

Статья принята в печать и будет опубликована в журнале:
«Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле»

Мобильность титана и ниобия при низкотемпературном гидротермальном преобразовании и выветривании оксидов ниобия (пироклора, луешита) и титана (рутила, анатаза)

Чеботарев Дмитрий Александрович, Сарыг-Оол Багай-Оол Юрьевич, Козлов Евгений Николаевич, Фомина Екатерина Николаевна, Сидоров Михаил Юрьевич



DOI: <https://doi.org/10.21638/spbu07.2024.410>

Дата получения рукописи: 30.04.2024

Дата принятия рукописи в печать: 18.09.2024

Для цитирования: Чеботарев Д. А., Сарыг-Оол Б. Ю., Козлов Е. Н., Фомина Е. Н., Сидоров М. Ю. (2024) Мобильность титана и ниобия при низкотемпературном гидротермальном преобразовании и выветривании оксидов ниобия (пироклора, луешита) и титана (рутила, анатаза). *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 69 (4). DOI: <https://doi.org/10.21638/spbu07.2024.410>

Это неотредактированный файл принятой к публикации рукописи. До публикации в окончательном виде она будет подвергнута редактированию и верстке. Обратите внимание, что во время производственного процесса могут быть выявлены ошибки, влияющие на содержание. К данной рукописи применяются все правовые оговорки, относящиеся к журналу.

УДК 550.424.4, 550.424.6

Мобильность титана и ниобия при низкотемпературном гидротермальном преобразовании и выветривании оксидов ниобия (пироклора, луешита) и титана (рутила, анатаза)¹

Чеботарев Дмитрий Александрович^{1, 2}, Сарыг-Оол Багай-Оол Юрьевич¹, Козлов Евгений Николаевич², Фомина Екатерина Николаевна², Сидоров Михаил Юрьевич²

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, ул. Коптюга, 3, 630090

² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия, ул. Ферсмана, 14, 184209

Чеботарев Д.А.: chebotarev@igm.nsc.ru

Сарыг-оол Б.Ю.: sarygool@igm.nsc.ru

Козлов Е.Н.: kozlov_e.n@mail.ru

Аннотация

Ниобий и титан являются тугоплавкими металлами, которые как входят в качестве примесей в состав многих минералов, так и образуют собственные рудные минералы. Эти металлы считаются малоподвижными в условиях низкотемпературного гидротермального преобразования и выветривания, а их минералы — устойчивыми к таким процессам. С другой стороны, существуют свидетельства кристаллизации оксидов ниобия и титана при низкотемпературных преобразованиях, что указывает на возможность их массопереноса растворами. Это косвенно подтверждается рядом экспериментальных работ, однако исследования проводились при условиях, соответствующих более ранним и высокотемпературным стадиям образования магматических объектов для простых по составу систем. В настоящей работе представлены результаты исследований по комплексному растворению кристаллов рутила и анатаза в смеси с пироклором или луешитом в 1.0 М растворах HF, HCl, H₂SO₄ при 50 и 200 °С в течение 4 часов. Рутил и анатаз оказались устойчивыми к воздействию

¹ Исследование проведено за счет средств базового проекта НИР № 122041400241-5 (расходные материалы для экспериментов) и гранта РФФИ № 23-77-01075 (исходные вещества, аналитические работы).

кислот, а луешит – умеренно устойчивым. Растворы соляной и серной кислот вызвали выщелачивание компонентов пироклора. Было установлено, что раствор серной кислоты оказывает более агрессивное воздействие, чем раствор соляной, и этот эффект усиливается с ростом температуры. Воздействие фторидных растворов вызвало замещение пироклора флюоритом. При этом сами растворы наиболее интенсивно насыщались и ниобием, и титаном: в ходе экспериментов $>70\%$ Nb_2O_5 и до 3% TiO_2 от исходных количеств перешли в раствор. Таким образом, показано, что в низкотемпературных условиях хлоридный раствор является маловероятным агентом массопереноса титана и ниобия; сульфатные растворы имеют возможность в существенных количествах растворять и переносить рассматриваемые элементы, но их эффективность падает со снижением температуры; фторидные растворы продемонстрировали наилучшую способность транспортировать ниобий и титан.

Ключевые слова: рутил, анатаз, пироклор, луешит, выветривание, мобильность ниобия, мобильность титана, гидротермальные растворы, растворы кислот

1. Введение и постановка проблемы

Ниобий и титан имеют тенденцию накапливаться в остаточном расплаве, обогащая собой поздние дифференциаты гранитных и щелочных магм (в т.ч. сиениты, карбонатиты и др.), что объясняется их высоким сродством к кислороду и, как следствие, к магматическому расплаву (Шаповалов и др., 2019). Они могут быть как примесными элементами в составе многих магматических минералов, так и видообразующими в рудных минеральных фазах, в первую очередь — всевозможных оксидах ниобия (пироклор, луешит) и титана (рутил, анатаз, брукит, ильменит, перовскит и др.). Указанные минералы считаются устойчивыми или умеренно устойчивыми к природным постмагматическим процессам (низкотемпературной гидротермальной переработке и выветриванию), благодаря чему могут накапливаться в россыпях и корях выветривания. При этом ниобий и титан не извлекаются из кристаллической решетки оксидов и не переносятся, что в десятки раз повышает их концентрацию в породах до промышленно значимых величин (Chebotarev et al., 2017; Bollaert et al., 2023; Lapin et al., 2024), а с пироклоровой минерализацией связаны основные экономически значимые источники добычи ниобия (United States Geological Survey, 2015). Также отметим, что именно благодаря такой устойчивости к постмагматическим изменениям, соединения на базе

