

Псевдорутил-лейкоксен-кварцевые руды Тимана – новый генетический вид титанового сырья: перспективы промышленного освоения

А.Б. Макеев^{1*}, С.Г. Скублов^{2,3}, О.Л. Галанкина², Е.А. Васильев³, А.О. Красоткина²

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

²Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Два крупнейших месторождения России – Ярегское и Пижемское – относятся к одному генетическому типу: гидротермально-метаморфические коренные месторождения. Они расположены в одной тиманской структуре на расстоянии не более 230 км друг от друга. По суммарным утвержденным запасам и прогнозным ресурсам диоксида титана ресурсы этих месторождений приближаются к 70% от общероссийских и составят в недалеком будущем основу используемого в России промышленного титанового сырья. В интересах технологической минералогии детально изучены морфологические особенности, внутреннее строение, химический состав зерен двух главных титановых минеральных фаз – лейкоксена и псевдорутила, полиморфы TiO_2 , а также состав минеральных микровключений в этих фазах. В Институте геологии и геохронологии докембрия РАН методом SEM-EDS проанализированы составы всех минеральных фаз в полированных препаратах лейкоксена и псевдорутила, получено 147 химических анализов в точке (диаметр зонда – 2–3 мкм) и сканированием по площади (20×20 мкм) множество изображений полированных зерен анатаза, лейкоксена и псевдорутила. В самих зернах лейкоксена в виде включений диагностировано и охарактеризовано 12 минеральных фаз: псевдорутил, рутил, анатаз, кварц, гидромусковит-иллит, каолинит, сидерит, циркон, ксенотим, пирит, флоренсит, монацит и куларит. Полиморфы TiO_2 заверены рамановской спектроскопией и рентгенодифракционным анализом. Получены новые подтверждения того, что превращение ильменита в лейкоксен происходит гидротермальным путем через промежуточные фазы – Fe-рутил и псевдорутил; показано укрупнение кристалликов рутила в самом зерне лейкоксена; нахождение вторичных кристаллов сидерита, флоренсита и других внутри изученных зерен.

Ключевые слова: Пижемское месторождение, Ярегское месторождение, гидротермально-метаморфогенный генезис, лейкоксен, псевдорутил, рутил, анатаз

Для цитирования: Макеев А.Б., Скублов С.Г., Галанкина О.Л., Васильев Е.А., Красоткина А.О. (2023). Псевдорутил-лейкоксен-кварцевые руды Тимана – новый генетический вид титанового сырья: перспективы промышленного освоения. *Георесурсы*, 25(3), с. 163–174. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.3.10>

Введение

В структуре общероссийских запасов доля двух тиманских собственно титановых месторождений – Ярегского нефтетитанового (Южный Тиман) и Пижемского титанового (Средний Тиман) – приближается к 70%. В Ярегском месторождении Государственной комиссии по запасам полезных ископаемых (ГКЗ) утверждены запасы 66,8 млн т TiO_2 по категориям A+B+C, а запасы Пижемского месторождения на ~10% его площади – в 12,8 млн т TiO_2 по категориям C_1+C_2 . Прогнозные ресурсы титановых руд Пижемского месторождения оценены по категории P_1 – 2,5 млрд т (на лицензионной площади 35 км² АО «РУСТИТАН») и по категории P_2 – 7 млрд т всего месторождения на площади 90 км² (Макеев, 2021). Ярегское и Пижемское титановые месторождения расположены в единой тиманской структуре (рис. 1) на расстоянии ~230 км друг от друга, обладают близким геологическим

строением (Первушин и др., 2012; Макеев, 2016, 2021; Скублов и др., 2022а), залегают на рифейских глинистых сланцах ($PR_{3,h}$) фундамента и перекрыты вулканогенно-осадочной толщей средне-верхнего девона (D_{2-3}). Новые данные, появившиеся после 2020 г., а именно утверждение ГКЗ запасов Пижемского месторождения, дополняют и актуализируют анализ обеспеченности российской промышленности титановым сырьем (Быховский, Ремизова, 2021). Недавнее полное решение технологических вопросов переработки псевдорутил-лейкоксен-кварцевых руд в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН) (Садыхов и др., 2022) с получением товарных продуктов (пористого рутила, псевдорутила и волластонита), а также ожидаемое решение логистических вопросов (утверждение правительством РФ проекта строительства железнодорожной магистрали Сосногорск – Инди́га, которая пройдет в непосредственной близости от Пижемского месторождения) смещают центр внимания в Тиманский регион.

Институты Российской академии наук (Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ), Институт геологии и геохронологии докембрия (ИГГД), Геологический институт (ГИН),

* Ответственный автор: Александр Борисович Макеев
e-mail: abmakeev@mail.ru

© 2023 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

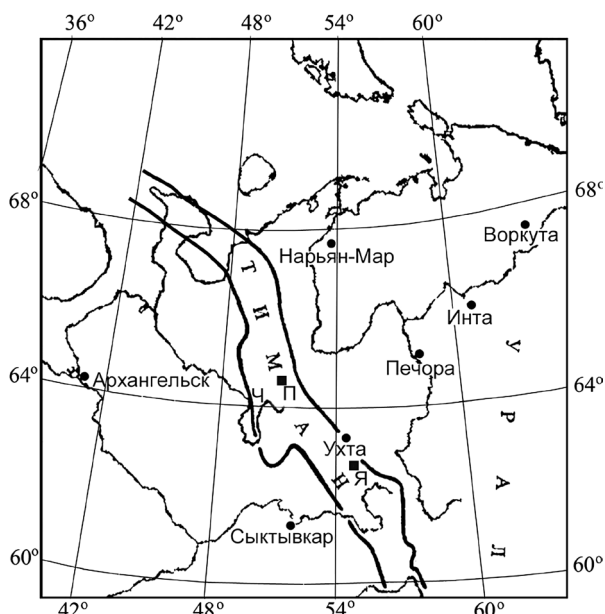


Рис. 1. Географическая схема северо-восточной части Европейской России с расположением в пределах Тимана двух крупнейших титановых месторождений: П – Пижемское, Я – Ярегское

ИМЕТ и др.) деятельно включились в исполнение поручений Президента России (28.06.2022 № Пр-1130, п. 3 а)–в)) «по определению приоритетов развития минерально-сырьевой базы твердых полезных ископаемых в увязке с прогнозом научно-технологического развития Российской Федерации в целях создания перспективной высокотехнологичной продукции и материалов на долгосрочную перспективу».

Ввод в эксплуатацию в ближайшее время этих двух тиманских месторождений является актуальной задачей, решение которой на сотни лет закроет необходимость в поисках сырья и покроет все потребности России в металлическом титане, белых и цветных пигментах на основе TiO_2 . Особый промышленный интерес представляют также вышележащие вскрышные породы – кварцевые песчаники стекольного качества (с 97–99 SiO_2 и 0,01–0,30 мас. % FeO). Пижемское месторождение отличается от Ярегского экономически более выгодным способом добычи (карьерным, а не шахтным), отсутствием нефти, но более сложным полиминеральным составом (Макеев, 2016, 2021). Главные титановые фазы в Пижемском месторождении – это псевдорутил и лейкоксен, а в Ярегском – только лейкоксен.

Лейкоксен – это композитная фаза $2TiO_2 \cdot SiO_2$, сложенная сагенитовой решеткой рутила (анатаза) с импрегнированным в нее кварцем (15–40%). Псевдорутил тоже является композитной фазой, состоящей из минерала псевдорутила ($Fe^{3+}_x Fe^{2+}_y Mn^{2+}_z$) Ti_3O_9 , также с большим количеством микровключений кварца (10–22%).

По классификации специалистов Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского (Тигунов и др., 2005), метаморфогенные собственно титановые месторождения с основной титановой фазой лейкоксом (одно из которых – Ярегское нефтетитановое, а второе – Пижемское титановое) относятся к лейкоксен-кварцевым (по преобладающим минеральным формам) коренным месторождениям.

Оба месторождения уникальны по запасам. Пижемское месторождение уникально и по минеральному составу руд (Макеев, 2016), в нем имеются главные титановые фазы – псевдорутил и лейкоксен. Подобных месторождений больше нет ни в России и ни в мире. Мы предлагаем в классификацию титановорудных месторождений среди метаморфогенных месторождений включить новый генетический подтип – псевдорутил-лейкоксен-кварцевый (Макеев, 2021; Sadyhov et al., 2021).

Известно, что реликтовый ильменит и псевдорутил (гидротермально-метаморфогенный минерал) присутствуют в небольшом количестве (до 6% от суммарного содержания титановых фаз) в глубоких горизонтах Ярегского месторождения в водонасыщенных сортах рудных песчаников (Швецова, 1975). В Пижемском месторождении, по данным настоящего исследования, наибольшее распространение получил рутиловый лейкоксен. Отметим только, что при изучении под бинокляром на поверхности плоских зерен желтого лейкоксена часто наблюдаются вторичные выделения мелких кристаллов голубого анатаза размером до нескольких микрон в виде своеобразных венчиков. В полированных препаратах методом рамановской спектроскопии нами анатаз не обнаружен.

