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Vigasina M.F., Polekhovskiy Y.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Turchkova A.G. Copper in natural oxide spinels: the new mineral thermaerogenite CuAl_2O_4 , cuprospinel and Cu-enriched varieties of other spinel-group members from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Minerals*. **2018b**. Vol. 8. N 11. P. 498.

Rozova E.V., Frantsesson E.V., Botova M.M., Pantelev V.V., Filippova L.P. Native iron and complex oxides Fe, Ti and Mn in kimberlites. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1984**. Vol. 278. N 2. P. 456–461 (in Russian).

Rusakov A.A., Zhdanov G.S. Crystal structure and chemical formula of titanium oxide Ti_3O_5 (anosovite). *Doklady USSR Acad. Sci.* **1951**. Vol. 77. P. 411–414 (in Russian).

Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Khanin D.A., Sidorov E.G. Cassiterite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka): chemical composition and morphogenetic features. *New Data on Minerals*. **2019**. Vol. 53. N 3. P. 60–70 (in Russian).

Sandalov F.D., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Sidorov E.G., Britvin S.N. Rutile enriched in chalcophile elements (Sb, Sn, Te), and Ti-rich varieties of tripluhyte and cassiterite from sublimates of active fumaroles at the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. N 2. P. 22–41. (in Russian, English translation: *Geology of Ore Deposits*. 2021. Vol. 63. N 7. P. 682–695).

Sharygin V.V., Panina L.I., Vladykin N.V. Silicate–melt inclusions in minerals of lamproites from Smoky Butte (Montana, USA). *Rus. Geol. Geophys.* **1998**. Vol. 39. N 1. P. 35–51.

Shchepalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part 1: Neso-, cyclo-, ino- and phyllosilicates. *Eur. J. Miner.* **2020**. Vol. 32. N 1. P. 101–119.

Skapski A.C. Part I: Some mixed oxide systems containing titanium. Part 2: An X-ray structural study of antimony tetroxide. Doctoral dissertation. University of London, **1963**. P. 184.

Smith D.G.W. The chemistry and mineralogy of some emery-like rocks from Sithean Sluagh, Strachur, Argyllshire. *Amer. Miner.* **1965**. Vol. 50. N 11–12. P. 1982–2022.

Sokolova E.V., Egorov-Tismenko Yu.K., Nishanbaev T.P. The crystal structure of armalcolite. *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 4. Geol.* **1991**. N 3. P. 82–86 (in Russian).

Spiridonov E.M., Semikolennykh E.S., Lysenko V.I., Filimonov S.V., Korotayeva N.N., Krivitskaya N.N. Armalcolite-bearing island arc plagioclherzolites and olivine gabbro-norite-dolerites of the Balaklava area (Crimea). *Moscow Univ. Geol. Bull.* **2019**. Vol. 74. N 4. P. 380–392.

Stähle V., Koch M. Primary and secondary pseudobrookite minerals in volcanic rocks from the Katzenbuckel Alkaline Complex, southwestern Germany. *Swiss Bull. Miner. Petrol.* **2003**. Vol. 83. N 2. P. 145–158.

Stanin F.T., Taylor L.A. Armalcolite: an oxygen fugacity indicator. *Proc. 11th. Lunar Planet. Sci. Conf.* **1980**. Vol. 1. P. 117–124.

Steele I.M., Smith J.V. Occurrence of diopside and Cr-Zr-armalcolite on the Moon. *Nat. Physic. Sci.* **1972**. Vol. 237. P. 105–106.

The Great Tolbachik Fissure Eruption (eds. S.A. Fedotov and Y.K. Markhinin). Cambridge University Press, New York, **1983**. P. 341.

Tsybal S.N., Tatarintsev V.I., Garanin V.K., Kudryatseva G.P. Armalcolite and constituent minerals of ores which are associated with trachybasalts of Pripet shock. *Miner. J.* **1982**. N 4. P. 28–36 (*in Russian*).

Tsybal S.N., Tatarintsev V.I., Legkova G.V., Egorova L.N. Armalcolite – the first find in the USSR. *Mineral. J.* **1980**. Vol. 2. N 5. P. 87–95 (*in Russian*).

Velde D. Armalcolite–Ti-phlogopite–diopside–analcite-bearing lamproites from Smoky Butte, Garfield County, Montana. *Amer. Miner.* **1975**. Vol. 60. P. 566–573.

Vergasova L.P., Filatov S.K. A study of volcanogenic exhalation mineralization. *J. Volcanol. Seismol.* **2016**. Vol. 10. P. 3–17.

Vlasova I.E., Yapaskurt V.O., Averin A.A., Melnik O.E., Zolotov D.A., Senin R.A., Poliakova T.R., Nevolin I.M., Kalmykov S.N., Shiryayev A.A. Nuclear melt glass from experimental field, Semipalatinsk test site. *Energies.* **2022**. Vol. 15. P. 9121.

Von Knorring O., Cox K.G. Kennedyite, a new mineral of the pseudobrookite series. *Miner. Mag.* **1961**. Vol. 32. N 252. P. 676–682.

Warr L. IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineral. Mag.* **2021**. Vol. 85. N 3. P. 291–320.

Zhang A.C., Pang R.L., Sakamoto N., Yurimoto H. The Cr–Zr–Ca armalcolite in lunar rocks is lovirite: Constraints from electron backscatter diffraction measurements. *Amer. Miner.* **2020**. Vol. 105. N 7. P. 1021–1029.