

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

Д. А. Чеботарев^{1,2}, Б. Ю. Сарыг-оол¹, Е. Н. Козлов²,
Е. Н. Фомина², М. Ю. Сидоров²

¹ Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3

² Геологический институт Кольского научного центра РАН,
Российская Федерация, 184209, Апатиты, ул. Ферсмана, 14

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 (пирохлора, луешита) и титана (рутила, анатаза). *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 69 (4), 810–823.
<https://doi.org/10.21638/spbu07.2024.410>

Ниобий и титан являются тугоплавкими металлами, которые не только входят в качестве примесей в состав многих минералов, но 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 пирохлором или луешитом в 1.0 М растворах HF, HCl, H₂SO₄ при 50 и 200 °С в течение четырех часов. Рутил и анатаз оказались устойчивыми к воздействию кислот, а луешит — умеренно устойчивым. Растворы соляной и серной кислот вызвали выщелачивание компонентов пирохлора. 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 пирохлора флюоритом. При этом сами растворы наиболее интенсивно насыщались и ниобием, и титаном: в ходе экспериментов > 70 % Nb₂O₅ и до 3 % TiO₂ 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

* Исследование проведено за счет средств базового проекта НИР ИГМСО РАН № 122041400241-5 (расходные материалы для экспериментов) и гранта Российского научного фонда № 23-77-01075 (исходные вещества, аналитические работы).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2024

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 том числе сиениты, карбонатиты и др.), что объясняется их высоким сродством к кислороду и, как следствие, к магматическому расплаву (Shapovalov et al., 2019). Они могут быть как примесными элементами в составе многих магматических минералов, так и видообразующими в рудных минеральных фазах, в первую очередь во 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 (U. S. 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; Nastie 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; Schrira 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, это 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; Giovannini et al., 2020; Win et al., 2017; Kozlov et al., 2018; Schrira and Laurent, 2021; Bollaert et al., 2023). При этом в оксидах титана содержание примеси Nb₂O₅ может достигать десятков весовых процентов, и обилие 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 редкометалльные 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; Giovannini et al., 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; Giovannini et al., 2020; Bollaert et al., 2023).

На данный момент отечественными и зарубежными исследователями нарабатана экспериментальная база по изучению свойств минералов титана и ниобия в широком диапазоне температур и давлений в разных средах, включая растворы кислот и щелочей (Nasraoui and Bilal, 2000; Geisler et al., 2004; Geisler et al., 2005a; Geisler et al., 2005b; Timofeev et al., 2015; Shapovalov et al., 2019; Chevychelov et al., 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 надежных 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, пирохлора 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 пирохлора (из карбонатитов массива Себляярв, 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 пирохлора осуществлялся в программе WinPclclas (Yavuz and Yavuz, 2024). Определение формул для анализов луешита и разложение на миалы производились по методике, изложенной в работе (Lосock and 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 HОT BOX 300 («Сибирские аналитические системы», Россия). Давление в ходе экспериментов не контролировалось, однако в техническом паспорте автоклавов указано, что они 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 и 200 °С в течение четырех 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