Первое исследование по диагностике и соотношению полиморфов TiO_2 (рутила, анатаза и брукита) в подстилающих рифейских сланцах и титаносодержащих песчаниках Ярегского месторождения проведено И.В. Швецовой (1975). По морфологическим признакам в полированных препаратах (при больших увеличениях) с применением рентгенофазового анализа она установила, что в крупной фракции (0,52–0,32 мм) ярегского лейкоксена преобладает рутиловый полиморф TiO_2 (~ 80%), в средней фракции увеличивается доля рутил-анализового лейкоксена, а в мелкой фракции (0,08–0,03 мм) преобладает анатазовый лейкоксен (~ 60%). В этом же направлении увеличивается доля TiO_2 и уменьшается содержание SiO_2 в лейкоксене. Рассчитано среднее соотношение полиморфов TiO_2 во флотационных технологических пробах рудного лейкоксена – рутиловый (70%) : рутил-анатазовый (20%) : анатазовый (10%). В то же время ею было сделано предположение о том, что в гипергенных условиях прямо в породе могут происходить полиморфные превращения TiO_2 , а именно: метастабильный анатаз превращается в рутил (Швецова, 1975). Это предположение опровергается современными экспериментальными рентгеноструктурными данными, которые свидетельствуют о высокотемпературных условиях полиморфного перехода анатаз → рутил при температурах порядка 850–920 °C (Белая и др., 2018).

Актуальной задачей остается установление и доказательство гипотезы коренного гидротермально-метаморфогенного генезиса собственно титановых месторождений в связи с установлением практических поисковых признаков для обнаружения новых подобных месторождений как на Тимане, так и в других регионах России (Макеев, Брянчанинова, Красоткина, 2022).

Цель настоящей работы – детально рассмотреть морфологию, химический состав лейкоксена и псевдорутила, всех минералов, входящих в их состав в виде включений, соотношение полиморфных модификаций рутила и анатаза, выявить и обсудить новые аргументы в пользу

гидротермально-метаморфогенной гипотезы генезиса тиманских титановых месторождений.

Объект исследования

Для сравнительного исследования состава лейкоксена отобраны пять рудных концентратов двух месторождений: из Ярегского – проба МЯР (флотационный концентрат), из Пижемского три пробы лейкоксена – МПЛ-1, МПЛ-2, ПЖ-45 (отличающиеся по способу выделения: флотационный, гравитационный (концентрационный стол), разделение в тяжелых жидкостях соответственно) и магнитный концентрат – проба псевдорутила МПИ-2. Представительные выборки зерен титанового концентрата всех пяти проб были запрессованы в одну шайбу (полированный препарат с пятью дорожками), на котором проводили микрозондовые и исследования с помощью рамановской спектроскопии. Изучение распространения, взаимоотношений и состава полиморфных разновидностей диоксида титана (рутила и анатаза) в Ярегском месторождении проведено на двух фракциях лейкоксена (отличающихся по размерности), полученных из одной крупной технологической пробы: 1) мелко- и среднезернистая фракция лейкоксена (0,25–1,0 мм) из флотоконцентрата крупной технологической пробы; 2) микрозернистая (< 0,1 мм) фракция, которая была отмыта в бромформе, тем самым получен концентрат минералов с плотностью > 4,0 г/см³. Из этой фракции ранее были выделены зерна акцессорных рудных минералов и исследованы их состав и изотопный возраст: монацита (Макеев и др., 2020), рутила (Скублов и др., 2022а), циркона (Красоткина и др., 2020;

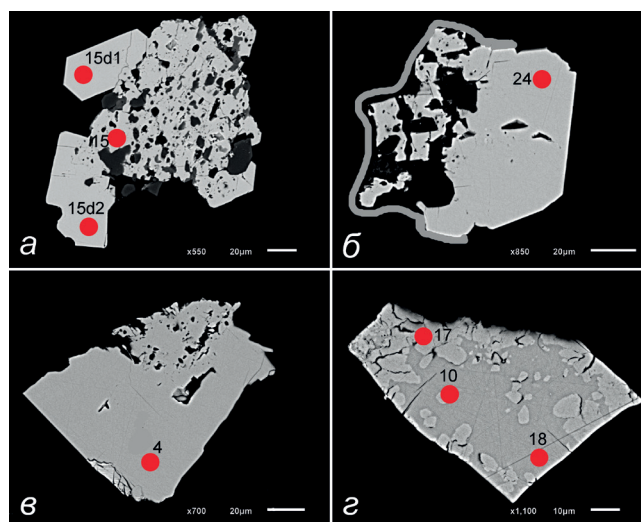


Рис. 2. Изображения (режим BSE) типичных мелких кристаллов анатаза из Ярегского месторождения: а, б – нарастание новообразованных кристаллов анатаза на зерна анатазового лейкоксена (15 и 24), черные включения – кварц; в – отдельный кристалл анатаза (4); г – фрагмент сростка (17) рутила и анатаза (белый). Красные точки – расположение зонда рамановской спектроскопии и номера спектров

Скублов и др., 2022б). На рис. 2 показаны характерные новообразованные дипирамидальные кристаллы анатаза и срастание зерен рутила и анатаза из микрозернистой фракции. Химический рентгенофлуоресцентный анализ всех пяти рудных концентратов на главные оксиды и микрокомпоненты (табл. 1, 2) позволил выявить основные

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
МЯР	28,30	64,35	3,46	1,86	0,009	0,08	0,19	0,79	0,08
МПЛ-1	21,68	69,71	2,95	1,84	0,056	0,17	0,18	0,98	0,06
МПЛ-2	21,95	68,87	3,12	2,11	0,062	0,19	0,19	0,97	0,06
ПЖ-45	33,18	61,89	2,00	1,26	0,010	0,01	0,16	0,95	0,05
МПИ-2	13,96	56,18	2,35	22,88	1,242	0,06	0,14	0,74	0,05

Табл. 1. Химический состав, мас. %, титановых концентратов Ярегского и Пижемского месторождений (редкие элементы – ррт), аналитик А.И. Якушев

Образец	P ₂ O ₅	ZrO ₂	ППП	Сумма	Cr	Sr	Th	Y	Nb
МЯР	0,12	0,159	0,36	99,76	100	103	44	120	530
МПЛ-1	0,32	0,283	1,40	99,63	160	568	48	90	620
МПЛ-2	0,37	0,449	1,19	99,53	220	630	50	160	710
ПЖ-45	0,11	0,070	0,14	99,83	14	179	34	76	184
МПИ-2	0,23	0,041	1,78	99,65	440	587	66	120	450

Продолжение табл. 1

Образец	Qzt	Ilr	Kln	Sid	Chl	Apt	Zrn	Lec	PsRt	Сумма
МЯР	23,67	7,18	1,44	0,00	0,90	0,14	0,237	66,43	0,00	100,00
МПЛ-1	15,34	8,91	0,00	2,22	0,86	0,30	0,422	71,96	0,00	100,00
МПЛ-2	16,49	8,82	0,00	1,69	0,90	0,33	0,670	71,09	0,00	100,00
ПЖ-45	2,87	8,64	0,00	0,00	0,76	0,02	0,104	87,62	0,00	100,01
МПИ-2	1,30	6,73	0,00	3,48	0,67	0,11	0,061	15,59	72,14	100,06

Табл. 2. Нормативный пересчет химических анализов концентратов на минеральный состав (%). Примечание. Проба МЯР – флотационный концентрат из Ярегского месторождения; три пробы лейкоксена МПЛ-1, МПЛ-2, ПЖ-45 из Пижемского месторождения – флотационный, гравитационный (концентрационный стол) и разделение в тяжелых жидкостях; проба МПИ-2 – магнитный концентрат псевдорутила. Qzt – кварц, Ilr – иллит, Kln – каолинит, Sid – сидерит, Chl – хлорит, Apt – апатит, Zrn – циркон, Lec – лейкоксен, Rt – рутил, PsRt – псевдорутил, Ant – анатаз, Ilm – ильменит. Кварц рассчитан как свободный минерал в отличие от SiO₂, входящего в состав силикатов и в виде включений в титановых фазах лейкоксена и псевдорутила

различия в составе исследуемых титановых концентратов. Рентгенодифракционный анализ позволил установить фазовый минеральный состав титановых концентратов (рис. 3, табл. 3). Диагностика полиморфов TiO_2 анатаза и рутила мелкой фракции Ярегского месторождения проведена с помощью рамановской спектроскопии (рис. 4). Как оказалось, большая часть мелких (40–80 мкм) зерен и кристалликов TiO_2 представлена именно анатазом. Более крупные зерна ярегского лейкоксена (0,2–0,5 мм), так же как и все пижемские, по данным рамановской спектроскопии, сложены преимущественно рутилом (рис. 5). Рентгенодифракционный анализ позволил уточнить, что все концентраты песчаной (псаммитовой) фракции в минимальном количестве содержат анатаз от 0,8% до 5%, максимальное количество анатаза оказалось в ярегском концентрате, минимальное – в псевдорутиловом.

