

**РАЗДЕЛ 4.  
ГЕОЛОГИЯ, ГИДРОГЕОЛОГИЯ, ИНЖЕНЕРНАЯ ГЕОЛОГИЯ**

**УДК 549.2/.8:548**

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ГЕНЕЗИС ТИТАН-  
ОБОГАЩЁННОГО МАГНЕТИТА ИЗМЕНЁННЫХ  
АНДЕЗИТОВ КАРАДАГА (КРЫМ)**

*Гусев А. И.<sup>1</sup>, Алексеенко А. А.<sup>2</sup>*

*<sup>1,2</sup>Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет имени  
В. М. Шукшина, Бийск, Российская Федерация  
E-mail: <sup>1</sup>anzerg@mail.ru*

Статья представляет собой оригинальное исследование по геохимическим особенностям титан-обогащённого магнетита изменённых андезитов палеовулкана Карадаг. Магнетит помимо титана имеет повышенные концентрации Al, Mg, Mn, Zn, Y и в отдельных пробах Cr. Он характеризуется большим разбросом концентраций оксида хрома от 0,1 до 1,8%. В процессе перекристаллизации магнетита происходило изменение его состава за счёт изменений редокс-обстановки. Генезис титан-обогащённого магнетита сложный, двухэтапный. На первом этапе титан-обогащённый магнетит сформировался в магматогенном процессе, а затем существенно изменён в ходе наложенных гидротермальных изменений андезитовых лав, что привело его состав ближе к переравновесному (перекристаллизованному). Участок наиболее значительного распространения магнетита в изменённых андезитах отнесён к рудопроявлению железа Карагач полигенного типа — магматогенно-гидротермальному.

**Ключевые слова:** Крым, палеовулкан, титан-обогащённый магнетит, химический состав, элементы-примеси, андезиты, пропилиты, магматогенный этап, гидротермальный этап, перекристаллизация, кислотность, основность, фугитивность кислотности.

**ВВЕДЕНИЕ**

Магнетит с эмпирической формулой  $FeFe_2O_4$  входит в группу шпинели, широко варьирует по составу и является распространённым акцессорным минералом в изверженных, осадочных и метаморфических породах. Он также является и главным рудным минералом в магматических и гидротермальных месторождениях [1, 2, 3]. Магнетит имеет такую же структуру, как и шпинель (сочетание тетраэдров и октаэдров, причём каждая вершина является общей для одного тетраэдра и трёх октаэдров) и обычно в неё входит большое число катионов (изоморфных примесей), таких как Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Ga [1, 3]. Изучение показало, что структуры и состав магнетита являются чувствительными к физико-химическим условиям, при которых формируется минерал [4, 5, 6, 7, 8]. Недавнее изучение магнетита в магматических и гидротермальных рудных месторождениях привело к созданию нескольких дискриминационных диаграмм по рассеянным элементам, которые значительно увеличили возможности реставрации происхождения и выявления отличий магнетита (изверженного относительно гидротермального) и различий среди типов месторождений по составу магнетита [1, 2, 3, 9, 10].

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ГЕНЕЗИС ТИТАН-ОБОГАЩЁННОГО МАГНЕТИТА ИЗМЕНЁННЫХ АНДЕЗИТОВ КАРАДАГА (КРЫМ)

Цель исследования — осветить геохимические особенности и генезис титан-обогащённого магнетита из изменённых лав андезитов древнего палеовулкана Карадаг.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование состава магнетита по главным элементам проведено на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (СО РАН, г. Новосибирска). Микроэлементы определены с помощью ионного микрозонда Cameca-IMS-4f (Лаборатория ИМГРЭ, г. Москва). Изотопный состав кислорода определён на масс-спектрометре Finnigan MAT 253 в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Петро-геохимические особенности породных типов палеовулкана Карадаг, имеющего байосский возраст, изучен детально [11, 12]. Пробы изменённых андезитов с магнетитом отобраны на самых верхних горизонтах вулканического разреза хребта Карагач (рис. 1).

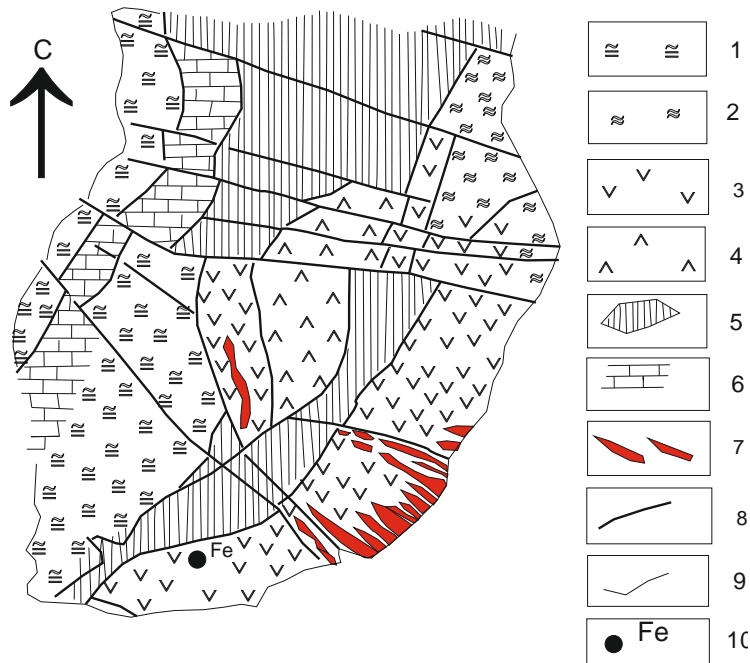


Рис. 1. Эскиз геологического строения палеовулкана Карадаг по [13].