Анализ минералов, выполненный до экспериментов, показал, что кристаллы рутила и анатаза однородны по своему строению и имеют незначительную примесь V_2O_3 0.8 и 0.5 мас.% соответственно (табл. 1). Зерна пироклора в различных срезах обладают сложной зональностью как осцилляционного, так и пятнистого типа, однако вариации состава оказались незначительными. Изученный пироклор 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.%). Кристаллохимическая формула такого пироклора имеет вид $(Ca_{1.03-1.13}Na_{0.69-0.83}REe_{0.00-0.06}Sr_{0.02-0.04}Fe^{2+}_{0.00-0.04}Th_{0.00-0.02}Pb_{0.00-0.02})_{\Sigma 2.00}(Nb_{1.73-1.76}Ti_{0.23-0.27})_{\Sigma 2.00}(O_{4.03-5.10}OH_{1.22-2.02}F_{0.68-0.96})_{\Sigma 7.00}$, что по актуальной номенклатуре (Atencio et al., 2010; Atencio, 2021) отвечает гидроксикальциопироклору. Помимо этого, исследованные кристаллы пироклора в обилии содержали включения доломита, кальцита, апатита, амфибола, сульфатов (преимущественно барита), а также разнообразных Na-Ca фторидов, хлоридов и фосфатов, это дополнительно подчеркивает высокую активность и важную роль фтора, хлора, сульфатной серы и других летучих в минералообразующей среде, в контакте с которой могут находиться пироклоры. Исследованный луешит $NaNbO_3$ также имеет осцилляционную и секториальную зональность и характеризуется выдержанным химическим составом: 16.3–17.5 мас.% Na_2O ; 74.0–79.9 мас.% Nb_2O_5 ; 1.8–4.5 мас.% TiO_2 и 1.0–3.0 мас.% CaO (табл. 1 и рис. 2). Локально установлено присутствие примесей (до 1 мас.%) Ta_2O_5 , Ce_2O_3 , PbO (табл. 1, рис. 2). Кристаллохимическая формула такого луешита вида $(Na_{0.87-0.93}Ca_{0.03-0.08}REe_{0.00-0.01})_{\Sigma 0.92-0.97}(Nb_{0.92-0.98}Ti_{0.04-0.09}Ta_{0.00-0.01})_{\Sigma 1.01-1.02}O_3$ предполагает присутствие в составе от 3 до 9 % перовскитового минала. Изредка в кристаллах луешита и вокруг них встречаются включения или нарастания единичных кристаллов пироклора.

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

Тип	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	ThO ₂	FeO	MgO	CaO	SrO	BaO	PbO
Исходный	Рутил (18)	–	100.0 (9)	–	–	–	–	–	–	–
Исходный	Анатаз (10)	–	100.5 (15)	–	–	–	–	–	–	–
Исходный	Луешит (16)	–	2.8 (9)	–	–	–	1.5 (6)	–	–	0.6 (5)
Исходный	Пирохлор (10)	–	5.6 (2)	0.8 (4)	0.1 (3)	–	16.4 (3)	0.8 (1)	–	0.8 (4)
HCl, 50 °С	Луешит (4)	0.1 (2)	2.8 (8)	–	–	–	1.6 (6)	–	–	–
HCl, 200 °С	Луешит (18)	0.1 (2)	2.6 (6)	0.1 (2)	–	–	1.6 (2)	0.6 (3)	–	0.9 (1)
H ₂ SO ₄ , 50 °С	Луешит (13)	–	4.2 (8)	–	–	–	2.2 (7)	–	–	–
H ₂ SO ₄ , 200 °С	Луешит (40)	0.1 (2)	3.6 (10)	0.1 (2)	0.1 (1)	–	1.9 (7)	0.5 (3)	–	0.8 (2)
HF, 50 °С	Луешит (14)	0.2 (3)	4.3 (8)	0 (0)	0 (0)	–	2.5 (4)	–	–	–
HF, 200 °С	Луешит (15)	–	3.4 (9)	0.1 (3)	0.1 (3)	–	1.8 (5)	0.5 (3)	–	0.8 (4)
HCl, 50 °С	Пирохлор (8)	–	0.3 (3)	0.5 (6)	1.1 (9)	0.9 (5)	53.9 (49)	1.0 (5)	0.2 (8)	–
HCl, 200 °С	Пирохлор (28)	–	1.0 (9)	0.5 (5)	0.8 (8)	0.3 (3)	55.9 (36)	1.3 (5)	0.2 (3)	–
H ₂ SO ₄ , 50 °С	Пирохлор (22)	1.1 (11)	5.6 (10)	0.8 (5)	–	–	15.1 (27)	0.5 (4)	–	–
H ₂ SO ₄ , 200 °С	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)
HF, 50 °С	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)
HF, 200 °С	Флюорит (34)	–	4.7 (17)	2.9 (28)	0.2 (2)	–	15.7 (21)	0.8 (4)	0.1 (4)	0.5 (5)

Примечание. В скобках указано стандартное отклонение для последнего знака среднего содержания компонента, рассчитанного по количеству анализов, указанному рядом с названиями минералов. Например, 1.1 (9) следует читать как 1.1 ± 0.9 мас. %. Прочерк означает, что анализ на компоненты не проводился.