Материалы и методы

Полный химический анализ всех пяти рудных титановых концентратов проведен с помощью волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра MagiXPRO («Philips Analytical B.V.», Нидерланды) в ИГЕМ РАН (аналитик А.И. Якушев). Главные оксиды определяли в плавленных

с тетраборатом лития таблетках, отдельно устанавливали потери после прокаливания (ППП), микрокомпоненты анализировали в прессованных таблетках (табл. 1) согласно методике НСАМ № 439-РС.

Химический состав зерен лейкоксена и минералов-включений на уровне главных элементов определен методом SEM-EDS в ИГТД РАН (аналитик О.Л. Галанкина) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6510LA (JEOL, Япония) с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL, Япония). Шайбы с зернами лейкоксена и полиморфов TiO_2 напыляли углеродом. Анализ проводили в точке размером 2–3 мкм сканированием по площади квадрата со стороной около 20 мкм с ускоряющим напряжением 20 кВ и током 1 нА. Время накопления каждого спектра составляло 35 с, в качестве стандартов использовали природные минералы, чистые оксиды и металлы. Для коррекции матричных эффектов применяли алгоритм ZAF. Изображение объектов снимали в режимах SE и BSE при разных увеличениях.

Для диагностики полиморфов TiO_2 и других минералов применена рамановская спектроскопия. В СПбГУ измерения проводили на спектрометре Renishaw inVia (международная компания Renishaw) (аналитик Е.А. Васильев),

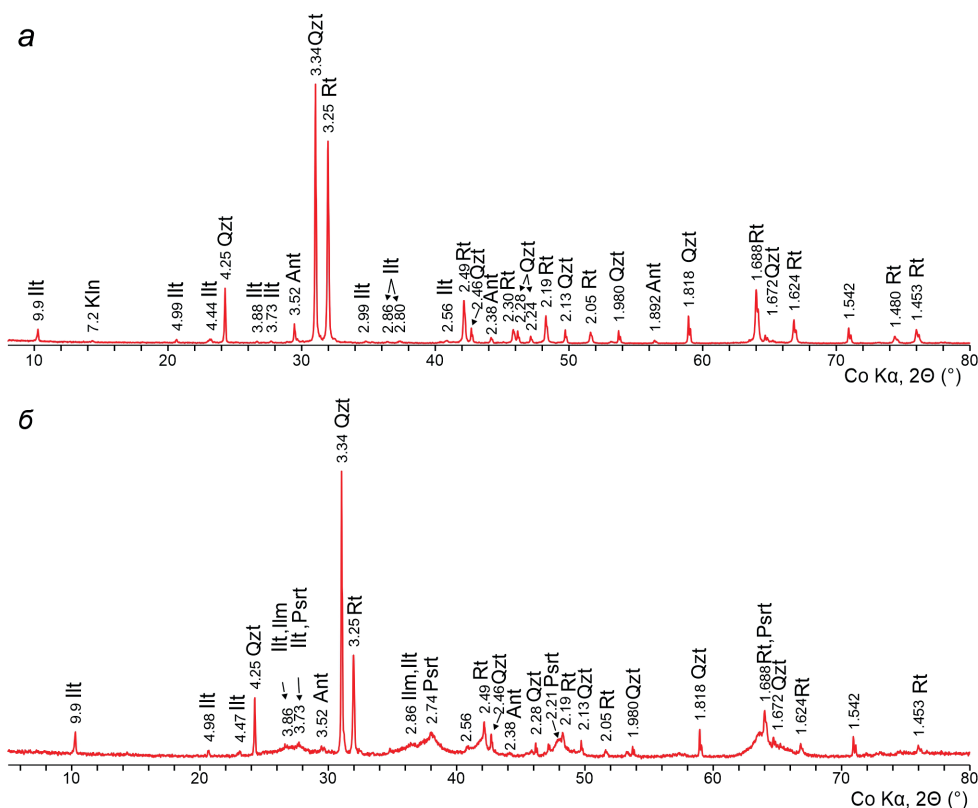


Рис. 3. Рентгенограммы образцов: а – МПЛ-2, концентрат пижемского лейкоксена, б – МПИ-2, концентрат пижемского псевдорутила

Образец	Qzt	Ilm	Kln	Rt	PsRt	Ilm	Ant	Rt/Ant
МЯР	60,2	–	–	34,7	–	–	5,1	6,80/1
МПЛ-1	32,6	8,8	1,1	52,7	1,3	–	3,5	15,06/1
МПЛ-2	36,4	9,0	2,1	49,5	–	–	3,0	16,50/1
ПЖ-45	22,1	10,6	1,5	56,7	7,5	–	1,6	35,44/1
МПИ-2	17,1	5,8	–	9,1	56,3	10,9	0,8	11,37/1

Табл. 3. Минеральный состав титановых концентратов Ярегского и Пижемского месторождений (%) по данным рентгенодифракционного анализа, аналитик В.В. Крупская. Примечание. Кварц определен рентгенодифракционным анализом суммарно как свободный минерал, а также в виде микровключений в титановых фазах лейкоксена и псевдорутила

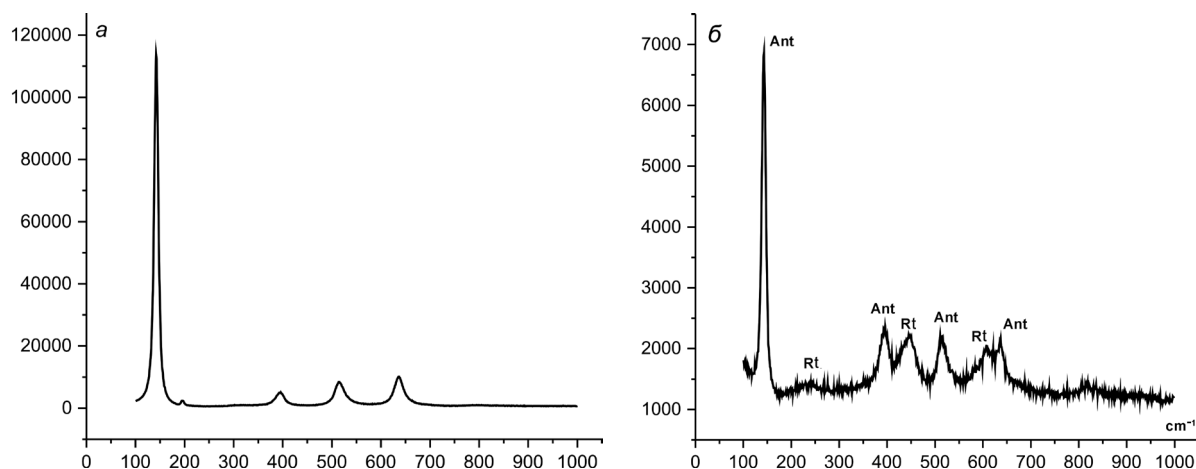


Рис. 4. Рамановские спектры: а – кристалла анатаза (15d1) из Ярегского месторождения с характерными пиками: 145, 195, 395, 520, 635 см^{-1} ; б – смеси выделений рутила (Rt) и анатаза (Ant) в зерне № 17 из Ярегского месторождения (см. рис. 1) с характерными пиками: анатаз – 145, 395, 520, 635 см^{-1} , рутил – 240, 450, 610 см^{-1}

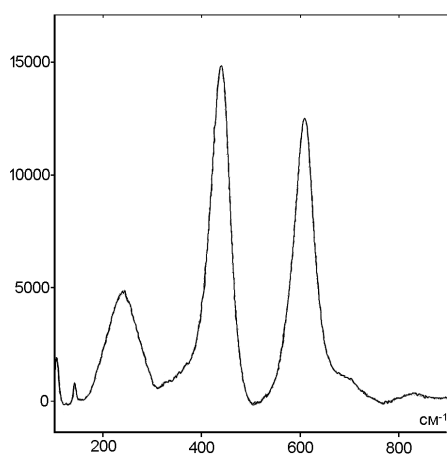


Рис. 5. Типичный рамановский спектр рутила. Перекристаллизованные кристаллы рутила размером 50–150 мкм из зерна пижемского лейкоксена с пиками – 240, 450, 610 см^{-1}

в ГИН РАН использовали спектрометр ИнСпектр R532 (EnSpectr, Россия) (аналитик А.С. Новикова), ширина зонда 20 мкм.

Рентгенодифракционный анализ порошковых препаратов проводился в лаборатории кристаллохимии минералов им. Н.В. Белова (ИГЕМ РАН) при помощи рентгеновского дифрактометра Proto AXRD (Proto, Канада). Рабочий режим – 30 кВ, 20 мА, кобальтовое излучение, диапазон измерений угла 2θ – 5–80°, шаг по углу сканирования 2θ – 0,02°, экспозиция – 15 с, фиксированная система фокусирующих щелей, кремниевый точечный детектор SPD-A (Proto, Канада). Диагностику минерального состава проводили методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров из базы данных PDF-2 в программном пакете Jade 6.5 компании MDI (Gates-Rector, Blanton, 2019). Количественный минеральный анализ концентрата проводили с помощью полнопрофильной обработки рентгеновских картин от неориентированных препаратов по методу Ритвельда (Rietveld, 1969).