1 — Раннеюрские флишевые образования; 2 — байосские глины; 3 — вулканогенные образования; 4 — игнимбриты; 5 — батские и келовейские глины; 6 — оксфордские известняки, конгломераты, песчаники; 7 — кислые дайки; 8 — разломы; 9 — геологические границы; 10 — проявление железа Карагач.

Андезиты сильно изменены вторичными процессами (альбитизация, хлоритизация, серицитизация, эпидотизация, карбонатизация) с обильными выделениями магнетита часто октаэдрического габитуса, сопровождающимися халцедоном, цеолитами, Магнетит образует вкрапленность с размерами зёрен от 0,1 до 1 мм, часто лимонизирован. По объёму вариации магнетита в породе колеблются от 10 до 35 %. Содержания железа варьируют от 12 до 30%. Спектральным анализом в рудах определены (%): Cu — 0,05-0,3, Zn -0,1-0,2. Повышенные концентрации также отмечены для Ag -10-35 г/т, Y -50-95 г/т. Химический состав 6 проб магнетита приведен в табл. 1.

Таблица 1.

Химический состав магнетита изменённых андезитов Карадага (оксиды в вес. %, элементы в г.т., изотопы кислорода в ‰)

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	0,33	0,9	0,5	0,22	0,5	0,6
TiO <sub>2</sub>	10,7	10,8	10,7	10,6	16,4	15,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,75	4,1	4,9	4,5	3,6	3,8
FeO <sub>t</sub> *	74,1	71,3	72,8	74,6	69,3	70,5
MnO	0,45	0,5	0,4	0,42	0,7	0,66
MgO	3,0	3,5	3,3	4,1	3,6	3,7
CaO	0,26	0,3	0,25	0,2	0,1	0,4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,15	0,2	0,1	0,12	0,13
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,2	1,8	0,3	0,26	0,3
Σ	92,8	91,75	94,85	95,04	94,58	95,19
Ni	35	45	42	44	52	51
Co	56	49	59	63	79	85
Zn	112	143	128	119	213	243
Y	154	147	155	163	265	298
δ, ‰	0,6	–	–	–	–	–

*Примечание.* FeO<sub>t</sub>\* — сумма Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO. Прочерки — определения не проводились.

Анализ таблицы показывает, что все пробы минерала характеризуются повышенными концентрациями титана, что позволяет отнести его к обогащённому титаном магнетиту. Известно, что кристаллизация магнетита из силикатного расплава обычно и приводит к высоким концентрациям Ti, Al, Mg и Mn в виде включений твёрдых растворов [14]. Обращают на себя внимание большой разброс концентраций оксида хрома — от 0,1 до 1,8 % и повышенные содержания цинка и иттрия. По концентрациям титана выделяется группа проб (№5 и №6 в таблице) с содержаниями этого элемента, превышающими 15%. В таком сильно обогащённом титаном магнетите отмечены и повышенные концентрации марганца, никеля, цинка, иттрия. Все эти элементы характеризуются весьма высокими значениями потенциала ионизации. Известно, что способность к ионизации определяет кислотно-основные свойства химических элементов. В то же время кислотность и основность среды

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ГЕНЕЗИС ТИТАН-ОБОГАЩЁННОГО МАГНЕТИТА ИЗМЕНЁННЫХ АНДЕЗИТОВ КАРАДАГА (КРЫМ)

минералообразования является важнейшей проблемой эндогенного рудообразования и петрологии магматизма. Условный потенциал ионизации магнетита по [15] составляет 190,6 ккал/моль. А условный потенциал ионизации магнетита с весьма высокими концентрациями титана и перечисленных элементов составляет 192,6 ккал/моль, (в сравнении с более низкими концентрациями Ti, Mn, Ni, Co, Zn, Y – условный потенциал ионизации — 191,3 ккал/моль), что указывает на более кислотные условия кристаллизации магнетита с весьма высокими содержаниями титана [15].

На диаграммах (рис. 2, а-д) фигуративные точки составов магнетита позволяют наметить сложную полигенную трактовку генезиса минерала.