минералов супергруппы пироклора рассматриваются как перспективные контейнеры для захоронения ядерных отходов, инертные к воздействию окружающей среды (Ewing et al., 2004). Помимо того, для геологов низкая мобильность ниобия является ключевым свойством, позволяющим в ряде случаев восстановить прошлые геологических процессов (Cann, 1970, Kurtz et al., 2000, Hastie et al., 2011). С другой стороны, оксиды титана и ниобия часто встречаются в гидротермальных жилах различного типа и генезиса, в том числе, в ассоциированных со щелочными породами (сиенитами и карбонатитами) или секущих их, причем как в высокотемпературных (700-400 °C), так и в средне- (300-150 °C) и низкотемпературных (150-50 °C) (Rabia and Hernandez, 2012; Schirra and Laurent, 2021; Bollaert et al., 2023). Зачастую, в Ti-оксидах из таких жил обнаруживается ростовая осцилляционная и секториальная зональности по Ti, Fe, Si, Nb и другим элементам, что также указывает на их формирование в открытой системе, а содержание Nb₂O₅ может достигать десятков весовых процентов, что особенно часто наблюдается в каймах Ti-оксидов (Rabia and Hernandez, 2012; Andersen et al., 2016; Chebotarev et al., 2017; Giovannini et al., 2017, 2020; Win et al., 2017; Kozlov et al., 2018; Schirra and Laurent, 2021; Bollaert et al., 2023). При этом в оксидах титана содержание примеси Nb₂O₅ может достигать десятков весовых процентов, что, в случае обилия таких обогащенных ниобием оксидов титана в породах, может представлять экономический интерес (Bollaert et al., 2023). В качестве ярких примеров геологических объектов с подобной минерализацией можно назвать целый ряд карбонатитовых комплексов, с которыми ассоциированы промышленно значимые редкометальные месторождения, такие как Чуктуконский массив Чадобецкого комплекса в Красноярском крае (Chebotarev et al., 2017), массив Вуориярви в Кольской щелочной провинции (КЩП) (Kozlov et al., 2018), Bear Lodge в США (Andersen et al., 2016), а также крупнейшее в мире месторождение титана и ниобия Morros dos Seis Lagos в Бразилии (Giovannini et al., 2017, 2020; Bollaert et al., 2023). Стоит отметить, что в коре выветривания по карбонатитам Morros dos Seis Lagos описаны оксиды титана, предположительно сформировавшиеся именно на поздней низкотемпературной гидротермальной стадии и в ходе выветривания (Giovannini et al., 2017, 2020; Bollaert et al., 2023).

На данный момент, отечественными и зарубежными исследователями наработана экспериментальная база по изучению свойств минералов титана и ниобия в широком диапазоне температур и давлений в разных средах, включая растворы кислот и щелочей (например, Nasraoui and Bilal, 2000; Geisler et al., 2004, 2005a, 2005b; Timofeev et al., 2015;

Шаповалов и др., 2019; Чевычелов и др., 2019). В то же время экспериментальных работ, моделирующих позднюю низкотемпературную гидротермальную стадию и выветривание смеси титан-ниобиевых минералов, характерных для карбонатитов и других щелочных пород, не проводилось. Таким образом, представления о подвижности титана и ниобия и устойчивости их минералов при процессах позднего гидротермального преобразования и выветривания магматических тел противоречивы, а экспериментальные данные для построения надёжных моделей отсутствуют. Поэтому, с целью оценки подвижности титана и ниобия в рассматриваемых условиях, нами была проведена серия экспериментов при 50 и 200 °С по воздействию на смесь рутила, анатаза, пироклора и луешита растворами кислот HF, HCl, и H₂SO₄, зачастую принимающих участие в позднем гидротермальном преобразовании и/или выветривании минералов карбонатитов и щелочных пород (Rabia and Hernandez, 2012; Chakhmouradian et al., 2017; Walter et al., 2021; Wu et al., 2021).

2. Материалы и методика исследований

Для проведения экспериментов были изготовлены смеси кристаллов рутила (из эклогитов Куры-Ваары, Кольский регион) и анатаза (г. Додо, Приполярный Урал) с кристаллами пироклора (из карбонатитов массива Себлявр, КЩП) или луешита (из карбонатитов массива Салланлатва, КЩП). Для определения состава исходных природных веществ, несколько кристаллов минералов каждой разновидности помещались в эпоксидную смолу, полировались с использованием алмазных паст и анализировались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе MIRA3 LMU («TESCAN», Чехия) с системой микроанализа INCA Energy 450+ на базе энергодисперсионного спектрометра X-MAX 80 («Oxford Instruments NanoAnalysis», Великобритания). Пересчет кристаллохимических формул для анализов пироклора осуществлялся в программе WinPclclas (Yavuz, Yavuz, 2024). Определение формул для анализов луешита и разложение на минералы производилось по методике, изложенной в работе (Locock, Mitchell, 2018).

Навеска минералов каждой разновидности для проведения экспериментов составляла не менее 10 мг. Готовые минеральные смеси помещались в автоклавы закрытого типа из политетрафторэтилена (ПТФЭ) высокого давления объемом 50 мл. К смеси минералов добавлялось 10 мл раствора 1.0 М минеральной кислоты (марок «ос.ч.»

для соляной и плавиковой кислот и «х.ч.» для серной кислоты), после чего закрытые автоклавы помещались в нагревательный блок NOT BOX 300 («Сибирские аналитические системы», Россия). Давление в ходе экспериментов не контролировалось, однако в техническом паспорте автоклавов указано, что автоклавы не герметичны, и максимальное давление в них составляет 35 атмосфер при полном заполнении рабочего объема 50 мл. Всего было проведено 12 опытов (табл. 1, 2). Эксперименты по растворению проводились при 50 °С и 200 °С в течение 4 часов после установления температуры. По окончании эксперимента автоклавы охлаждались до комнатной температуры. Растворы кислот декантировались от смеси минералов и анализировались на содержание элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на приборе iCAP Pro XP Duo («Thermo Scientific», США). Смеси минералов дважды промывались дистиллированной водой и сушились при комнатной температуре на протяжении нескольких часов до полного высыхания для повторного исследования указанным методом сканирующей электронной микроскопии. Аналитические и минералогические исследования проводились в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

3. Результаты исследований и выводы

Анализы минералов, проведенные до экспериментов, показали, что кристаллы рутила и анатаза однородны по своему строению и имеют незначительную примесь V_2O_5 0.8 и 0.5 мас.% соответственно (табл. 1). Зерна пирохлора в различных срезах имеют сложную зональность как осцилляционного, так и пятнистого типа, однако вариации состава оказались незначительными. Изученный пирохлор содержал 5.9-7.0 мас.% Na_2O , 16.0-17.0 мас.% CaO , 62.8-64.3 мас.% Nb_2O_5 , 5.2-6.1 мас.% TiO_2 , 3.5-5.0 мас.% F , 0.5-1.5 мас.% Ce_2O_3 , 0.6-1.0 мас.% SrO , 0.5-1.6 мас.% ThO_2 и 0.7-1.2 мас.% PbO (табл. 1, рис. 1). В ряде анализов установлено наличие FeO , La_2O_3 , Nd_2O_3 , и Y_2O_3 (до 1 мас.%).