Результаты и их обсуждение

Морфологические особенности зерен лейкоксена Ярегского и Пижемского месторождений существенно не отличаются (рис. 5–7). Зерна лейкоксена имеют форму уплощенных и удлиненных объемных эллипсоидов

размером от 0,1 до 1 мм (по длинной оси) в Пижемском месторождении и от 0,1 до 3–5 мм в Ярегском месторождении, модальный размер эллипсоидов – 0,3 мм. Встречаются конвертообразные псевдоморфозы лейкоксена по ильмениту. В Пижемском месторождении наряду с лейкоксеном в концентратах руд широко распространена другая титановая фаза – псевдорутил, она легко отделяется от лейкоксена в магнитную фракцию. Внутреннее строение зерен представляет собой сагенитовую решетку из микролитов рутила размером $(2\text{--}5) \times (10\text{--}15)$ мкм, сростающихся под углами 60° и 120°. Диагностика полиморфов диоксида титана в зернах лейкоксена обоих месторождений проведена с помощью рамановской спектроскопии в двух лабораториях. В СПбГУ получено 19 рамановских спектров мелкой фракции ярегского концентрата размерности менее 0,1 мм (рис. 2, 4). Эта мелкая фракция (рис. 2) состоит из перекристаллизованных дипирамидальных кристаллов анатаза, анатазового лейкоксена и редких сростков анатаза и рутила. В ГИН РАН было снято 50 спектров на 22 зернах полированных препаратов лейкоксена Пижемского и Ярегского месторождений (размерности более 0,1 мм), везде оказался только рутил (рис. 5).

Поровое пространство в сагенитовой рутиловой решетке заполнено выделениями кварца, в основной массе бесформенными или округлыми, очень редко ограниченными. Объем включений кварца варьирует от 10% до 42%. Кроме кварца обнаружены и по химическому составу диагностированы микровключения псевдорутита, гидромусковита-иллита, сидерита, каолинита, циркона, ксенотима, пирита, флоренсита. В качестве включений наиболее часто встречается иллит, что отражается на химическом составе лейкоксена, в котором присутствуют заметные количества оксидов алюминия и калия. Размер включений кварца, иллита, сидерита достигает 10–30 мкм; ксенотима, пирита, циркона, флоренсита доходит до 3–10 мкм. Внутри зерен как ярегского, так и пижемского лейкоксена обнаружены свидетельства прошедших процессов гидротермальной перекристаллизации: значительное укрупнение кристаллитов рутила до 10–20 мкм в ширину и до 150 мкм в длину (рис. 6, а, б, г, д; 7, а, б, е); наличие вторичных минералов сидерита, флоренсита, метамиктного иттриевого циркона.

Зерна магнитной фракции (проба МПИ-2) титановых минералов (рис. 8) Пижемского месторождения,

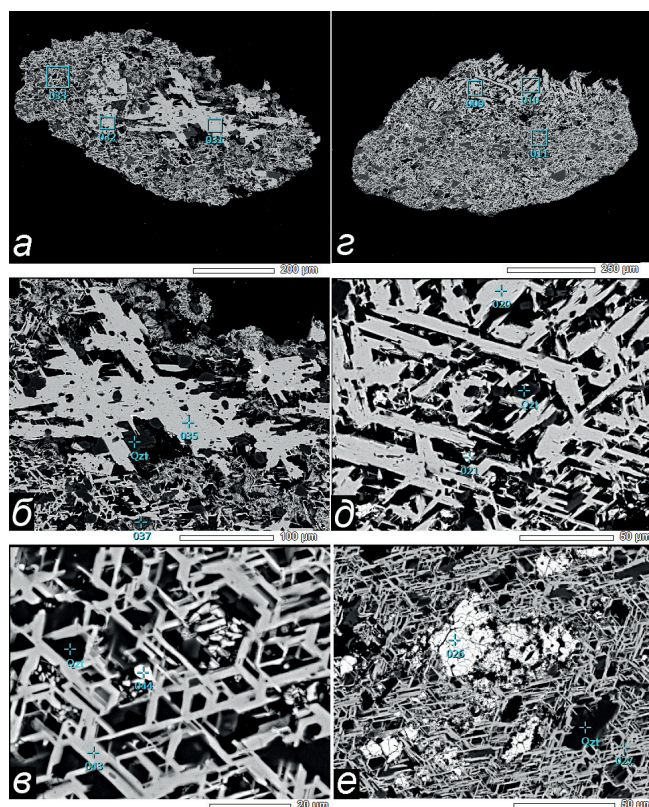
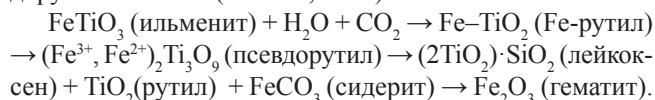


Рис. 6. Изображения (режим BSE) зерен лейкоксена (а – проба МЯР, Ярегское месторождение; з – проба МПЛ-1, Пижемское месторождение) и их увеличенных фрагментов (б, в, д, е). Рамки – места анализов сканированием по площади и расположение зонда рамановской спектроскопии, крест – точечные анализы и их номера. Белые крупные пятна – псевдуртил, Qzt – качественные определения кварца по спектру ЭДС. Номера анализов совпадают с номерами в таблицах химических анализов

по данным мессбауровской спектроскопии, состоят из псевдуртила, Fe-рутила и ильменита в пропорции 10:3:2 (Макеев, Лютоев, 2015). В полированных препаратах зерен псевдуртила (рис. 8) наблюдается закономерное замещение собственно зерен псевдуртила фазой лейкоксена, высвобождающееся железо переходит в сидерит. Это является прямым доказательством протекания гидротермальной реакции преобразования ильменита в лейкоксен через промежуточные фазы Fe-рутил и псевдуртил по схеме (Макеев, 2016):



Остаточный, до конца не прореагировавший ильменит в количестве 10,9% (табл. 3) в магнитной фракции рудного концентрата сероцветных песчаников (проба МПИ-2) вместе с рутилом и псевдуртилом зафиксирован также и рентгенодифракционным методом.

Вещственный и минералогический состав всех пяти концентратов оказался хорошо изученным благодаря химическому рентгенофлуоресцентному анализу (табл. 1), пересчету его по разработанной нами методике (Макеев, 2016) на минеральный состав (табл. 2) и оценке минералогического состава на основе рентгенодифракционного анализа (табл. 3, рис. 3). Эти два вида анализа взаимно дополняют друг друга, позволяя достоверно представить

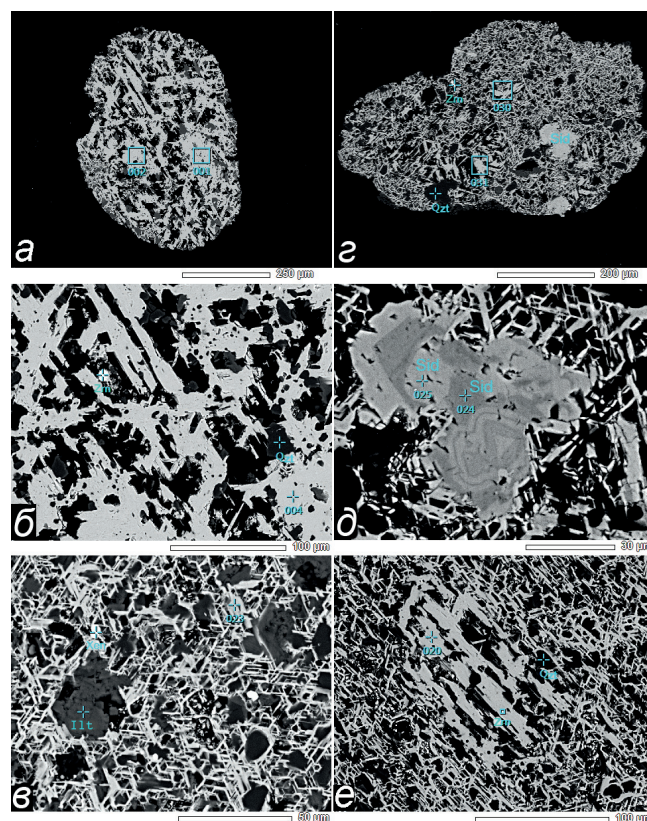


Рис. 7. Изображения (режим BSE) зерен рутилового лейкоксена. а – проба МПЛ-2, з – проба ПЖ-45 (Пижемское месторождение) и их увеличенные фрагменты (б, в, д, е), д – включения зональных кристаллов сидерита и номера их анализов. Рамки – места анализов сканированием по площади и расположение зонда рамановской спектроскопии, крест – точечные анализы и их номера по спектрам ЭДС: Qzt – кварц, Zrn – циркон, Illt – иллит, Sid – сидерит, Xep – ксенотим