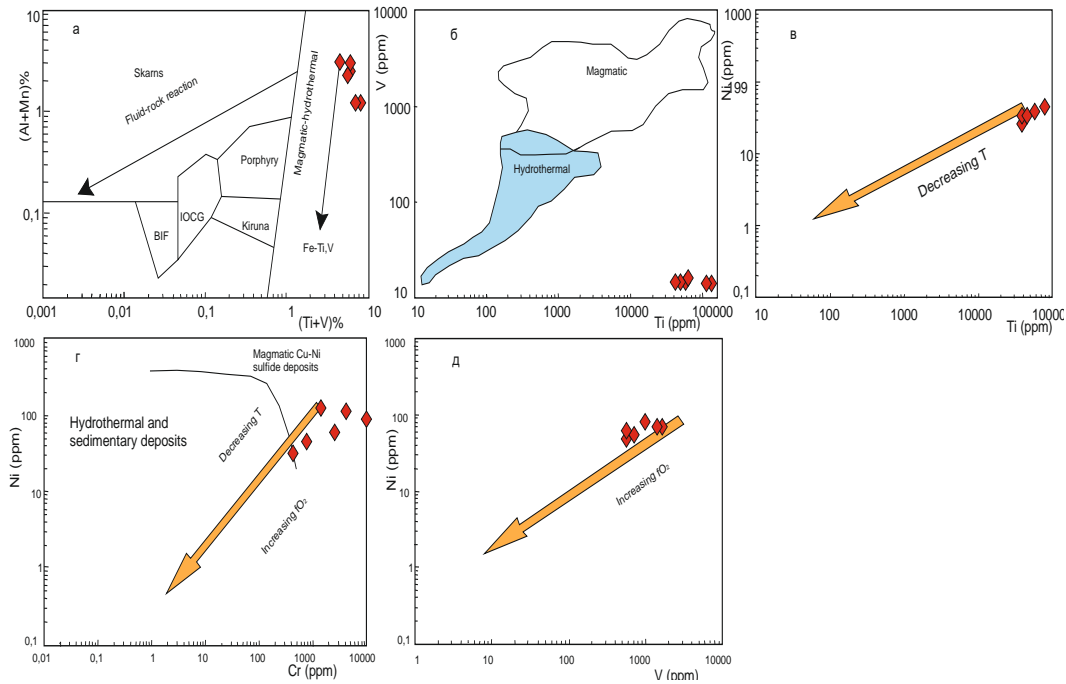


Рис. 2. Диаграммы составов магнетита из изменённых андезитов Карадага: а — диаграмма (Al+Mn, %) — (Ti+V, %) по [3]; б — диаграмма V – Ti (г/т) по [10]; диаграммы в — Ni – Ti (г/т); г — Ni-Cr (г/т); д — Ni – V, (г/т) по [16]. Skarns — скарны; Fluid-rock reaction — тренд флюид-породные взаимодействия; BIF — слоистая железная формация; IOCG — железно-окисно-медно-золоторудный класс месторождений; Porphyry — порфировые месторождения; Kiruna — месторождения типа Кируна Вара; Magmatic — магматический; hydrothermal — гидротермальный; Magmatic — магматический; Hydrothermal — гидротермальный; Decreasing T — тренд уменьшение температуры; Increasing  $fO_2$  — увеличение фугитивности кислорода; Hydrothermal and sedimentary deposits — гидротермальные и осадочные месторождения; Magmatic Cu-Ni sulfide deposits — магматические медно-никелевые сульфидные месторождения.

Если на диаграмме соотношений (Al+Mn) и (Ti+V) составы анализируемого магнетита локализуются в поле магматогенного и гидротермального происхождения (рис. 2, а), то в координатах ванадия и титана (рис. 2, б), он ближе к гидротермальному. Разброс фигуративных точек составов магнетита указывает на согласованность трендов уменьшения температур и параллельное увеличение фугитивностей кислорода (рис.2, в-д).

Широкий разброс фигуративных точек состава магнетита позволяет трактовать как сложный его генезис. Скорее всего, магнетит был сформирован в магматический этап при кристаллизации лав андезитов, а затем под воздействием гидротермальных растворов он был существенно изменён, так как на рис. 2, б все составы минерала ближе к гидротермальному типу. На это также указывают и особенности трендов разных температур и значений фугитивности кислорода, реставрируемых для процесса кристаллизации титан-обогащённого магнетита (рис. 2, в-д). По составу ассоциации гидротермальных минералов наложенные на лавы метасоматиты ближе к пропилитам.

Установлено, что при перекристаллизации магматогенного магнетита под воздействием гидротермальных растворов приводит увеличение концентраций Fe, а содержания V остаются почти постоянными [17]. При воздействии на магматогенный магнетит гидротермальных растворов может происходить внедрение в кристаллическую решётку минерала больших концентраций элементов, несущих такими растворами. Показательно на диаграмме соотношений V/Ti — Fe фигуративные точки титан-обогащённого магнетита попадают в область гидротермального магнетита и параллельны тренду перекристаллизации или переравновесия химических элементов (рис. 3).