К
р
и
с
т
а
л
л
о
х
и

выдержанным химическим составом: 16.3-17.5 мас.% Na₂O, 74.0-79.9 мас.% Nb₂O₅, 1.8-4.5 мас.% TiO₂ и 1.0-3.0 мас.% CaO (табл. 1, рис. 2). Локально установлено присутствие примесей (до 1 мас.%) Ta₂O₅, Ce₂O₃, PbO (табл. 1, рис. 2). Кристаллохимическая формула

т
а
к

о Анализы минералов после экспериментов показали, что кристаллы рутила и внастаза оказались устойчивы к химическому воздействию всех растворов кислот как при 50 °С, так и при 200 °С: обломки кристаллов сохранили угловатую форму и не имеют реакционной каймы (рис. 3 а). Кристаллы луешита также выглядят устойчивыми к воздействию всех растворов кислот, сохранив форму зерен и состав, за исключением эксперимента с плавиковой кислотой при 200 °С, в котором заметны признаки незначительного растворения как по краям кристаллов, так и проникшего вглубь них (табл. 1, рис. 2, 3 б).

и В анализах кристаллов пироклора после контакта с соляной и серной кислотами отмечается снижение содержаний CaO до 8 мас.%, TiO₂ до 2.5 мас.%, Na₂O до 4.5 мас.%, Nb₂O₅ до 58-61 мас.% (табл. 1, рис. 1). Реакция с плавиковой кислотой привела к интенсивному выщелачиванию пироклоров и замещению флюоритом как кристаллов самих пироклоров, так и их включений (рис. 3 в). Отметим, что в случаях, когда флюорит развивался по пироклору, в его составе обнаруживаются примеси титана, ниобия, натрия, а когда по апатиту – может присутствовать фосфор (табл. 1).

а На треугольных диаграммах Na-Ca-вакансии и Ti-Nb-Ta составы пироклоров, преобразованные в ходе экспериментов, образуют широкое поле вокруг составов исходных пироклоров до экспериментов (рис. 4). Составы пироклоров из богатых руд Томторского месторождения (Лазарева и др., 2015), в сравнении с составами пироклоров до и после экспериментов, характеризуются более высоким содержанием вакансий и образуют обособленное поле составов в верхней половине треугольника Na-Ca-вакансии, однако отдельные составы томторских пироклоров попадают в область составов пироклоров, преобразованных в ходе экспериментов, и наоборот. В то же время, нам не удалось найти других составов пироклоров из пород и руд Томторского массива, поэтому проведенное сопоставление может быть не репрезентативным. Поле составов пироклоров до и после экспериментов имеет большое пересечение с полем составов пироклоров Чуктуконского массива (Чадобецкий комплекс щелочных пород)

і
т
а

Изредка в кристаллах луешита и вокруг них встречаются включения или нарастания

(Chebotarev et al., 2017) – особенно в области составов, характеризующей составы магматических пироксенов у стороны Na-Ca, однако некоторые составы исходных и экспериментально измененных образцов ложатся на тренд гидротермального изменения чукотских пироксенов, идущий от стороны Na-Ca к стороне Ca-вакансии. По содержанию Ti, Nb и Ta составы пироксенов из богатых руд Томторского месторождения так же пересекаются с областью пироксенов, преобразованных в ходе экспериментов, и большая часть составов пироксенов до и после экспериментов и томторских пироксенов находятся в области составов пироксенов Чукотского массива.

Описанные результаты согласуются с результатами анализов составов растворов кислот после экспериментов (табл. 2). Из них следует, что растворы соляной кислоты слабо насыщаются титаном и ниобием, однако эффект немного усиливается при повышенной температуре, причем в случае с пироксеном содержания получились в разы выше, чем в экспериментах с луешитом. Растворы серной кислоты также практически не насыщаются титаном и ниобием при 50 °C, однако при 200 °C демонстрируют немного большее насыщение титаном и весьма существенно насыщаются ниобием: в раствор может перейти до 3.7% исходного Nb₂O₅ в случае реакции с пироксеном и всего 0.1% при реакции с луешитом. Растворы плавиковой кислоты наиболее интенсивно насыщаются титаном и ниобием: при контакте с пироксеном в раствор может перейти около 2% TiO₂ при 50 °C и около 3% TiO₂ при 200 °C, в то время как для Nb₂O₅ эти показатели составляют около 91% и 74% соответственно. Однако для образца с луешитом эти показатели составляют уже менее 1% при 50 °C и 1.6% для TiO₂ и 9.5% для Nb₂O₅ при 200 °C.

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что накопление титана и ниобия в растворах было обеспечено за счет распада пироксена, так как луешит оказался довольно устойчивым к воздействию растворов соляной, серной и плавиковой кислот, а рутил и анатаз не подвергаются растворению в них. Пироксен же при контакте с HF неустойчив и активно замещается флюоритом во всех экспериментах с переходом ниобия и титана в раствор, а при контакте с соляной и серной кислотами происходит выщелачивание его компонентов, которое усиливается при повышении температуры, особенно в случае с серной кислотой. При этом не обнаружено обогащенных ниобием каём в оксидах титана или отдельных новообразованных фаз ниобия или титана. Основываясь на анализах природных оксидов титана, можно предположить, что

причиной этому могло быть отсутствие в экспериментах железа, которое может участвовать в процессе изоморфного замещения по схемам $2\text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$ и $3\text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{W}$

е
г
п
е
г

Cook, 2001). Тем не менее, проведенные исследования показывают, что титан и ниобий действительно потенциально могут переноситься растворами при низкотемпературном гидротермальном преобразовании или при выветривании, что может приводить к повышению их концентраций в породах. Однако это зависит от состава и температуры растворов: наибольший эффект достигается в присутствии ионов фтора, а при

4. Список литературы

низкотемпературных гидротермальных процессах аргентом, массового переноса ниобия и титана также могут быть растворы, обогащенные сульфат-ионами. С учетом того, что retrogenesis of a HFSE(+HREE) occurrence, peripheral to carbonatites of the Bear Lodge alkaline complex, Wyoming. *American Mineralogist*, vol. 101, no. 7, pp. 1604-1625. <https://doi.org/10.2138/am-2016-3532> растворов в ходе поздних преобразований представляется вполне вероятным.