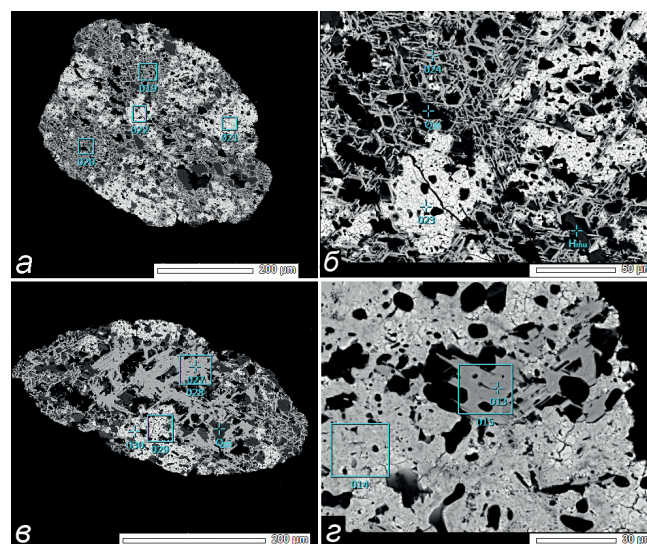


Рис. 8. Изображения (режим BSE) двух зерен (а, в) рутилового лейкоксена в сростании с фрагментами псевдуртила (белое) проба МПИ-2 и их увеличенных фрагментов (б, з), Пижемское месторождение. Рамки – места микрозондовых анализов сканированием по площади, кресты – точечные анализы и их номера

себе валовый минеральный состав концентратов. Удалось количественно определить соотношение рудных фаз лейкоксена и псевдорутила, рутила и анатаза, оценить присутствие первичного минерала ильменита в псевдорутитовом концентрате (оба минерала черного цвета и не поддаются оценке оптическим способом). Показано последовательное уменьшение содержания анатаза в концентратах от ярегского лейкоксенового к пижемскому и далее к псевдорутитовому. Стало возможным оценить количество свободного кварца в концентратах и содержание кварца, иллитита, каолинита и хлорита в виде включений в титановых фазах. Определены особенности микрокомпонентного состава концентратов двух месторождений (в ярегском лейкоксене в целом редких элементов меньше, чем в пижемском) и наследование состава Mn, Cr, Nb в псевдорутите от первичного ильменита.

Химический состав минералов, слагающих лейкоксен, изучен методом SEM-EDS в ИГД РАН, получено 147 анализов как точечных, так и сканированием по площади. При анализе объекта квадратом со стороной около 20 мкм в область анализа попадало более одного минерала, поэтому в результатах анализов зафиксированы нехарактерные для минерала-хозяина компоненты (табл. 4–7). Наиболее детально изучены составы микрокристаллов рутила (табл. 4, $n = 30$); также сканированием по площади детально определен состав собственно лейкоксена (табл. 5, $n = 56$); как сканированием по площади, так и точечными анализами охарактеризован состав псевдорутила (табл. 6, $n = 17$), в анализах сканированием по площади псевдорутила присутствует разное количество SiO_2 в виде включений кварца и глинистых минералов; впервые охарактеризован состав включений глинистого минерала – иллитита (табл. 7, $n = 11$); получено несколько анализов сидерита, циркона, ксенотима и флоренсита. Все эти минералы присутствуют и в ярегском, и в пижемском лейкоксене. Результаты анализов ($n = 23$) анатаза и рутила из микрозернистой фракции концентрата лейкоксена Ярегского месторождения опубликованы нами ранее (Скублов и др., 2022а).

Главной изоморфной примесью микронных кристаллитов рутила в лейкоксене является железо, содержание FeO варьирует от 0,03 до 1,84 мас. %, среднее 0,57 мас. % (табл. 4). Максимальное количество железа остается в рутиле из сростков зерен лейкоксеновой фазы с псевдорутитом Пижемского месторождения (проба МПИ-2). По содержанию железа рутил из ярегского и пижемского лейкоксена почти не отличается. Это остаточное железо в микролитах рутила в лейкоксене в дальнейшем было использовано технологами ИМЕТ РАН для концентрирования лейкоксена и отделения его от свободного кварца. Использован способ восстановительного обжига, при этом изоморфное железо в рутиле восстанавливается до металлического железа, затем лейкоксен с микровключениями самородного железа отделяется от основной массы кварца магнитосепарацией (Способ переработки..., 2022; Sadykhov et al., 2021).

Переменный химический состав зерен лейкоксена складывается из переменного количества в его составе трех минералов – рутила, кварца и иллитита. В большой степени результат единичного химического анализа зерна лейкоксена будет также зависеть от конкретного расположения квадрата при сканировании по площади.

№ анализа	Фото	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Сумма
1-1-2	008	–	98,98	–	0,48	99,46
1-2-2	014	–	99,65	–	0,35	100,00
1-3-2	021	–	99,48	–	0,52	100,00
1-4-2	026	–	99,92	–	0,08	100,00
1-5-2	035	0,22	98,76	0,25	0,77	100,00
1-5-1	031	3,94	94,68	0,73	0,66	100,00
1-6-2	043	–	99,22	–	0,03	99,25
1-7-2	049	0,94	98,22	0,52	0,32	100,00
2-1-1	002	–	99,76	–	0,24	100,00
2-2-1	005	2,36	97,23	–	0,41	100,00
2-3-2	016	0,40	99,33	–	0,27	100,00
2-3-3	020	–	99,20	–	0,80	100,00
2-4-2	027	–	99,30	–	0,42	99,72
2-2-5	031	0,72	98,61	0,22	0,45	100,00
3-1-2	004	–	99,51	–	0,62	100,10
3-2-2	009	–	98,68	–	1,18	99,86
3-3-2	014	–	99,77	–	0,11	99,88
3-4-2	023	0,92	98,98	–	0,10	100,00
3-5-1	026	2,30	96,40	0,66	0,65	100,00
3-5-2	029	–	99,36	–	0,43	99,79
3-1-2	005	–	99,79	–	0,21	100,00
3-2-2	011	1,29	98,52	–	0,19	100,00
3-3-2	017	–	99,03	–	0,92	99,95
3-4-2	020	–	99,11	–	0,70	99,81
3-5-3	034	0,31	98,76	0,14	0,78	99,99
5-2-2	006	0,70	97,70	–	1,60	100,00
5-2-2	010	1,52	96,38	0,32	1,84	100,10
5-2-3	013	0,67	97,76	–	1,58	100,00
5-3-2	018	0,38	98,99	0,48	0,15	100,00
5-5-1	027	–	99,73	–	0,27	100,00
Среднее, $n=30$		0,56	98,69	0,11	0,57	99,93

Табл. 4. Химический состав рутила, мас. %, аналитик О.Л. Галанкина. Примечание. В первой колонке зашифрованы: первая цифра – порядковый номер дорожки в полированном препарате и номер пробы (1 – МЯР, 2 – МПЛ-1, 3 – МПЛ-2, 4 – ПЖ-45, 5 – МПИ-2), вторая – номер зерна, третья – порядковый номер изображения. Во второй колонке номера анализов на BSE-изображениях

В результате проведенных исследований выявлено, что ярегский лейкоксен содержит несколько больше кварца, чем пижемский, средняя железистость лейкоксена находится на том же уровне, что и слагающий его рутил (среднее 0,59 мас. % FeO); содержание Al_2O_3 и K_2O в лейкоксене всецело зависит от количества включений в нем иллитита и в меньшей степени каолинита. Установлено, что количество глинистых минералов в ярегском лейкоксене несколько больше, чем в пижемском (табл. 5). В лейкоксене из сростаний с псевдорутитом находится минимальное количество глинистых минералов. Полученные нами результаты объясняют выявленные закономерности в ходе технологических экспериментов по автоклавному обескремниванию лейкоксена. В обескремненном продукте – пористом рутиле – остается заметное количество оксидов алюминия и калия из-за остаточных глинистых минералов, которые не удается удалить из лейкоксена, так как это происходит с кварцем, который связывается в реакции с CaO, в результате образуется дополнительный товарный продукт волластонит – CaSiO_3 (Способ переработки..., 2022).