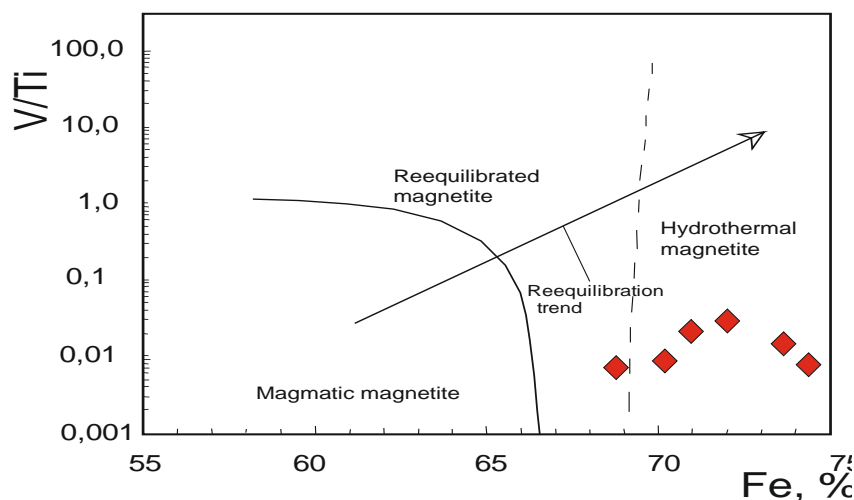


Рис. 3. Диаграмма V/Ti — Fe по [18, р. 260] для титан-обогащённого магнетита Карадага.

Magmatic magnetite – магматический магнетит, Reequilibrated magnetite — перекристаллизованный (переравновесный) магнетит, Hydrothermal magnetite — гидротермальный магнетит, Reequilibration trend — тренд переравновесия.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ГЕНЕЗИС ТИТАН-ОБОГАЩЁННОГО МАГНЕТИТА ИЗМЕНЁННЫХ АНДЕЗИТОВ КАРАДАГА (КРЫМ)

Таким образом, титан-обогащённый магнетит Карадага показывает различный спектр геохимических особенностей, среди которых можно выделить две группы: с высоким содержанием титана (ниже 15%) и весьма высоким (более 15%). В последнем наряду с титаном в повышенных содержаниях находятся элементы с высоким потенциалом ионизации (Mn, Ni, Co, Zn, Y), обладающих свойством повышенной кислотности. Условный потенциал ионизации выделенных групп магнетита: с высокой и весьма высокой концентрацией титана, составляют 191,3 и 192,6, соответственно. Первый характеризуется более основной характеристикой, а второй — более кислотной.

Другими физико-химическими параметрами титан-обогащённого магнетита является наличие трендов уменьшения температуры кристаллизации и одновременного увеличения фугитивности кислорода.

По составу изотопа кислорода  $\delta^{18}$  в магнетите отчётливо видна его двойственная природа и магматогенная и гидротермальная (рис. 4). По изотопии кислорода появление Карагач может быть отнесено к типу вулканогенных железорудных месторождений.

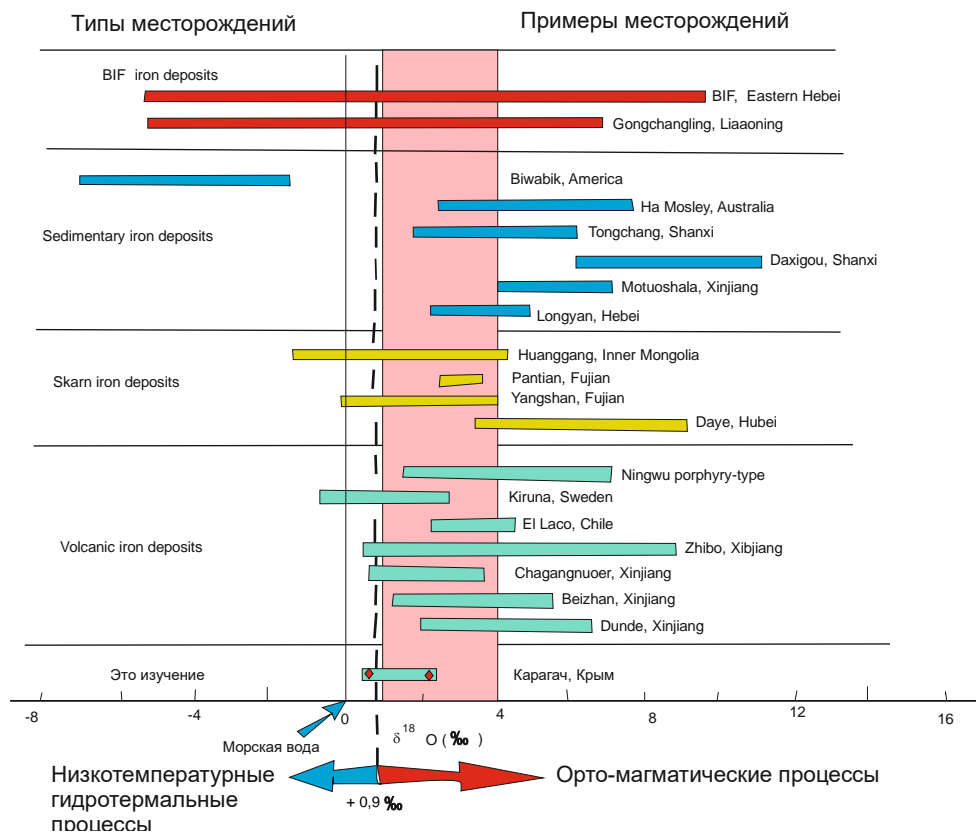


Рис. 4. Диаграмма содержаний  $\delta^{18}$  в магнетите по [19] для проявления Карагач.