Atencio, D. (2021). Pyrochlore-Supergroup Minerals Nomenclature: An Update. *Frontiers in Chemistry*, 9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.713368>

Atencio, D., Andrade, M.B., Christy, A.G., Giere, R., Kartashov, M. (2010) The pyrochlore group of minerals: nomenclature. *The Canadian Mineralogist*, 48, 673-698.

Bollaert, Q., Chassé, M., Neto, A.B., Baptiste, B., Courtin, A., Galois, L., Mathon, O., Quantin, C., Vantelon, D., Calas, G. (2023) Mechanisms leading to exceptional niobium concentration during lateritic weathering: The key role of secondary oxides. *Chemical Geology*, v 641, 121767, ISSN 0009-2541. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121767>

Cann, J.R. (1970) Rb, Sr, Y, Zr, and Nb in some ocean floor basaltic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 10, 7–11.

Chakhmouradian, A.R., Cooper, M.A., Reguir, E.P., Moore, M.A. (2017) Carbocernaite from Bear Lodge, Wyoming: Crystal chemistry, paragenesis, and rare-earth fractionation on a microscale. *American Mineralogist*, vol. 102, no. 6, pp. 1340-1352. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6046>

Chebotaev, D.A., Doroshkevich, A.G., Klemd, R., Karmanov, N.S. (2017) Evolution of Nb-mineralization in Chuktukon carbonatite massif, Chadobets upland (Krasnoyarsk

territory, Russia). *Periodico di Mineralogia*, v. 86, p. 99-118

Chevychelov, V.Yu., Viryus, A.A., Shapovalov, Yu.B. (2019) Dissolution of pyrochlore and microlite in alkaline, subalumina and high-alumina granitoid melts. *Doklady of the Academy of Sciences*, 489 (6), 626-630. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524896626-630> (In Russian)

Ewing, R.C., Weber, W.J., Lian, J. (2004) Nuclear waste disposal-Пирохлор ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *Journal of Applied Physics*, 95, 5949–5971.

Fomina, E.N. (2022) *Rare earth carbonatites of the Vuorijarvi massif (Kola alkaline province): petrology and ore genesis: dissertation of candidate of geological and mineralogical sciences: 1.6.3, 1.6.10*, Apatity: GI KSC RAS. 222 (In Russian).

Friis, H., Casey, W.H. (2018) Niobium Is Highly Mobile As a Polyoxometalate Ion During Natural Weathering. *The Canadian Mineralogist*, 56 (6): 905–912. doi: <https://doi.org/10.3749/canmin.1800058>

Geisler, T., Berndt, J., Meyer, H-W, Pollok, K., Putnis, A. (2004) Low-temperature aqueous alteration of crystalline pyrochlore: correspondence between nature and experiment. *Mineralogical Magazine*, 68, 6, 905-922. doi:10.1180/0026461046860230

Geisler, T., Pöml, P., Stephan, T., Janssen, A., Putnis, A. (2005) Letter: Experimental observation of an interface-controlled pseudomorphic replacement reaction in a natural crystalline pyrochlore. *American Mineralogist*, vol. 90, no. 10, pp. 1683-1687. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1970>

Geisler, T., Seydoux-Guillaume, A.-M., Poeml, P., Golla-Schindler, U., Berndt, J., Wirth, R., Pollok, K., Janssen, A., Putnis, A. (2005) Experimental hydrothermal alteration of crystalline and radiation-damaged pyrochlore. *Journal of Nuclear Materials*, V. 344, 1–3, pp 17-23, ISSN 0022-3115, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.009>.

Giovannini, A.L., Bastos Neto, A.C., Porto, C.G., Pereira, V.P., Takehara, L., Barbanson, L., Bastos, P.H.S. (2017) Mineralogy and geochemistry of laterites from the Morro dos Seis Lagos Nb (Ti, REE) deposit (Amazonas, Brazil). *Ore Geology Reviews*, v 88, pp 461-480, ISSN 0169-1368. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.05.008>.

Giovannini, A.L., Mitchell, R.H., Bastos Neto, A.C., Moura, C.A.V., Pereira, V.P., Porto, C.G. (2002) Mineralogy and geochemistry of the Morro dos Seis Lagos siderite carbonatite, Amazonas, Brazil. *Lithos*, v 360–361, 105433, ISSN 0024-4937. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105433>.

Hastie, A.R., Mitchell, S.F., Kerr, A.C., Minifie, M.J., Millar, I.L. (2011) Geochemistry of rare high-Nb basalt lavas: Are they derived from a mantle wedge metasomatised by slab melts? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 5049–5072.

Kozlov, E., Fomina, E., Sidorov, M., Shilovskikh, V. (2018) Ti-Nb Mineralization of Late Carbonatites and Role of Fluids in Its Formation: Petyayan-Vara Rare-Earth Carbonatites (Vuoriyarvi Massif, Russia). *Geosciences*, v 8, № 8, P. 281. <https://doi.org/10.3390/geosciences8080281>

Kurtz, A.C., Derry, L.A., Chadwick, O.A., Alfano, M.J. (2000) Refractory element mobility in volcanic soils. *Geology*, 28, 683–686.

Lapin, A.V., Tolstov, A.V., Nabelkin, O.A., Kulikova, I.M. (2024) Unique Multicomponent Fe, Mn, Ti, V Mineralization in Laterite Profiles of Weathered Carbonatites: New Prospects. *Russian Geology and Geophysics*. doi: <https://doi.org/10.2113/RGG20234676>

Lazareva, E.V., Zhmodik, S.M., Dobretsov, N.L., Tolstov, A.V., Shcherbov, B.L., Karmanov, N.S., Gerasimov, E.Yu., Bryanskaya, A.V. (2015) Main ore-forming minerals of anomalously rich ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia). *Geology and Geophysics*, 56 (6), 1080-1115. <https://doi.org/10.15372/GiG20150603> (In Russian)

Locock, A. J., Mitchell, R. H. (2018) Perovskite classification: An Excel spreadsheet to determine and depict end-member proportions for the perovskite- and vapnikite-subgroups of the perovskite supergroup. *Computers & Geosciences*, 113, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2018.01.012>

Mitchell, R.H. (2015) Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites. *Ore Geology Reviews*, v 64, pp. 626-641, ISSN 0169-1368. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.03.010>.