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
-	0 (0)	-	0.8 (0)	-	-	-	-	-	-	-	100.3 (8)
-	0 (0)	-	0.5 (2)	-	-	-	-	-	-	-	101.0 (15)
16.9 (5)	77.2 (18)	0.3 (5)	-	-	0.3 (3)	-	-	-	-	-	98.9 (9)
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)
16.5 (8)	76.3 (21)	-	-	-	0.6 (1)	0.8 (0)	-	-	-	-	97.6 (23)
15.4 (3)	77 (10)	0.2 (3)	-	0.6 (2)	0.7 (4)	0.3 (3)	-	-	-	-	100.0 (7)
16.1 (7)	74.4 (18)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97.2 (9)
16.2 (5)	76 (2)	0.3 (6)	-	-	0.5 (3)	0.1 (2)	0.5 (3)	-	-	-	100.8 (4)
16.2 (16)	72.3 (41)	-	-	-	0.7 (1)	-	-	-	-	-	96.0 (55)
15.4 (5)	75.1 (20)	0.1 (2)	-	0.5 (4)	0.4 (4)	0.2 (3)	0.0 (1)	-	-	-	98.5 (25)
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)
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)
6.4 (11)	60.9 (21)	-	-	-	1.7 (5)	-	0.6 (1)	-	4.0 (4)	1.7 (2)	93.5 (27)
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)
6.6 (8)	62.7 (32)	-	-	-	1.5 (5)	-	0.3 (3)	-	4.4 (10)	1.8 (4)	94.0 (47)
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)