№ анализа	Фото	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	Сумма
1-1-1	006	37,46	59,00	2,68	0,41	0,44	99,99
1-1-2	007	20,80	76,79	1,34	0,88	0,19	100,00
1-2-1	012	22,72	74,48	2,25	0,55	–	100,00
1-2-2	013	20,03	75,96	3,27	0,50	0,25	100,01
1-3-1	018	28,91	70,20	0,43	0,46	–	100,00
1-3-2	019	42,21	55,89	0,92	0,82	0,16	100,00
1-4-1	024	36,01	63,31	0,45	0,06	0,17	100,00
1-4-2	025	25,37	73,90	0,45	0,28	–	100,00
1-5-1	032	9,55	86,85	3,07	0,47	0,24	100,18
1-5-2	033	23,69	68,86	6,41	0,37	0,51	99,84
1-6-1	040	5,63	93,23	1,10	0,04	–	100,00
1-6-2	041	11,63	86,65	1,25	0,14	0,32	99,99
1-6-3	042	17,50	80,12	1,94	0,21	0,23	100,00
1-7-1	046	16,67	77,54	4,66	0,30	0,83	100,00
1-7-2	047	11,61	81,77	4,18	0,52	0,64	98,72
1-7-3	048	18,90	74,35	5,63	0,44	0,68	100,00
Среднее Ярега		21,79	74,93	2,50	0,40	0,29	99,93
2-1-1	053	17,78	70,41	6,94	0,36	0,69	96,18
2-1-2	054	28,67	68,07	2,12	0,23	0,25	99,34
2-1-3	055	10,39	86,83	1,89	0,31	0,57	99,99
2-1-4	056	12,30	84,72	1,97	0,49	0,51	99,99
2-2-1	008	10,32	84,23	3,91	0,56	0,98	100,00
2-3-1	009	3,64	92,12	1,86	2,03	0,35	100,00
2-3-2	010	10,85	86,17	1,79	0,89	0,30	100,00
2-3-3	011	29,10	68,56	1,42	0,46	0,46	100,00
2-4-1	024	14,46	82,00	2,38	0,49	0,68	100,01
2-4-2	025	20,48	77,16	1,50	0,44	0,42	100,00
2-5-1	029	7,39	88,23	2,84	0,76	0,79	100,01
2-5-2	030	11,59	85,36	1,92	0,45	0,68	100,00
3-1-1	001	6,28	92,42	0,71	0,36	0,25	100,02
3-1-2	002	4,35	93,20	1,44	0,67	0,35	100,01
3-2-1	007	13,38	84,53	1,23	0,86	–	100,00
3-2-2	008	11,95	83,71	2,50	1,20	0,64	100,00
3-3-1	012	21,99	77,46	0,34	0,22	–	100,01
3-3-2	013	17,91	80,53	1,00	0,32	0,25	100,01
3-4-1	018	29,76	65,37	3,34	0,50	1,04	100,01
3-4-2	019	20,08	74,41	4,15	0,37	0,99	100,00
3-5-1	027	19,12	77,86	2,23	0,21	0,58	100,00
4-1-1	001	24,06	69,49	4,67	0,54	1,25	100,01
4-1-2	002	26,64	68,49	3,51	0,36	0,99	99,99
4-2-1	009	20,93	73,86	2,96	0,33	0,69	98,77
4-2-2	010	20,09	74,87	3,66	0,33	1,05	100,00
4-3-1	013	22,13	75,97	1,11	0,63	0,16	100,00
4-3-2	014	26,29	68,12	3,85	0,35	0,24	98,85
4-4-1	018	28,73	69,28	1,21	0,53	0,25	100,00
4-4-2	019	34,96	60,35	3,28	0,38	1,03	100,00
4-5-1	030	9,28	87,96	1,38	1,38	–	100,00
4-5-2	031	7,65	91,74	0,25	0,36	–	100,00
5-2-1	015	16,73	81,26	0,45	1,56	–	100,00
5-3-1	016	24,88	74,31	0,54	0,24	–	99,97
5-3-2	017	27,43	70,30	0,45	0,20	–	98,38
5-4-1	019	22,57	74,92	0,83	1,68	–	100,00
5-4-2	020	24,51	70,88	1,61	2,67	–	99,67
5-4-3	024	5,44	94,15	0,52	0,29	–	100,40
5-5-1	028	11,99	85,56	1,39	0,72	0,21	99,87
5-6-1	032	16,95	78,49	2,65	0,85	0,61	99,55
5-6-2	033	17,75	78,40	2,30	0,98	0,57	100,00
Среднее Пижма		17,77	78,79	2,10	0,66	0,47	99,81
Среднее, n = 56		18,92	77,69	2,22	0,59	0,42	99,82

Табл. 5. Химический состав лейкоксена (сканирование по площади), мас. %, аналитик О.Л. Галанкина

Состав псевдорутита установлен с помощью точечных анализов и сканированием по площади (табл. 6). Пижемский псевдорутит в среднем содержит (мас. %): 60,96 TiO₂, 33,51 Fe₂O₃, 2,47 MnO. Кроме того, в составе псевдорутита содержатся (мас. %): 2,40 SiO₂, 0,56 Al₂O₃, 0,10 K₂O, присутствие которых обязано включениям кварца и глинистых минералов. Марганец в псевдорутите (так же как V, Nb, Cr, Ni) наследуются из первичного ильменита (Макеев, 2016). С помощью мессбауровской спектроскопии установлено (Лютюев, Макеев, 2019), что в состав псевдорутита входит как двух- так и трехвалентное железо ($\text{Fe}^{3+}_{1,66}\text{Fe}^{2+}_{0,11}\text{Mn}^{2+}_{0,11/2}\text{Ti}_{3,12}\text{O}_9$). По своему составу пижемский псевдорутит весьма похож на аризонит из Вольногорского месторождения (Украина), последний длительное время был главным сырьем для производства металлического титана на российском предприятии ПАО «Корпорация ВСППО-АВИСМА».

Проанализированы мелкие включения мусковита и глинистых минералов, которые в большинстве случаев близки по составу к иллититу (табл. 7). Небольшая примесь титана в нем может быть отнесена за счет влияния на анализ матрицы рутита, или это наследование состава титанистого биотита, по которому, скорее всего, образовался этот минерал. В одном случае нами проанализировано небольшое включение каолинита, соответствующее стандартному алюмосиликатному составу.

В зерне лейкоксена из концентрата пробы ПЖ-45 впервые обнаружены и проанализированы (рис. 7, г, д) зональные кристаллы сидерита, содержащие изоморфные примеси (мас. %): в темной зоне (анализ 024) – 48,63 FeO, 4,59 MnO и 4,22 MgO; в светлой зоне (анализ 025) – 56,91 FeO, 1,57 MnO и 0,05 MgO. Эта находка подтверждает высказанное нами предположение (Sadykhov et al., 2021) о том, что реакция гидротермального преобразования ильменита в лейкоксен проходит при участии углекислотного флюида с выносом железа и образованием сидерита.

Часто в зернах как ярегского, так и пижемского лейкоксена находятся мелкие выделения вторичного минерала редкоземельно-стронциевого-алюмофосфата – флоренсита, два из них проанализированы. Ярегский флоренсит (анализ 028) содержит (мас. %): 36,18 Al₂O₃, 32,33 P₂O₅, 2,01 FeO, 5,96 SrO, 12,27 La₂O₃, 7,68 Ce₂O₃, 1,55 Nd₂O₃, 0,22 Sm₂O₃. Пижемский флоренсит (анализ 001) содержит (мас. %): 39,51 Al₂O₃, 35,36 P₂O₅, 1,68 FeO, 1,87 SrO, 4,37 La₂O₃, 8,86 Ce₂O₃, 3,90 Nd₂O₃. Как видно, составы флоренсита из двух месторождений кардинально отличаются, ярегский в большей степени обогащен стронцием и редкими землями. Флоренсит – это вторичный минерал, образующийся по кулариту. Подобные включения флоренсита мы непосредственно наблюдали в виде включений в зернах пижемского куларита (Макеев и др., 2020), а также в виде оболочек на зернах монацита проявления Ичетью (Makeyev, Makeyev, 2011).

Микровключения циркона часто встречаются в лейкоксене обоих месторождений (рис. 7, б, г, е), одно из них из Ярегского месторождения (анализ 027) удалось проанализировать (мас. %): 63,84 ZrO₂, 25,12 SiO₂, 1,62 Al₂O₃, 0,72 FeO, 1,81 CaO, 4,28 Y₂O₃, 1,34 HfO₂, 1,23 UO₂. Состав минерала явно свидетельствует о том, что это гидротермально измененный метамиктный циркон, который довольно часто встречается в Пижемском

№ Анализа	Фото	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	Сумма
2-3-1	017	–	60,74	–	36,97	2,27	–	99,98
2-3-2	021	6,14	59,50	0,29	31,73	2,34	–	100,00
2-4-1	023	–	61,30	–	35,69	3,00	–	99,99
2-4-2	026	0,42	60,93	0,23	35,82	2,60	–	100,00
3-2-1	010	–	62,02	–	35,31	2,66	–	100,00
3-5-1	030	–	62,43	–	34,90	2,67	–	100,00
5-1-1	004	–	61,12	–	36,28	2,60	–	100,00
5-2-1	007	0,35	66,37	–	32,53	0,76	–	100,00
5-2-2	008	–	60,88	–	36,62	2,47	–	99,98
5-2-3	009	3,74	60,44	0,56	33,43	1,82	–	100,00
5-2-4	014	0,83	64,44	0,64	32,80	1,28	–	99,98
5-4-1	021	2,64	60,10	0,97	33,35	2,70	0,25	100,00
5-4-2	022	12,29	53,67	1,37	29,72	2,61	0,34	100,00
5-4-3	023	–	61,02	–	35,56	3,51	–	99,97
5-5-1	029	12,62	54,77	4,04	25,55	2,24	0,77	100,00
5-5-2	030	–	62,18	–	33,77	3,99	–	99,94
5-6-1	034	1,840	64,34	1,35	29,58	2,51	0,37	100,00
Среднее, n = 17		2,40	60,96	0,56	33,51	2,47	0,10	99,99