Nasraoui, M., Bilal, E. (2000) Pyrochlores from the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo): a geochemical record of different alteration stages. *Journal of Asian Earth Sciences*, 18, 237-251

Rabbia, O.M., Hernandez, L.B. (2012) Mineral chemistry and potential applications of natural-multi-doped hydrothermal rutile from porphyrycopper deposits. *Rutile: Properties, Synthesis and Applications*, Editor: It-Meng (Jim) Low. ISBN 978-1-61942-233-9. pp. 209-228

Schirra, M., Laurent, O. (2021) Petrochronology of hydrothermal rutile in mineralized porphyry Cu systems. *Chemical Geology*, v. 581, 120407, ISSN 0009-2541. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120407>.

Shapovalov, Yu.B., Chevychelov, V.Yu., Korzhinskaya, V.S., Kotova, N.P., Redkin,

A.F., Konyshov, A.A. (2019) Physicochemical conditions for the formation of rare-metal deposits in fluorine-bearing granitoid systems according to experimental data. *Petrology*, 27 (6), 617-637. <https://doi.org/10.31857/S0869-5903276617-637> (In Russian)

Timofeev, A., Migdisov, Art.A., Williams-Jones, A.E. (2015) An experimental study of the solubility and speciation of niobium in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 158, pp. 103-111, ISSN 0016-7037. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.015>.

U.S. Geological Survey. (2015) Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey, 196 p., <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>

Walter, B.F., Giebel, R.J., Steele-MacInnis, M., Marks, M.A.W., Kolb, J., Markl, G. (2021) Fluids associated with carbonatitic magmatism: A critical review and implications for carbonatite magma ascent. *Earth-Science Reviews*, v. 215, 103509, ISSN 0012-8252. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103509>.

Werner, M., Cook, N.J. (2001) Nb-rich brookite from Gross Brückaros, Namibia: Substitution mechanisms and Fe²⁺/Fe³⁺ ratios. *Mineralogical Magazine*, 65, 437–440. <https://doi.org/10.1180/002646101300119510>

Win, M.M., Enami, M., Kato, T., Thu, Y.K. (2017) A mechanism for Nb incorporation in rutile and application of Zr-in-rutile thermometry: A case study from granulite facies paragneisses of the Mogok metamorphic belt, Myanmar. *Mineralogical Magazine*, 81, 6, 1503-1521. doi:10.1180/minmag.2017.081.014

Wu, B., Hu, Y.Q., Bonnett, C., Xu, C., Wang, R.C., Zhang, Z.S, Li, Z.Y., Yin, R. (2021) Hydrothermal alteration of pyrochlore group minerals from the Miaoya carbonatite complex, central China and its implications for Nb mineralization. *Ore Geology Reviews*, v. 132, 104059. ISSN 0169-1368. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104059>.

Yavuz, F., Yavuz, V. (2024) WinPclclas, a Windows Program for Pyrochlore Supergroup Minerals. *The Canadian Journal of Mineralogy and Petrology*, 62, 1, 165–185. <https://doi.org/10.3749/2300020>

2

Таблица 1. Составы минералов до и после экспериментов (в мас.%)

	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	ThO ₂	FeO	Mg O	CaO	SrO	BaO	PbO	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	V ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	O ⁼ - F ₂	Сумма
Исходный	Рутил (18)	-	100.0 (9)	-	-	-	-	-	-	-	-	0 (0)	-	0.8 (0)	-	-	-	-	-	-	-	100.3 (8)
Исходный	Анализ (10)	-	100.5 (15)	-	-	-	-	-	-	-	-	0 (0)	-	0.5 (2)	-	-	-	-	-	-	-	101.0 (15)
Исходный	Луешит (16)	-	2.8 (9)	-	-	-	1.5 (6)	-	-	0.6 (5)	16.9 (5)	77.2 (18)	0.3 (5)	-	-	0.3 (3)	-	-	-	-	-	98.9 (9)
Исходный	Пирохлор (10)	-	5.6 (2)	0.8 (4)	0.1 (3)	-	16.4 (3)	0.8 (1)	-	0.8 (4)	6.3 (4)	63.5 (7)	0 (0)	-	0.2 (3)	1.1 (5)	0.2 (3)	0.3 (3)	-	4.5 (4)	1.9 (2)	98.6 (9)
HCl, 50 °C	Луешит (4)	0.1 (2)	2.8 (8)	-	-	-	1.6 (6)	-	-	-	16.5 (8)	76.3 (21)	-	-	-	0.6 (1)	0.8 (0)	-	-	-	-	97.6 (23)
HCl, 200 °C	Луешит (18)	0.1 (2)	2.6 (6)	0.1 (2)	-	-	1.6 (2)	0.6 (3)	-	0.9 (1)	15.4 (3)	77 (10)	0.2 (3)	-	0.6 (2)	0.7 (4)	0.3 (3)	-	-	-	-	100.0 (7)
H ₂ SO ₄ , 50 °C	Луешит (13)	-	4.2 (8)	-	-	-	2.2 (7)	-	-	-	16.1 (7)	74.4 (18)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97.2 (9)
H ₂ SO ₄ , 200 °C	Луешит (40)	0.1 (2)	3.6 (10)	0.1 (2)	0.1 (1)	-	1.9 (7)	0.5 (3)	-	0.8 (2)	16.2 (5)	76 (2)	0.3 (6)	-	-	0.5 (3)	0.1 (2)	0.5 (3)	-	-	-	100.8 (4)
HF, 50 °C	Луешит (14)	0.2 (3)	4.3 (8)	0 (0)	0 (0)	-	2.5 (4)	-	-	-	16.2 (16)	72.3 (41)	-	-	-	0.7 (1)	-	-	-	-	-	96.0 (55)
HF, 200 °C	Луешит (15)	-	3.4 (9)	0.1 (3)	0.1 (3)	-	1.8 (5)	0.5 (3)	-	0.8 (4)	15.4 (5)	75.1 (20)	0.1 (2)	-	0.5 (4)	0.4 (4)	0.2 (3)	0.0 (1)	-	-	-	98.5 (25)
HCl, 50 °C	Пирохлор (8)	-	0.3 (3)	0.5 (6)	1.1 (9)	0.9 (5)	53.9 (49)	1.0 (5)	0.2 (8)	-	2.5 (7)	6.8 (31)	-	-	-	1.5 (15)	0.2 (5)	0.4 (6)	0.5 (11)	46.2 (16)	19.5 (7)	97.2 (25)
HCl, 200 °C	Пирохлор (28)	-	1.0 (9)	0.5 (5)	0.8 (8)	0.3 (3)	55.9 (36)	1.3 (5)	0.2 (3)	-	1.3 (4)	4.1 (19)	-	-	-	2.0 (12)	0.6 (8)	0.9 (7)	2.3 (22)	44.0 (20)	18.5 (8)	98.1 (31)
H ₂ SO ₄ , 50 °C	Пирохлор (22)	1.1 (11)	5.6 (10)	0.8 (5)	-	-	15.1 (27)	0.5 (4)	-	-	6.4 (11)	60.9 (21)	-	-	-	1.7 (5)	-	0.6 (1)	-	4.0 (4)	1.7 (2)	93.5 (27)
H ₂ SO ₄ , 200 °C	Пирохлор (19)	0.6 (9)	4.9 (9)	1.5 (20)	0.5 (7)	-	14.1 (31)	1.1 (3)	0.4 (9)	0.8 (3)	6.0 (11)	64.1 (27)	0.2 (4)	-	0.4 (3)	1.5 (3)	0.1 (3)	0.2 (3)	-	4.2 (8)	1.8 (3)	99.0 (35)
HF, 50 °C	Флюорит (24)	1.4 (13)	4.7 (13)	0.7 (4)	1.0 (9)	-	14.4 (28)	0.3 (5)	0.4 (5)	0.5 (6)	6.6 (8)	62.7 (32)	-	-	-	1.5 (5)	-	0.3 (3)	-	4.4 (10)	1.8 (4)	94.0 (47)
HF, 200 °C	Флюорит (34)	-	4.7 (17)	2.9 (28)	0.2 (2)	-	15.7 (21)	0.8 (4)	0.1 (4)	0.5 (5)	6.0 (5)	63.5 (23)	0.5 (5)	-	0.5 (3)	1.3 (5)	0.1 (2)	0.2 (3)	-	3.9 (7)	1.6 (3)	100.4 (27)