Андезиты и изменённые андезиты Карадага весьма схожи с рудно-связанными вулканическими породами, варьирующими по составу от базитовых до кислых, но наиболее продуктивных на оруденение железа — средних, т.е. андезитоидных разностей [20]. Такие вулканические породы являются типично натровыми и имеют отношения Nb/Y ниже 0,7, подтверждая, что они являются субщелочными. Действительно, андезитовые лавы Карадага имеют вариации отношений Nb/Y ниже 0,7 (от 0,068 до 0,16) [11]. Довольно значительные содержания магнетита в изменённых андезитах достигают 35%. Это обстоятельство позволяет отнести описанный участок к рудопроявлению железа Карагач сложного магматогебно-гидротермального типа. В целом палеовулканический центр Карадаг, действительно перспективен на обнаружение промышленного оруденения железа, на что указывают интенсивные магнитные аномалии и в районе проявления Карагач, и на северо-восточном участке массива Карадаг — Магнитном. Следует указать, что проявление магнетита Карагач весьма схоже с промышленными месторождениями железа, связанными с лавами андезитов, которые имеются в Горном Алтае (Коргонское, Коксинское, Холзунское и другие месторождения) [21], в железорудном металлогеническом поясе Авулал (месторождение Жибо и другие), металлогеническом поясе Аквишан-Ямансу (месторождение Ямансу) в Китае [22, 23].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Титан-обогащённый магнетит в изменённых (пропилиитизированных) лавах андезитов палеовулкана Карадаг характеризуется повышенными концентрациями Ti, Al, Mg, Mn, Zn, Y и в отдельных пробах Cr. Выделены 2 группы магнетита: с повышенным содержанием титана и весьма повышенными концентрациями титана. Если первому свойственна более высокая основность, то второму — более кислотная характеристика. В целом титан-обогащённый магнетит имеет сложный генезис. Вначале магнетит формировался в процессе кристаллизации лав андезитов, а затем в процессе наложенных гидротермальных изменений был перекристаллизован и существенно изменён. Трансформация состава магнетита протекала в меняющихся условиях изменений фугитивностей кислорода и редокс-чувствительные элементы (Cr, Ti, Al, Fe) в его составе чутко реагировали в процессе перекристаллизации магматогебного магнетита в гидротермальный. По изотопу кислорода  $\delta^{18}$  (от +0,6 до +1,2) магнетит проявления Карагач имеет двойственную природу — магматогебно-гидротермальную. В конечном итоге титан-обогащённый магнетит несёт в себе больше признаков перекристаллизации и переравновесия под воздействием гидротермального изменения. Район интенсивной вкрапленности магнетита в изменённых андезитах следует отнести к рудопроявлению железа Карагач комбинированного магматогебно-гидротермального типа в вулканогенных породах.

#### Список литературы

1. Dupuis C., Beaudoin G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types // Miner. Deposita. 2011. Vol. 46. pp. 319–335.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ГЕНЕЗИС ТИТАН-ОБОГАЩЁННОГО МАГНЕТИТА ИЗМЕНЁННЫХ АНДЕЗИТОВ КАРАДАГА (КРЫМ)