Табл. 6. Химический состав псевдорутила, мас. %, аналитик О.Л. Галанкина

№ Анализа	Фото	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1-1-3	010	48,82	1,38	33,31	1,56	0,46	0,09	8,47	94,09
1-4-1	029	50,19	1,31	33,72	1,01	1,21	0,71	9,84	97,99
1-5-1	037	49,44	1,14	33,64	1,98	1,02	0,74	7,66	95,62
1-7-1	051	50,64	1,36	34,18	0,72	1,10	0,80	8,19	96,99
2-2-1	006	51,74	1,82	33,24	1,47	1,04	0,22	8,41	97,94
2-3-1	018	49,49	1,31	32,49	1,67	1,06	0,19	9,79	96,00
2-5-1	032	47,60	1,47	33,36	1,66	0,81	0,30	10,25	95,45
3-4-1	020	47,74	1,02	31,19	1,77	1,55	0,31	11,40	94,98
4-1-1	003	49,51	0,77	31,24	1,03	1,11	–	10,53	94,19
4-3-1	015	48,09	1,28	31,72	1,75	1,50	–	10,58	94,92
5-2-1	011	47,99	1,30	34,97	1,57	0,19	0,17	10,72	96,91
Среднее, n = 11		49,20	1,29	33,01	1,47	1,00	0,32	9,62	95,92

Табл. 7. Химический состав иллита, мас. %, аналитик О.Л. Галанкина

месторождении (от 10% до 25% случаев) среди массы обычного циркона из магматических пород (Красоткина и др., 2020; Макеев и др., 2016; Makeyev, Skublov, 2016; Скублов и др., 2022б). Примечательно, что такой циркон обнаружен непосредственно в лейкоксене Ярегского месторождения. Это является доказательством того, что оба месторождения имеют один и тот же гидротермально-метаморфогенный генезис.

Ксенотим также часто встречается в виде мелких включений в лейкоксене (рис. 6, с), его состав из Ярегского месторождения (анализ 044) показывает традиционное обогащение тяжелыми редкими землями (мас. %): 45,93 Y₂O₃; 38,39 P₂O₅; 3,21 Gd₂O₃; 5,13 Dy₂O₃; 4,34 Er₂O₃; 3,00 Yb₂O₃. Ксенотим из Пижемского месторождения по составу близок к ярегскому, но его выделения в зернах лейкоксена могут достигать 40 мкм (Макеев, 2016).

Два других минерала, встречающиеся в виде включений в лейкоксене: пирит и куларит – охарактеризованы нами ранее (Макеев, 2016). Все эти полученные нами сведения о видовом и химическом составе минералов-включений в лейкоксене важны для технологов и имеют практическое значение, так как после обескремнивания лейкоксена с получением пористого рутила последний может перерабатываться уже известным в промышленности способом. Хлорирование пористого рутила с получением

тетрахлорида титана будет происходить в десятки и сотни раз легче и быстрее за счет в сотни раз большей площади его активной поверхности. Содержащиеся в пористом рутиле редкие и редкоземельные металлы (в виде описанных выше минералов-включений) легко извлекаются по известной в промышленности технологии хлорирования в кипящем слое. Таким образом, будут получены не только товарные продукты переработки природных фаз титана, но и целый ряд редких и редкоземельных металлов, которые по стоимости могут составить существенную прибавку (до 30–50%) к основной продукции.

Заключение

Изучены мелкая и крупная фракции ярегского лейкоксена и пижемские титановые концентраты (лейкоксен и псевдорутил). Во всех концентратах лейкоксена (размерности более 0,1 мм) главной рудной фазой оказался рутил, и только в одном зерне ярегского лейкоксена с помощью рамановской спектроскопии была обнаружена полиморфная разновидность (TiO₂) – анатаз. В мелкой фракции ярегского лейкоксена (менее 0,1 мм) присутствует преимущественно анатаз. Методом SEM-EDS проанализированы составы всех минеральных фаз в полированных препаратах лейкоксена и псевдорутила. В самих зернах лейкоксена диагностировано 12 минеральных

фаз: псевдорутил, рутил, анатаз, кварц, иллит, каолинит, сидерит, циркон, ксенотим, пирит, куларит, флоренсит.

Практическое значение проведенных исследований заключается в том, что рамановская спектроскопия и микронзондовый анализ на представительном материале подтвердили, что пизжемский лейкоксен и основная масса ярегского концентрата состоят только из одной полиморфной фазы TiO_2 – рутила. Это обстоятельство важно для технологов, оно означает, что не потребуются вносить изменения в уже отработанную на использование рутила технологию. Кроме того, в процессе этих исследований выявлено, что в самих зернах лейкоксена в малых количествах присутствуют другие включения минералов: кроме кварца, это иллит, каолинит, флоренсит, ксенотим, монацит, циркон с повышенным содержанием Y, U и HREE, сидерит, псевдорутил. Редкие и редкоземельные металлы будут извлечены из рутила в процессе его хлорирования. Становится понятно, почему в обескремененном лейкоксе-не после автоклавного выщелачивания с помощью известкового молока (в пористом рутиле) остается много Al_2O_3 и K_2O . Алюминий и калий в пористом рутиле находятся в форме слюды (иллита и реже каолинита), их невозможно извлечь в автоклавном процессе. Определен средний химический состав иллита, а также средний состав псевдорутила (без включений кварца). Полученные результаты имеют большое значение для технологов, поскольку позволяют ориентироваться в составе первичного сырья и получаемой продукции, а также принимать правильные решения для совершенствования технологических задач.

По электронно-микроскопическим изображениям полированных препаратов лейкоксена удалось установить, что внутри зерен происходит перекристаллизация кристаллов рутила от мелких кристаллитов (2×15 мкм) до более крупных (20×150 мкм). Получены новые доказательства того, что превращение ильменита в лейкоксен происходит именно гидротермальным путем: 1) укрупнение кристалликов рутила в самом зерне лейкоксена; 2) нахождение вторичных кристаллов сидерита, циркона, флоренсита, псевдорутила и других внутри зерен лейкоксена.

Разработанная в ИМЕТ РАН в содружестве с ИГЕМ РАН эффективная, экологически чистая, безотходная технология переработки псевдорутил-лейкоксен-кварцевых руд позволит на сотни лет обеспечить российскую промышленность сырьем из Ярегского и Пизжемского месторождений для производства пигментного диоксида титана, металлического титана и другой товарной продукции.

Благодарность/Финансирование

Авторы признательны В.В. Крупской, А.С. Новиковой, А.И. Якушеву за помощь в проведении аналитических исследований.

Настоящее исследование выполнено в рамках тем НИР ИГЕМ РАН (№ FMMN-2021-0005) и ИГТД РАН (№ FMUW-2022-0005), аналитические работы были поддержаны РФФИ (проект 19-35-60001).

Литература

Белая Е.А., Виктор В.В., Жеребцов Д.А., Колмогорцев А.М. (2018). Влияние оксидов d-элементов на фазовое превращение анатаз-рутил. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*, 10(1), с. 5–16. <https://doi.org/10.14529/chem180101>