3

В скобках указано стандартное отклонение для последнего знака среднего содержания компонента, рассчитанного по количеству анализов,

4

указанному рядом с названиями минералов – например, 1.1 (9) следует читать как 1.1 ±0.9 мас.%. Прочерк означает, что анализ на компоненты не

5

проводился.

6

Таблица 2. Содержание титана и ниобия в твердых продуктах и в растворах после экспериментов

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Раствор, температура	Исходные твердые вещества	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ti	Nb	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Nb ₂ O ₅
		Валовое исходное содержание (мг)	Валовое исходное содержание (мг)	ppb в р-ре	ppb в р-ре	ppb в р- ре	ppb в р-ре	мг/л в р- ре	мг/л в р-ре	мг в 10 мл р-ра	мг в 10 мл р-ра	в 10 мл р-ра / исходное содержание	в 10 мл р-ра / исходное содержание
HCl, 50 °С	Pcl+Rt+An	22.9	5.8	40	30	67	40	0.07	0.04	0.0007	0.0004	0.00003	0.00007
	Lue+Rt+An	21.0	9.6	35	15	58	20	0.06	0.02	0.0006	0.0002	0.00003	0.00002
HCl, 200 °С	Pcl+Rt+An	22.7	5.6	330	360	551	482	0.55	0.48	0.0055	0.0048	0.00024	0.00087
	Lue+Rt+An	22.0	8.6	96	140	160	188	0.16	0.19	0.0016	0.0019	0.00007	0.00022
H ₂ SO ₄ , 50 °С	Pcl+Rt+An	21.3	5.7	46	190	77	255	0.08	0.25	0.0008	0.0025	0.00004	0.00045
	Lue+Rt+An	21.3	8.6	31	63	52	84	0.05	0.08	0.0005	0.0008	0.00002	0.00010
H ₂ SO ₄ , 200 °С	Pcl+Rt+An	25.7	6.9	1900	18800	3 173	25 192	3.17	25.19	0.0317	0.2519	0.00124	0.03673
	Lue+Rt+An	22.0	8.7	460	670	768	898	0.77	0.90	0.0077	0.0090	0.00035	0.00103
HF, 50 °С	Pcl+Rt+An	21.5	5.5	30000	375000	50 100	502 500	50.10	502.50	0.5010	5.0250	0.02329	0.91231
	Lue+Rt+An	21.0	8.2	1700	4600	2 839	6 164	2.84	6.16	0.0284	0.0616	0.00135	0.00755
HF, 200 °С	Pcl+Rt+An	22.4	5.5	44000	300000	73 480	402 000	73.48	402.00	0.7348	4.0200	0.03279	0.73707
	Lue+Rt+An	23.9	8.2	23000	58000	38 410	77 720	38.41	77.72	0.3841	0.7772	0.01607	0.09525

7 Колонки 3, 4 – валовое содержание TiO₂ и Nb₂O₅ в массе твердых веществ до экспериментов (в мг), рассчитанное на основе
8 составов исходных твердых продуктов (табл. 1) и массовой доли минералов каждой разновидности.

9 Колонки 5, 6 - содержание Ti и Nb в растворах после экспериментов, полученное методом ИСП-АЭС (в ppb).

10 Колонки 7-12 - содержание TiO₂ и Nb₂O₅ в растворах после экспериментов, полученное пересчетом значений из колонок 5 и 6.

11 Колонки 13, 14 – доля TiO₂ и Nb₂O₅, растворившаяся в 10 мл раствора в ходе эксперимента.