- Dare S.A.S., Barnes S., Beaudoin G., Merric J., Boutroy E., Potvin-Doucet C. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators // *Miner. Deposita*, 2014. Vol. 49. pp. 785–796.
- Nadoll P., Angerer T., Mauk J. L., French D. Walshe J. The chemistry of hydrothermal magnetite: a review // *Ore Geol. Rev.* 2014. Vol. 61. pp. 1–32.
- Nash W.P., Crecraft H.R. Partition coefficients for trace elements in silicic magmas // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1985. Vol. 49. pp. 2309–2322.
- Lindsley D. H., Banerjee S. Oxide minerals: petrologic and magnetic significance // *Rev. Mineral., Mineral. Soc. Am.* 1991. 509 p.
- Harlov D. E. Comparative oxygen barometry in granulites, bamble sector, SE Norway // *J. Geol.*, 1992. Vol. 100. pp. 447–464.
- Harlov D.E. Titaniferous magnetite-ilmenite thermometry and titaniferous magnetite-ilmenite-orthopyroxene-quartz oxygen barometry in granulite facies gneisses, Bamble Sector, SE Norway: implications for the role of high-grade CO<sub>2</sub>-rich fluids during granulite // *Contrib. Mineral. Petr.*, 2000. Vol. 139. pp. 180–197.
- Toplis M.J., Corgne A. An experimental study of element partitioning between magnetite, clinopyroxene and iron-bearing silicate liquids with particular emphasis on vanadium // *Contrib. Mineral. Petr.*, 2002. Vol. 144. pp. 22–37.
- Nadoll P., Mauk J. L., Leveille R. A., Koenig A. E. Geochemistry of magnetite from porphyry Cu and skarn deposits in the southwestern United States // *Miner. Deposita*, 2015. Vol. 50. pp. 493–515.
- Knipping J.L., Bilenker L.D., Simon A.C., Reich M., Barra F., Deditius A.P., Wälle M., Heinrich C.A., Holtz F., Munizaga R. Trace elements in magnetite from massive iron oxide-apatite deposits indicate a combined formation by igneous and magmatic-hydrothermal processes // *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2015. Vol. 171. pp. 15–38.
- Гусев А.И. Петрология и геохимия вулканических пород Карадага (Восточный Крым, Россия) // *Успехи современного естествознания*. 2014. №12. С. 57–62.
- Popov D.V., Brovchenko V.D., Nekrylov N.A., Plechov P.Yu., Richard A. Spikings R.A., Tyutyunnik O.A., Krigman L.V., Anosova M.O., Kostitsyn Yu. A., Soloviev A.V. Removing a mask of alteration: Geochemistry and age of the Karadag volcanic sequence in SE Crimea // *Lithos*, 2019. Vol. 324–325. pp. 371–384.
- Лебединский В.И., Макаров Н.Н. Вулканизм Горного Крыма. Киев, Издательство Академии наук УССР, 1962. 207 с.
- Frost B.R., Lindsley D.H. Occurrence of iron-titanium oxides in igneous rocks. In *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance* (ed. D. H. Lindsley) // *Rev. Mineral., Mineral. Soc. Am.* 1991. Vol. 87. pp. 433–462.
- Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов // *Геология рудных месторождений*. 1967. №5. С. 75–89.
- Dare S.A.S., Barnes S.J., Beaudoin G. Variation in trace element content of magnetite crystallized from a fractionating sulfide liquid, Sudbury, Canada: implications for provenance discrimination // *Geochim Cosmochim Acta*. 2012. Vol. 88. pp.27–50.
- Hu H., Lentz D., Li J. W., McCarron T., Zhao X. F. and Hall D. Reequilibration processes in magnetite from iron skarn deposits // *Econ. Geol.*, 2015. Vol. 110. pp. 1–8.
- Wen G., Li J.-W., Hofstra A.H., Koenig A.E., Lowers H.A., Adams D. Hydrothermal reequilibration of igneous magnetite in altered granitic plutons and its implications for magnetite classification schemes: Insights from the Handan-Xingtai iron district, North China Craton // *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 2017. Vol.213. pp. 255–270.
- Jonsson E., Troll V.R., Hogdahl K., Harris C, Weis F., Nilsson K.P., Skelton A. Magmatic origin of giant 'Kiruna-type' apatite-iron-oxide ores in central Sweden. // *Sci/ Rep/* 2013. Vol. 3. pp.1644
- Zhang, Z.H., Hong, W., Duan, S.G., Wang, Z.H., Li, M.W., Shi, F.P., Zhao, J., Zheng, R.Q., 2012. Geological features, mineralization types and metallogenic setting of Late Paleozoic iron deposits in western Tianshan Mountains of Xinjiang. *Miner. Deposits* 31. 2012. pp. 941–964.
- Гусев А.И. Минерагения и полезные ископаемые Алтайского края. Бийск: Изд-во ГОУВПО АГАО, 2011, 365 с



22. Jiang Z., Zhang Z., Wang Z., Duan S., Li F., Tiand J. Geology, geochemistry, and geochronology of the Zhibo iron deposit in the Western Tianshan, NW China: Constraints on metallogenesis and tectonic setting // *Ore Geology Reviews.*, 2014. Vol.57. pp.406–424.
23. Sun Z., Wang Yu., Long L. In-situ LA-ICP-MS trace element and oxygen isotope signatures of magnetite from the Yamansu deposit, NW China, and their significance // *Acta Geochim.*, 2020. Vol. 39(5). pp.599–615.

## THE GEOCHEMICAL PECULIARITIES AND GENESIS OF TI – ENRICHED MAGNETITE OF ALTERED ANDESITE OF KARADAG (CRIMEA)

*Gusev A. I.<sup>1</sup>, Alekseenko A.M.<sup>2</sup>*

*<sup>1,2</sup>Shukshin Altai State University for Humanities and Pedagogy, Biysk, Russian Federation.  
E-mail: <sup>1</sup>anzerg@mail.ru*