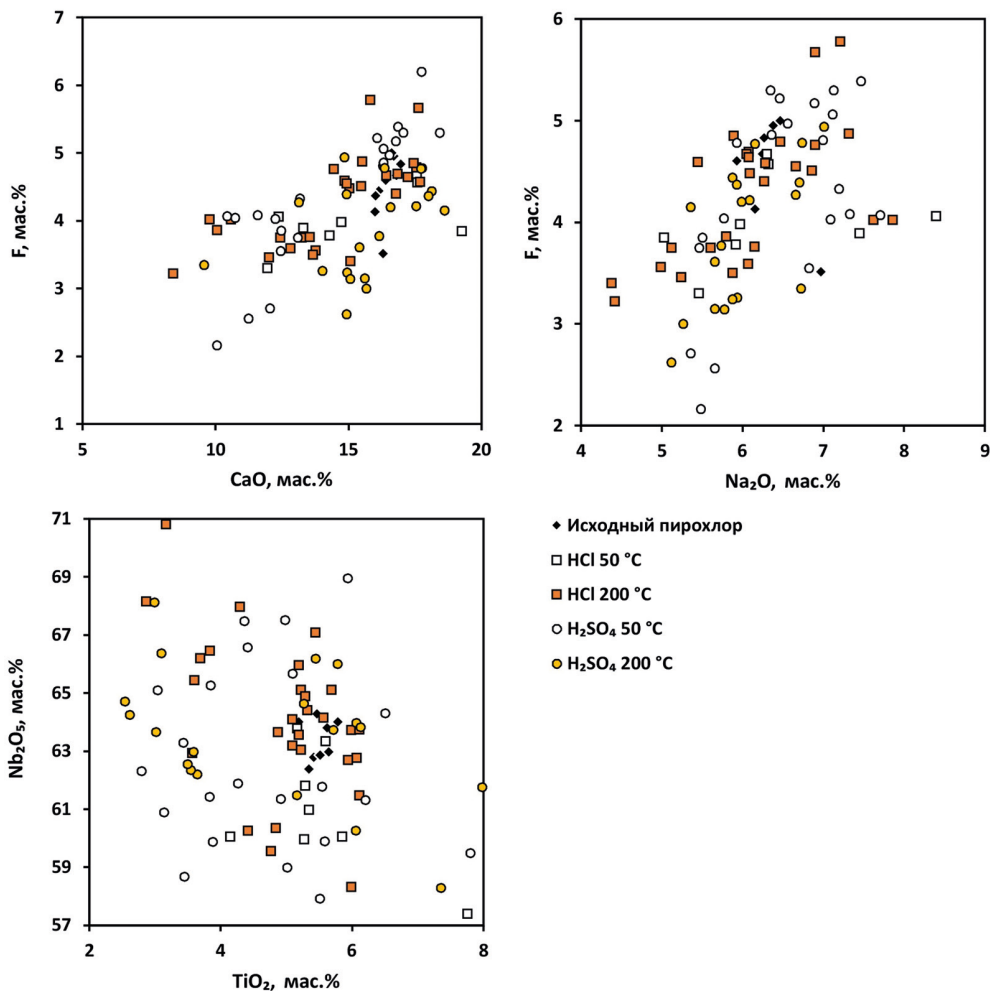


Рис. 1. Бинарные диаграммы состава пирохлоров до и после экспериментов

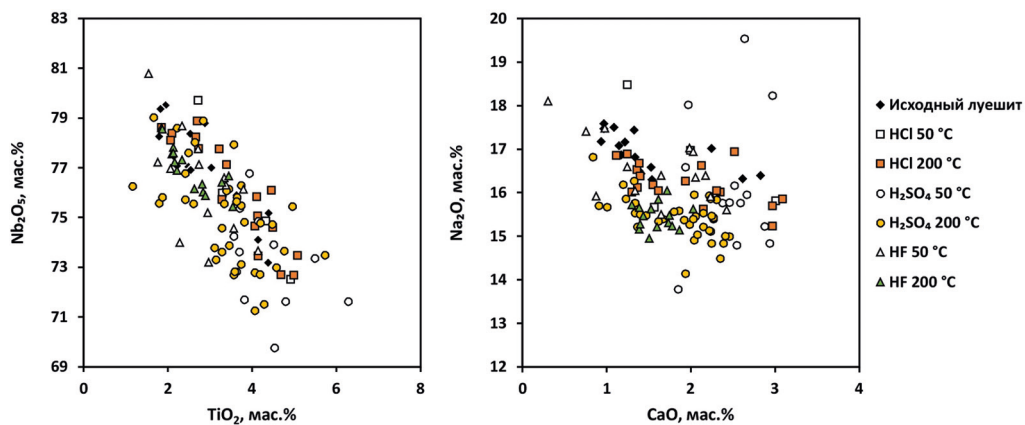


Рис. 2. Составы луешитов до и после экспериментов

Исследование минералов после экспериментов показало, что кристаллы рутила и анатаза оказались устойчивы к химическому воздействию всех растворов кислот как при 50, 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 и сохраняют форму зерен и состав, за исключением эксперимента с плавиковой кислотой при 200 °С, в котором были заметны признаки незначительного растворения как по краям кристаллов, так и проникшего в глубь них (табл. 1, рис. 2 и 3, б).

Анализ кристаллов пирохлора после контакта с соляной и серной кислотами показал снижение содержаний СаО до 8 мас.%; TiO₂ до 2.5 мас.%; Na₂O до 4.5 мас.%; Nb₂O₅ до 58–61 мас.% (табл. 1 и рис. 1). Реакция с плавиковой кислотой привела к интенсивному выщелачиванию пирохлоров и замещению флюоритом как кристаллов самих пирохлоров, так и их включений (рис. 3, в). Отметим, что в случаях, когда флюорит развивается по пирохлору, в его составе обнаруживаются примеси титана, ниобия, натрия, а когда по апатиту — может присутствовать фосфор (см. табл. 1).

На треугольных диаграммах Na-Са-вакансии и Ti-Nb-Ta составы пирохлоров, преобразованные в ходе экспериментов, образуют широкое поле вокруг составов исходных пирохлоров до экспериментов (рис. 4). Составы пирохлоров из богатых руд Томторского месторождения (Lazareva et al., 2015) в сравнении с составами пирохлоров до и после экспериментов характеризуются более высоким содержанием вакансий и образуют обособленное поле составов в верхней половине треугольника Na-Са-вакансии, однако отдельные составы томторских пирохлоров попадают в область составов пирохлоров, преобразованных в ходе экспериментов, и наоборот. В то же время нам не удалось найти других составов пирохлоров из пород и руд Томторского массива, поэтому проведенное сопоставление может быть не репрезентативным. Поле составов пирохлоров до и после экспериментов имеет большое пересечение с полем составов пирохлоров Чуктуконского массива (Чадобецкий комплекс щелочных пород) (Chebotarev et al., 2017) — особенно в области составов магматических пирохлоров. Однако некоторые составы исходных и экспериментально измененных образцов ложатся на тренд гидротермального изменения чуктуконских пирохлоров. По содержанию Ti, Nb и Ta составы пирохлоров из богатых руд Томторского месторождения также пересекаются с областью пирохлоров, преобразованных в ходе экспериментов, и большая часть составов пирохлоров до и после экспериментов и томторских пирохлоров находятся в области составов пирохлоров Чуктуконского массива.