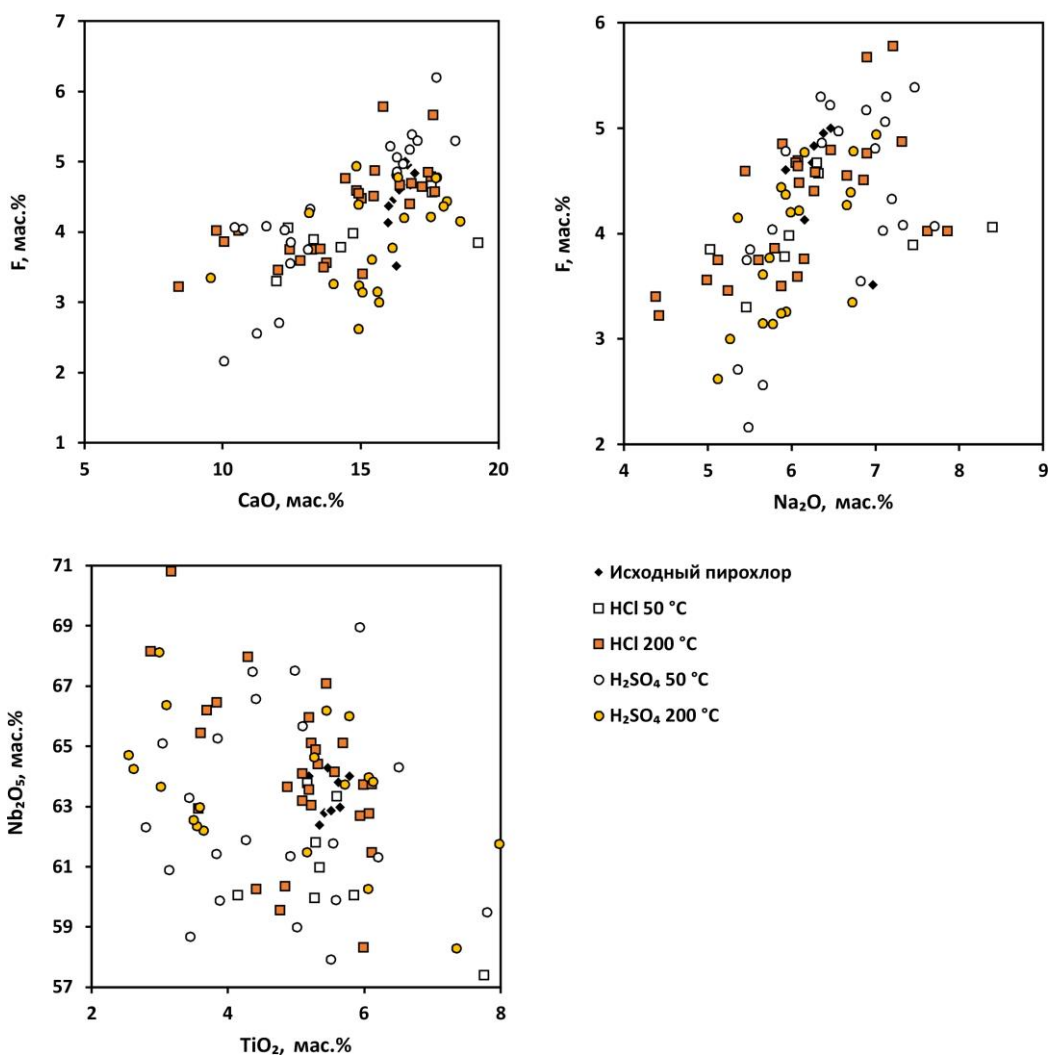


Рисунок 1. Бинарные диаграммы состава пирохлоров до и после экспериментов.

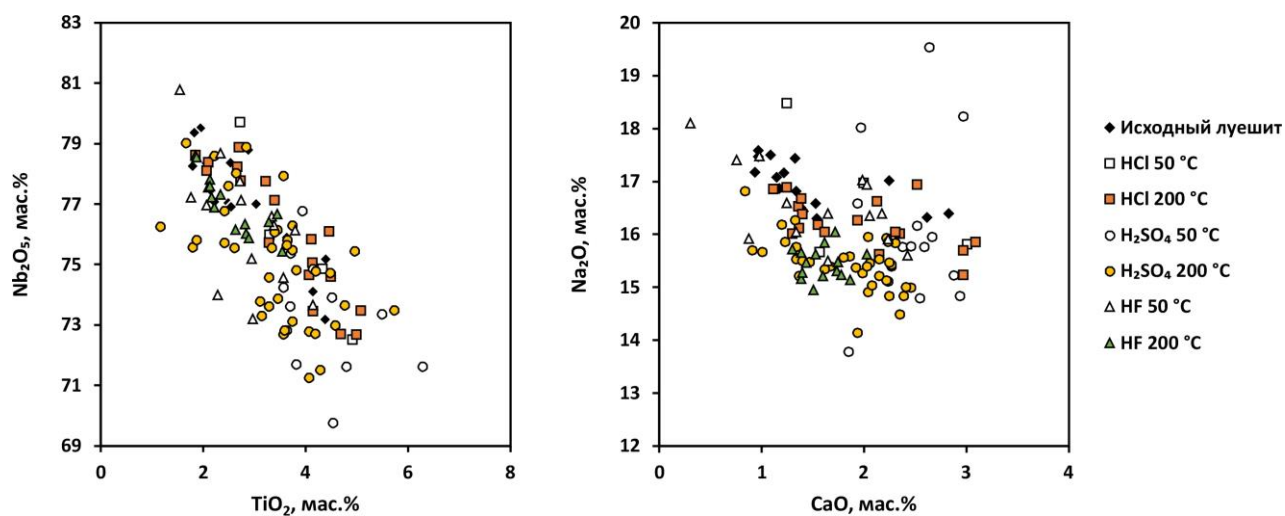


Рисунок 2. Составы луешитов до и после экспериментов.

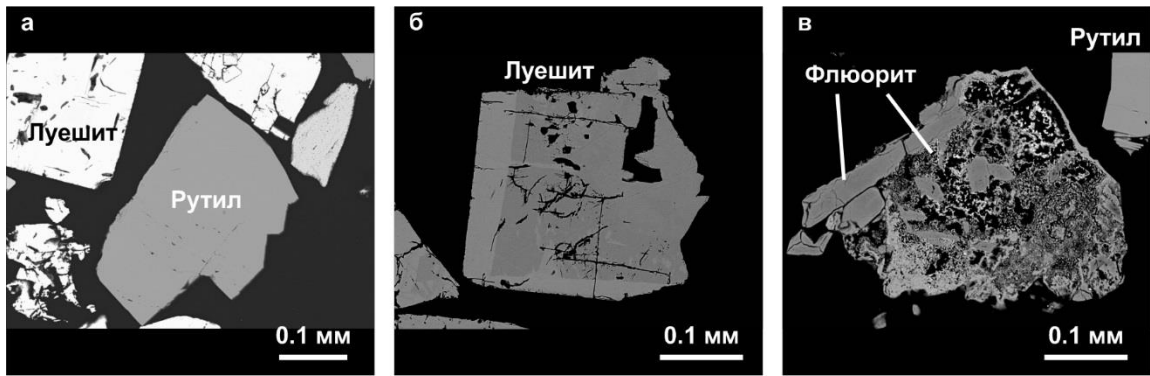


Рисунок 3. Изображения минералов после экспериментов с плавиковой кислотой при 200 °С в обратно-рассеянных электронах. а – рутил и луешит, б – луешит, в – флюорит, замещающий пирохлор и включения апатита.