Paper present original research on geochemistry peculiarities of titan-enriched magnetite of altered (propylitization) andesites of paleovolcano Karadag. Titan-enriched magnetite form dense disseminated of dimensions from 0,1 to 1 mm. and often it limonitization. Shapes of separations are xenomorphic grains often and rare — idiomorphic octahedral crystals. Contents of magnetite in ore bodies between propylites fluctuate from 15 to 35%. Manifestation of iron Karagach detached in more rich accumulations of titan-enriched magnetite. Contents of iron in ore bodies vary from 12 to 30%. Concentration of elements determined by spectral analysis (%): Cu – 0,05-0,3, Zn -0,1-0,2. High concentrations marked so for Ag -10-35 ppm, Y -50-95 ppm. Magnetite has besides of titan high concentration Al, Mg, Mn, Zn, Y so. Chemical composition of magnetite characterized by large scatter oxide of chromium from 0,1 to 1,8 %. Concentration of basic components in mineral vary (%): FeO from 69,3 to 74,6, TiO<sub>2</sub> from 10,6 to 16,4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from 3,6 to 4,9, MnO from 0,4 to 0,7, MgO from 3,0 to 4,6. Contents in spectrum of microelements in magnetite composed (ppm): Ni from 35 to 52, Co from 49 to 85, Zn from 112 to 243, Y from 147 to 298. Contents of isotope oxygen  $\delta^{18}$  vary from +0,6 to 1,2‰.

Two groups of magnetite detached: 1- with high concentration of titan and 2- with very high concentration of titan (above 15 %). High concentration of other chemical elements, having high potential of ionization in magnetite of second group (kJ/mol) observed: Ti<sup>4+</sup> - 429, Mn<sup>2+</sup> - 206, Ni<sup>2+</sup> - 297, Co<sup>2+</sup> - 287, Zn<sup>2+</sup> - 316, Y<sup>3+</sup> - 302. This is allow to evaluated acidic-basic characteristics of both groups of magnetite. The conditional potential of ionization of magnetite with high concentration of titan composed 191,3 kJ/mol (basic environment), but magnetite with very high concentration of titan determined in 192,6 kJ/mol (more acidic environment).

Titan-enriched magnetite on ratio (Al+Mn) — (Ti+V) carry to type of magmatic and hydrothermal deposits. Analysis The analysis magnetite in coordinates of V – Ti confidently localized in field of hydrothermal of origin. Ratio of (V/Ti) – Fe show hydrothermal genesis of mineral and agreemently with trend of reequilibration (recrystallization) of titan-enriched magnetite. Ratio of Ni – Ti, Ni – Cr, Ni – V in titan-reached magnetite demonstrated agreemently of trends decreasing of temperature of crystallization of magnetite and parallel of increasing of fugacity oxygen.

Genesis of titan-enriched magnetite is complicated (polygenesis), two stages. Titan-enriched magnetite form in magmatic process (in process crystallization of andesites) on the first stage; magmatogenic magnetite was changed on the second stage in motion of hydrothermal stage of changing andesite in process propylitization of andesite of lava, that it is lead his composition near to reequilibration (recrystallization) of titan-enriched magnetite. The considerable redistribution of chemical elements in titan-enriched magnetite took place in process hydrothermal changing of andesite and considerable introduce of many chemical elements, that it is transfer hydrothermal solutions.

The dual nature: magmatic and hydrothermal observe in titan-enriched distinctly of titan-enriched magnetite on content of composition isotope oxygen  $\delta^{18}$ . Manifestation of Karagach could be refer to type volcanogenic iron deposits on isotope of oxygen  $\delta^{18}$ .

Andesites and altered andesites (propylitization) of volcano Karadag there are extremely similar with ore related volcanic rocks, vary on composition from basalt to acidic, but more productive on ore of iron, that is andesitoids varieties. These volcanic rocks submit type sodium and has ratio Nb/Y less 0,7, confirming that these there are middle alkaline. Andesite lavas of Karadag really has variation ratio Nb/Y less 0,7 (от 0,068 до 0,16).

Tract of more considerable dissemination of titan-enriched propylitization andesites carry to manifestation of iron Karagach of polygenetic type — magmatic-hydrothermal. There are the metallogenic presuppositions and right signs of ore magnetite for paleovolcano Karadag. There are perspectives of disclosing minable deposit of iron in district Karadag and of its environs.

**Keywords:** Crimea, paleovolcano, titan-enriched magnetite, chemical composition, element-admixtures, andesites, propylites, magmatogenic stage, hydrothermal stage, recrystallization, acidic, basic, fugacity of oxygen.