Описанные результаты согласуются с результатами анализа 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 пирохлором содержания титана и ниобия в растворах получились в разы выше, чем в растворах из экспериментов с луешитом. Растворы серной кислоты также практически не насыщаются титаном и ниобием при 50 °С, но при 200 °С демонстрируют немного большее насыщение титаном и весьма существенно насыщаются ниобием: в раствор может перейти до 3.7 % исходного Nb₂O₅ в случае реакции с пирохлором и всего 0.1 % — при реакции с луешитом. Растворы плавиковой кислоты наиболее интенсивно

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	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
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
H2SO4, 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
H2SO4, 200 °С	Pcl+Rt+An	25.7	6.9	1900	18800	3173	25192	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	50100	502500	50.10	502.50	0.5010	5.0250	0.02329	0.91231
	Lue+Rt+An	21.0	8.2	1700	4600	2839	6164	2.84	6.16	0.0284	0.0616	0.00135	0.00755
HF, 200 °С	Pcl+Rt+An	22.4	5.5	44000	300000	73480	402000	73.48	402.00	0.7348	4.0200	0.03279	0.73707
	Lue+Rt+An	23.9	8.2	23000	58000	38410	77720	38.41	77.72	0.3841	0.7772	0.01607	0.09525

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

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

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

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

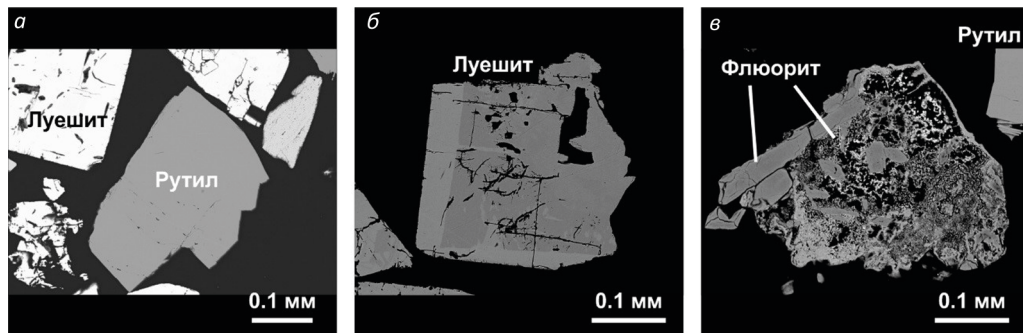


Рис. 3. Изображения минералов после экспериментов с плавиковой кислотой при 200 °С в обратно-рассеянных электронах: а — рутил и луешит; б — луешит; в — флюорит, замещающий пироксид и включения апатита