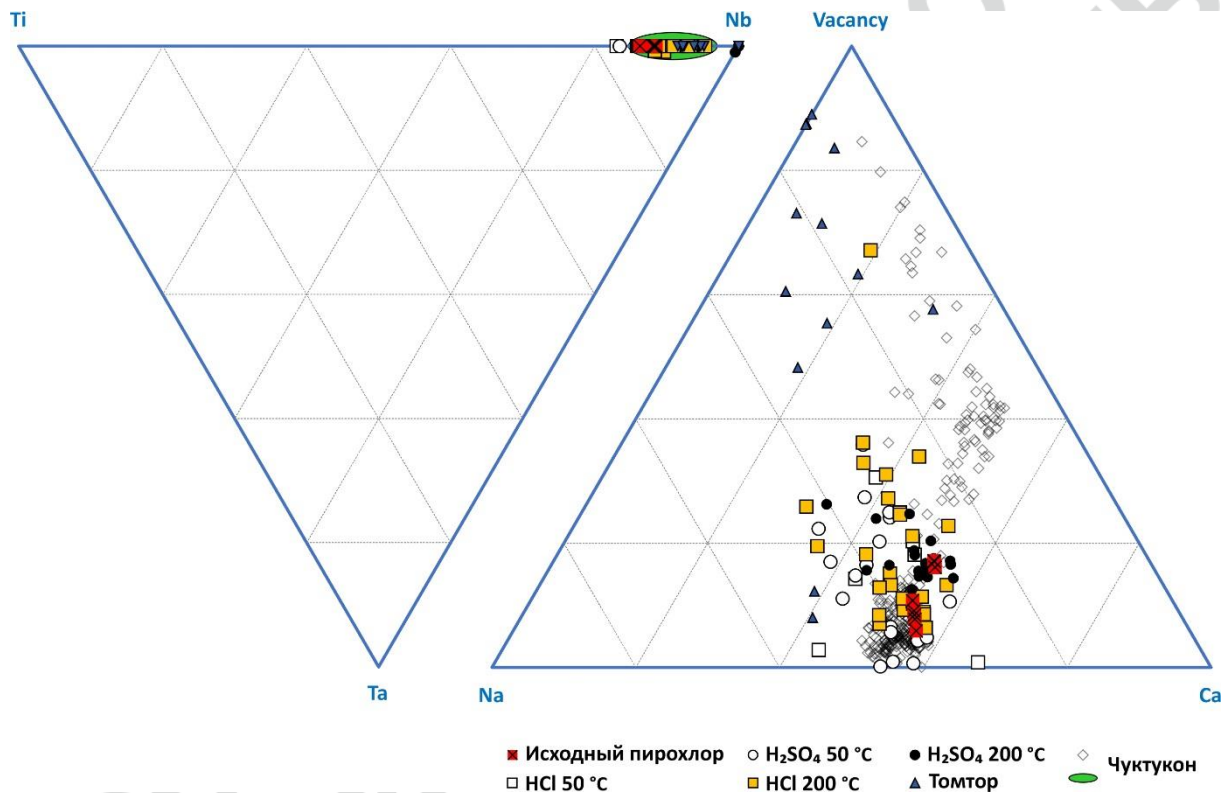


Рисунок 4. Составы пирохлоров до и после экспериментов и пирохлоров из руд Чуктуконского (Chebotarev et al., 2017) и Томторского (Лазарева и др., 2015) месторождений. Составы пирохлоров до и после экспериментов и пирохлоров из руд Томторского месторождения пересчитаны согласно методике Yavuz and Yavuz (2024).

The mobility of titanium and niobium during low temperature hydrothermal transformation and weathering of oxides of niobium (pyrochlore, lueshite) and titanium (rutile, anatase)²

Dmitry A. Chebotarev^{1,2}, Bagai-ool Yu. Saryg-ool¹, Evgeniy N. Kozlov², Ekaterina N. Fomina², Mikhail Yu. Sidorov²

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Koptyuga av, 3, Novosibirsk, Russia, 630090

² Geological Institute, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Fersmana st, 14, Apatity, 184209

Chebotarev D.A.: chebotarev@igm.nsc.ru

Saryg-ool B.Yu.: sarygool@igm.nsc.ru

Kozlov E.N.: kozlov_e.n@mail.ru

Annotation

Niobium and titanium are refractory metals, which are both included as impurities in the composition of many minerals and form their own ore minerals. These metals are considered inactive under conditions of low-temperature hydrothermal transformation and weathering, and their minerals are considered resistant to such processes. On the other hand, there is evidence of crystallization of niobium and titanium oxides during low-temperature transformations, which indicates the possibility of their mass transfer by solutions. A number of experimental works indirectly confirms this. However, the studies were carried out under conditions corresponding to earlier and high-temperature stages of the formation of magmatic objects for systems with simple composition. The present article presents the results of studies on the complex dissolution of rutile and anatase crystals mixed with pyrochlore or lueschite in 1.0 M solutions of HF, HCl, H₂SO₄ at 50 and 200 °C for 4 hours. Rutile and anatase turned out to be resistant to acids, and luesite was moderately resistant. Solutions of hydrochloric and sulfuric acids caused leaching of pyrochlore components. It was found that sulfuric acid solution has a more aggressive effect than hydrochloric acid solution, and this effect increases with increasing temperature. Exposure to fluoride solutions caused the replacement of pyrochlore with fluorite.

² The study was carried out using funds from the state assignment of IGM SB RAS No. 122041400241-5 (expendable materials for experiments) and the Russian Science Foundation grant No. 23-77-01075 (starting materials, analytical work).

At the same time, the solutions themselves were most intensively saturated with both niobium and titanium: during the experiments, >70% Nb₂O₅ and up to 3% TiO₂ from the initial amounts went into solution. It has been shown that under low-temperature conditions, a chloride solution is an unlikely agent for the mass transfer of titanium and niobium; sulfate solutions have the ability to dissolve and transfer the elements in question in significant quantities, but their effectiveness decreases with decreasing temperature; fluoride solutions have demonstrated the best ability to transport niobium and titanium.

Key words: rutile, anatase, pyrochlore, luesite, weathering, niobium mobility, titanium mobility, hydrothermal solutions, acid solutions

ACCEPTED MANUSCRIPT
ПРИНЯТО В ПЕЧАТЬ