#### References

1. Dupuis C., Beaudoin G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types // *Miner. Deposita*. 2011. Vol. 46. pp. 319–335.
2. Dare S.A.S., Barnes S., Beaudoin G., Merric J., Boutroy E., Potvin-Doucet C. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators // *Miner. Deposita*, 2014. Vol. 49. pp. 785–796.
3. Nadoll P., Angerer T., Mauk J. L., French D. Walshe J. The chemistry of hydrothermal magnetite: a review // *Ore Geol. Rev.* 2014. Vol. 61. pp. 1–32.
4. Nash W.P., Crecraft H.R. Partition coefficients for trace elements in silicic magmas // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1985. Vol. 49. pp. 2309–2322.
5. Lindsley D. H., Banerjee S. Oxide minerals: petrologic and magnetic significance // *Rev. Mineral., Mineral. Soc. Am.* 1991. 509 p.
6. Harlov D. E. Comparative oxygen barometry in granulites, bamble sector, SE Norway // *J. Geol.*, 1992. Vol. 100. pp. 447–464.
7. Harlov D.E. Titaniferous magnetite-ilmenite thermometry and titaniferous magnetite-ilmenite-orthopyroxene-quartz oxygen barometry in granulite facies gneisses, Bamble Sector, SE Norway: implications for the role of high-grade CO<sub>2</sub>-rich fluids during granulite // *Contrib. Mineral. Petr.*, 2000. Vol. 139. pp. 180–197.
8. Toplis M.J., Corgne A. An experimental study of element partitioning between magnetite, clinopyroxene and iron-bearing silicate liquids with particular emphasis on vanadium // *Contrib. Mineral. Petr.*, 2002. Vol. 144. pp. 22–37.
9. Nadoll P., Mauk J. L., Leveille R. A., Koenig A. E. Geochemistry of magnetite from porphyry Cu and skarn deposits in the southwestern United States // *Miner. Deposita*, 2015. Vol. 50. pp. 493–515.

10. Knipping J.L., Bilenker L.D., Simon A.C., Reich M., Barra F., Deditius A.P., Wälle M., Heinrich C.A., Holtz F., Munizaga R. Trace elements in magnetite from massive iron oxide-apatite deposits indicate a combined formation by igneous and magmatic-hydrothermal processes // *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2015. Vol. 171. pp. 15–38.
11. Gusev A.I. Petrologiya i geohimiya vulkanicheskikh porod Karadaga (Vostochnyj Krym, Rossiya) // *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 2014. №12. S. 57–62 (in Russian).
12. Popov D.V., Brovchenko V.D., Nekrylov N.A., Plechov P.Yu., Richard A. Spikings R.A., Tyutyunnik O.A., Krigman L.V., Anosova M.O., Kostitsyn Yu. A., Soloviev A.V. Removing a mask of alteration: Geochemistry and age of the Karadag volcanic sequence in SE Crimea // *Lithos*, 2019. Vol. 324–325. pp. 371–384.
13. Lebedinskij V.I., Makarov N.N. Vulkanizm Gornogo Kryma. Kiev, Izdatel'stvo Akademii nauk USSR, 1962. 207 s. (in Russian).
14. Frost B.R., Lindsley D.H. Occurrence of iron-titanium oxides in igneous rocks. In *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance* (ed. D. H. Lindsley) // *Rev. Mineral., Mineral. Soc. Am.* 1991. Vol. 87. pp. 433–462.
15. ZHarikov V.A. Kislotno-osnovnye harakteristiki mineralov // *Geologiya rudnyh mestorozhdenij*. 1967. №5. S. 75–89. (in Russian).
16. Dare S.A.S., Barnes S.J., Beaudoin G. Variation in trace element content of magnetite crystallized from a fractionating sulfide liquid, Sudbury, Canada: implications for provenance discrimination // *Geochim Cosmochim Acta*. 2012. Vol. 88. pp.27–50.
17. Hu H., Lentz D., Li J. W., McCarron T., Zhao X. F. and Hall D. Reequilibration processes in magnetite from iron skarn deposits // *Econ. Geol.*, 2015. Vol. 110. pp. 1–8.
18. Wen G., Li J.-W., Hofstra A.H., Koenig A.E., Lowers H.A., Adams D. Hydrothermal reequilibration of igneous magnetite in altered granitic plutons and its implications for magnetite classification schemes: Insights from the Handan-Xingtai iron district, North China Craton // *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 2017. Vol.213. pp. 255–270.
19. Jonsson E., Troll V.R., Hogdahl K., Harris C, Weis F., Nilsson K.P., Skelton A. Magmatic origin of giant 'Kiruna-type' apatite-iron-oxide ores in central Sweden. // *Sci/ Rep/* 2013. Vol. 3. pp.1644
20. Zhang, Z.H., Hong, W., Duan, S.G., Wang, Z.H., Li, M.W., Shi, F.P., Zhao, J., Zheng, R.Q., 2012. Geological features, mineralization types and metallogenic setting of Late Paleozoic iron deposits in western Tianshan Mountains of Xinjiang. *Miner. Deposits* 31. 2012. pp. 941–964.
21. Gusev A.I. Minerageniya i poleznye iskopaemye Altajskogo kraya. Bijsk: Izd-vo GOUVPO AGAO, 2011, 365 s. (in Russian).
22. Jiang Z., Zhang Z., Wang Z., Duan S., Li F., Tiand J. Geology, geochemistry, and geochronology of the Zhibo iron deposit in the Western Tianshan, NW China: Constraints on metallogenesis and tectonic setting // *Ore Geology Reviews.*, 2014. Vol.57. pp.406–424.
23. Sun Z., Wang Yu., Long L. In-situ LA-ICP-MS trace element and oxygen isotope signatures of magnetite from the Yamansu deposit, NW China, and their significance // *Acta Geochim.*, 2020. Vol. 39(5). pp.599–615.

*Поступила в редакцию 07.12.2022 г.*