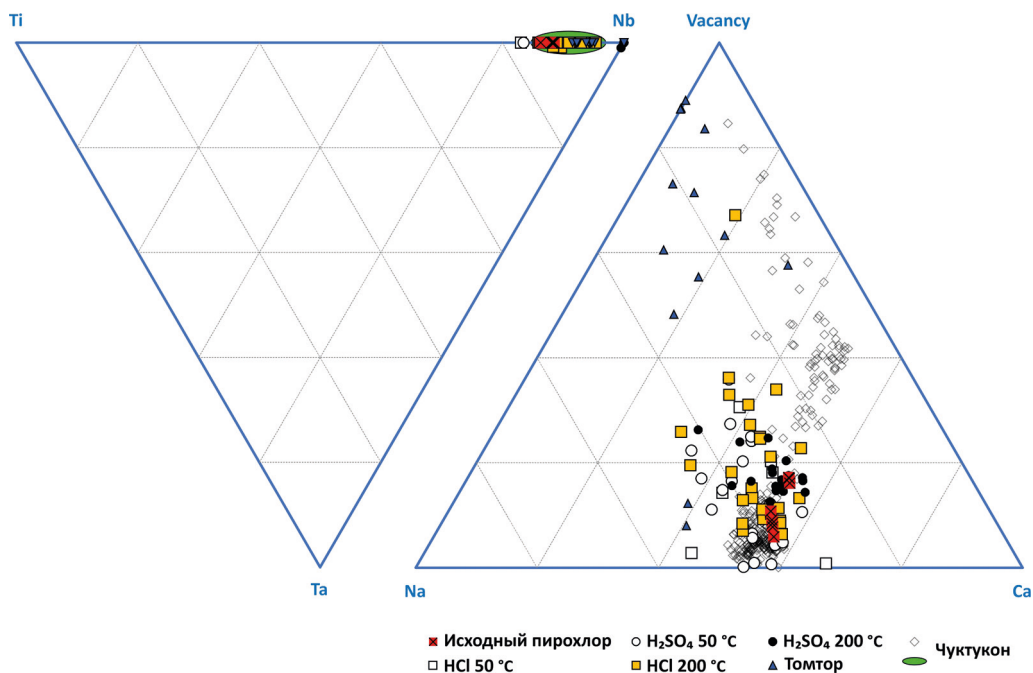


Рис. 4. Составы пироксидов до и после экспериментов и пироксидов из руд Чукотского (Chebotarev et al., 2017) и Томторского (Lazareva et al., 2015) месторождений. Составы пироксидов до и после экспериментов и пироксидов из руд Томторского месторождения пересчитаны согласно методике (Yavuz and Yavuz, 2024)

насыщаются титаном и ниобием: при контакте с пироксидом в раствор может перейти около 2 % TiO_2 при 50 °С и около 3 % TiO_2 при 200 °С; в то время как для Nb_2O_5 эти же показатели составят около 91 и 74 % соответственно. Однако для образца с луешитом эти показатели — менее 1 % при 50 °С и 1.6 % для TiO_2 , и 9.5 % для Nb_2O_5 при 200 °С.

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что накопление титана и ниобия в растворах было обеспечено за счет распада пироксидов, так как луешит

оказался довольно устойчивым к воздействию растворов соляной, серной и плавиковой кислот, а рутил и анатаз не подвергаются растворению в них. Пироклор 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 $2\text{Tl}^{4+} \rightleftharpoons \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$ и $3\text{Tl}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{2+}$ (Werner and 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 способно приводить к повышению их концентраций в породах. Однако это зависит от состава и температуры растворов: наибольший эффект достигается в присутствии ионов фтора, а при низкотемпературных гидротермальных процессах агентом массопереноса ниобия и титана также могут быть растворы, обогащенные сульфат-ионами. С учетом того, что, например, карбонатиты зачастую богаты сульфатами и/или сульфидами, участие таких растворов в ходе поздних преобразований представляется вполне вероятным.

Литература/References

- Andersen, A. K., Clark, J. G., Larson, P. B., Neill, O. K. (2016). Mineral chemistry and petrogenesis of a HFSE(+HREE) occurrence, peripheral to carbonatites of the Bear Lodge alkaline complex, Wyoming. *American Mineralogist*, 101 (7), 1604–1623. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5532>
- 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*, 641, 121767. <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). Carbocearnite from Bear Lodge, Wyoming: Crystal chemistry, paragenesis, and rare-earth fractionation on a microscale. *American Mineralogist*, 102 (6), 1340–1352. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6046>
- Chebotaev, D. A., Doroshkevich, A. G., Klemm, R., Karmanov, N. S. (2017). Evolution of Nb-mineralization in Chukotkon carbonatite massif, Chadobets upland (Krasnoyarsk territory, Russia). *Periodico di Mineralogia*, 86, 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 Akademii nauk*, 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-Пироклор ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *Journal of Applied Physics*, 95, 5949–5971.
- 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. <https://doi.org/10.1180/0026461046860230>

- Geisler, T., Pöml, P., Stephan, T., Janssen, A., Putnis, A. (2005a). Letter: Experimental observation of an interface-controlled pseudomorphic replacement reaction in a natural crystalline pyrochlore. *American Mineralogist*, 90 (10), 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. (2005b). Experimental hydrothermal alteration of crystalline and radiation-damaged pyrochlore. *Journal of Nuclear Materials*, 344 (1-3), 17–23. <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*, 88, 461–480. <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. (2020). Mineralogy and geochemistry of the Morro dos Seis Lagos siderite carbonatite, Amazonas, Brazil. *Lithos*, 360/361, 105433. <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*, 8 (8), 281–300. <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*. <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. and 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>
- Nasraoui, M. and 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. and Hernandez, L. B. (2012). Mineral chemistry and potential applications of natural-multi-doped hydrothermal rutile from porphyrycopper deposits. In: It-Meng (Jim) Low, ed., *Rutile: Properties, Synthesis and Applications*, 209–228.
- Schirra, M. and Laurent, O. (2021). Petrochronology of hydrothermal rutile in mineralized porphyry Cu systems. *Chemical Geology*, 581, 120407. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120407>
- Shapovalov, Yu. B., Chevychelov, V. Yu., Korzhinskaya, V. S., Kotova, N. P., Redkin, A. F., Konyshev, 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*, 158, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.015>
- U.S. Geological Survey (2015). *Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey*. <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*, 215, 103509. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103509>
- Werner, M. and 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. <https://doi.org/10.1180/min-mag.2017.081.014>

Wu, B., Hu, Y. Q., Bonnetti 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*, 132, 104059. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104059>

Yavuz, F. and 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>

Статья поступила в редакцию 30 апреля 2024 г.
Статья рекомендована к печати 18 сентября 2024 г.

Информация об авторах:

Чеботарев Дмитрий Александрович — <https://orcid.org/0000-0002-0354-2361>,
chebotarev@igm.nsc.ru

Сарыг-оол Багай-оол Юрьевич — <https://orcid.org/0000-0002-8611-2542>, sarygool@igm.nsc.ru

Козлов Евгений Николаевич — <https://orcid.org/0000-0002-7809-4866>, kozlov_e.n@mail.ru

Фомина Екатерина Николаевна — <https://orcid.org/0000-0002-9134-943X>, fomina_e.n@mail.ru

Сидоров Михаил Юрьевич — <https://orcid.org/0000-0002-9992-6617>, eslingur@yandex.ru

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

D. A. Chebotarev^{1,2}, B. Yu. Saryg-ool¹, E. N. Kozlov²,
E. N. Fomina², M. Yu. Sidorov²

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
3, pr. Akademika Koptuyuga, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

² Geological Institute of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences,
14, ul. Fersmana, Apatity, 184209, Russian Federation

For citation: Chebotarev, D. A., Saryg-ool, B. Yu., Kozlov, E. N., Fomina, E. N., Sidorov, M. Yu. (2024). The mobility of titanium and niobium during low temperature hydrothermal transformation and weathering of oxides of niobium (pyrochlore, lueshite) and titanium (rutile, anatase). *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 69 (4), 810–823. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2024.410> (In Russian)

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

* The study was carried out using funds from the state assignment of the Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences no. 122041400241-5 (expendable materials for experiments) and the Russian Science Foundation grant no. 23-77-01075 (starting materials, analytical work).

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. 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.

Keywords: rutile, anatase, pyrochlore, luesite, weathering, niobium mobility, titanium mobility, hydrothermal solutions, acid solutions.

Received: April 30, 2024
Accepted: September 18, 2024

Authors' information:

Dmitry A. Chebotarev — <https://orcid.org/0000-0002-0354-2361>, chebotarev@igm.nsc.ru

Bagai-ool Yu. Saryg-ool — <https://orcid.org/0000-0002-8611-2542>, sarygool@igm.nsc.ru

Evgeniy N. Kozlov — <https://orcid.org/0000-0002-7809-4866>, kozlov_e.n@mail.ru

Ekaterina N. Fomina — <https://orcid.org/0000-0002-9134-943X>, fomina_e.n@mail.ru

Mikhail Yu. Sidorov — <https://orcid.org/0000-0002-9992-6617>, eslingur@yandex.ru