- Быховский Л.З., Ремизова Л.И. (2021). Возможности обеспечения российской промышленности титановым сырьем. *Титан*, (1), с. 4–13.
- Красоткина А.О., Скублов С.Г., Кузнецов А.Б., Макеев А.Б., Астафьев Б.Ю., Воинова О.А. (2020). Первые данные о возрасте (U–Pb, SHRIMP-II) и составе циркона из уникального Ярегского нефтетитанового месторождения (Южный Тиман). *Докл. Рос. Акад. наук. Науки о Земле*, 495(2), с. 9–17. <https://doi.org/10.31857/S2686739720120063>
- Лютюев В.П., Макеев А.Б. (2019). Оценка качества магнитных концентратов титановых руд Пизжемского месторождения с позиции технологической минералогии. *Известия вузов. Геология и разведка*, (3), с. 31–41. <https://doi.org/10.32454/0016-7762-2019-3-31-42>
- Макеев А.Б. (2016). Типоморфные особенности минералов титановых руд Пизжемского месторождения. *Минералогия*, (1), с. 24–49.
- Макеев А.Б. (2021). Пизжемское титановое месторождение – новый объект ближайшего освоения в Арктической зоне России. *Арктика: экология и экономика*, 11(4), с. 541–556. <https://doi.org/10.25283/2223-4594-2021-4-541-556>
- Макеев А.Б., Борисовский С.Е., Красоткина А.О. (2020). Химический состав и возраст монацита и куларита из титановых руд Пизжемского и Ярегского месторождений (Средний и Южный Тиман). *Георесурсы*, 22(1), с. 22–31. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.1.22-31>
- Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И., Красоткина А.О. (2022). Уникальные титановые месторождения Тимана: проблемы генезиса и возраста. *Записки Горного института*, 255, с. 275–289. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.32>
- Макеев А.Б., Красоткина А.О., Скублов С.Г. (2016). Геохимия и U–Pb-возраст циркона Пизжемского титанового месторождения (Средний Тиман). *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*, (5), с. 38–52. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2016-5-38-52>
- Макеев А.Б., Лютюев В.П. (2015). Спектроскопия в технологической минералогии. Минеральный состав концентратов титановых руд Пизжемского месторождения (Средний Тиман). *Обогащение руд*, (5), с. 33–41. <https://doi.org/10.17580/or.2015.05.06>
- Первушин Н.Г., Корюков В.Н., Миронов С.Е., Пегушин А.А., Сторожев М.В., Банщикова Н.А. (2012). О перспективном комплексном освоении Ярегского нефтетитанового месторождения. *Инновации в материаловедении и металлургии: Материалы I Междунар. интерактив. науч.-практ. конф.* Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, Ч. 2, с. 133–139.
- Способ переработки кварц-лейкоксеновых концентратов с получением искусственного пористого рутила, синтетического игольчатого волластонита и прокаленного кварцевого песка. Садыхов Г.Б., Анисонян К.Г., Заблоцкая Ю.В., Олюнина Т.В., Копьев Д.Ю., Балмаев Б.Г., Макеев А.Б. Патент на изобретение 2779624 С1, 12.09.2022. Заявка № 2021134186 от 23.11.2021.
- Скублов С.Г., Красоткина А.О., Макеев А.Б., Галанкина О.Л. (2022a). Редкоэлементный состав титановых фаз лейкоксен-кварцевых руд Ярегского нефтетитанового месторождения, Южный Тиман. *Записки РМО*, 151(2), с. 36–52. DOI: 10.31857/S0869605522020058
- Скублов С.Г., Макеев А.Б., Красоткина А.О., Борисовский С.Е., Ли С.-Х., Ли Ч.-Л. (2022b). Изотопно-геохимические особенности циркона из Пизжемского титанового месторождения (Средний Тиман) как отражение гидротермальных процессов. *Геохимия*, 67(9), с. 807–829. DOI: 10.31857/S0016752522090060
- Тигунов Л.П., Быховский Л.З., Зубков Л.Б. (2005). Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. М.: РИЦ ВИМС, 104 с.
- Шведова И.В. (1975). Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения. Л.: Наука, 127 с.
- Gates-Rector S., Blanton T. (2019). The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database. *Powder Diffraction*, 34(4), pp. 352–360. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
- Makeyev B.A., Makeyev A.B. (2011). Rare earth and strontium aluminophosphates from the Vol-Vym ridge of the Middle Timan. *Geology of Ore Deposits*, 53(7), pp. 657–662. DOI: 10.1134/S1075701511070129
- Makeyev A.B., Skublov S.G. (2016). Y–REE-Rich zircons of the Timan region: Geochemistry and economic significance. *Geochemistry International*, 54(9), pp. 788–794. <https://doi.org/10.1134/S0016702916080073>
- Rietveld H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, pp. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Sadykhov G.B., Kopyev D.Y., Anisyan K.G., Zablotskaya Ju.V., Olyunina T.V., Balmaev B.G., Makeyev A.B. (2021). Mineralogical and technological features of the titanium-bearing sandstones of the Pizhemskoye deposit. *Russian Metallurgy (Metally)*, (9), pp. 1143–1154. <https://doi.org/10.1134/S0036029521090147>

Сведения об авторах

Александр Борисович Макеев – доктор геол.-минерал. наук, профессор, ведущий научный сотрудник Лаборатории геологии рудных месторождений, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35
e-mail: abmakeev@mail.ru

Сергей Геннадьевич Скублов – доктор геол.-минерал. наук, профессор, главный научный сотрудник, Институт геологии и геохронологии докембрия РАН

Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Ольга Леонидовна Галанкина – кандидат геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, Институт геологии и геохронологии докембрия РАН

Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Евгений Алексеевич Васильев – кандидат геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, Санкт-Петербургский горный университет

Россия, 199106, Санкт-Петербург, 21 линия, 2

Анна Олеговна Красоткина – кандидат геол.-минерал. наук, руководитель проекта, Институт геологии и геохронологии докембрия РАН

Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Статья поступила в редакцию 18.11.2022;

Принята к публикации 24.03.2023; Опубликована 30.09.2023

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Pseudorutile-leucoxene-quartz ores of Timan – a new genetic type of titanium raw materials: prospects for industrial development

A.B. Makeyev^{1*}, S.G. Skublov^{2,3}, O.L. Galankina², E.A. Vasiliev³, A.O. Krasotkina²

¹Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

²Institute of Geology and Geochronology of the Precambrian of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation

³Saint Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation

*Corresponding author: Alexander B. Makeyev, e-mail: abmakeev@mail.ru

Abstract. The two largest deposits of Russia – Yaregskoye and Pizhemskeye belong to the same genetic type; hydrothermal-metamorphic indigenous deposits. They are located in the same Timan structure at a distance of no more than 230 km from each other. According to the total approved reserves and forecast resources of titanium dioxide, they are approaching 60% of the all-Russian and will form the basis of industrial titanium raw materials used in Russia in the near future. In the interests of technological mineralogy, morphological features, internal structure, chemical composition of grains of the two main titanium mineral phases – leucoxene and pseudorutile, TiO₂ polymorphs, as well as the composition of mineral microinclusions in these phases have been studied in detail. The compositions of all mineral phases in polished preparations of leucoxene and pseudorutile were analyzed by SEM-EDS method at the Institute of Geology and Geochronology of the Precambrian of the RAS, 147 chemical analyses were obtained at the point (3 μk) and many images of polished grains of anatase, leucoxene and pseudorutile were scanned over the area (20×20 μk). In the leucoxene grains themselves, 12 mineral phases were diagnosed and characterized in the form of inclusions: pseudorutile, rutile, anatase, quartz, hydromuscovite-illite, kaolinite, siderite, zircon, xenotime, pyrite, florencite, monazite and kularite. TiO₂ polymorphs are verified by Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis. New evidence has been obtained that the transformation of ilmenite into leucoxene occurs hydrothermally through intermediate phases – Fe-rutile and pseudorutile; the enlargement of rutile crystals in the leucoxene grain itself is shown; the presence of secondary crystals of siderite, florencite and others inside the studied grains.

Keywords: Pizhemskeye deposit, Yaregskoye deposit, hydrothermal metamorphogenic genesis, leucoxene, pseudorutile, rutile, anatase

Acknowledgements

The authors are grateful to V.V. Krupskaya, A.S. Novikova, A.I. Yakushev for their assistance in conducting analytical research.

This study was carried out within the framework of the research topics of IGEM RAS (no. FMMN-2021-0005) and IGG RAS (No. FMUW-2022-0005), analytical work was supported by RFBR (grant 19-35-60001). The reported study was funded by RFBR, project number 19-35-60001.

Recommended citation: Makeyev A.B., Skublov S.G., Galankina O.L., Vasiliev E.A., Krasotkina A.O. (2023). Pseudorutile-leucoxene-quartz ores of Timan – a new genetic type of titanium raw materials, prospects for industrial development. *Georesursy = Georesources*, 25(3), pp. 163–174. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.3.10>

References

- Belaya E.A., Viktorov V.V., Zherebtsov D.A., Kolmogortsev A.M. (2018). Effect of d-element oxides on the anatase – rutile phase transformation. *Vestnik YuUrGU. Seriya "Khimiya" = Bulletin of South Ural State University. Ser. "Chemistry"*, 10(1), pp. 5–16. (In Russ.) <https://doi.org/10.14529/chem180101>
- Byhovskiy L.Z., Remizova L.I. (2021). Possibilities for providing Russian industry with titanium raw materials. *Titan*, (1), pp. 4–13. (In Russ.)
- Gates-Rector S., Blanton T. (2019). The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database. *Powder Diffraction*, 34(4), pp. 352–360. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
- Krasotkina A.O., Skublov S.G., Kuznetsov A.B., Makeyev A.B., Astafjev B.Yu., Voinova O.A. (2020). First data on the age (U-Pb, SHRIMP-II) and composition of zircon from the unique Yarega oil-titanium deposit, South

- Timan. *Doklady Earth Sci.*, 495(2), pp. 872–879. <https://doi.org/10.31857/S2686739720120063>
- Lyutov V.P., Makeyev A.B. (2019). Assessment of the quality of the magnetic concentrates of the titanium ores at Pizhenskoye deposit from the point of view of the technological mineralogy. *Izvestiya vuzov. Geologiya i razvedka = Proceedings of higher educational establishments. Geology and Exploration*, (3), pp. 31–41. (In Russ.) <https://doi.org/10.32454/0016-7762-2019-3-31-42>
- Makeyev A.B. (2016). Typomorphic features of minerals of titanium ores of the Pizhenskoye deposit. *Mineralogiya = Mineralogy*, (1), pp. 24–49. (In Russ.)
- Makeyev A.B. (2021). The Pizhenskoe titanium deposit is a new object of the nearest development in the Arctic zone of Russia. *Arktika: ekologiya i ekonomika = Arctic: Ecology and Economy*, 11(4), pp. 541–556. (In Russ.) <https://doi.org/10.25283/2223-4594-2021-4-541-556>
- Makeyev A.B., Borisovsky S.E., Krasotkina A.O. (2020). The chemical composition and age of monazite and kularite from titanium ore of Pizhenskoye and Yarega deposits (Middle and Southern Timan). *Georesursy = Georesources*, 22(1), pp. 22–31. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.1.22-31>
- Makeyev A.B., Bryanchaninova N.I., Krasotkina A.O. (2022). Unique titanium Deposits of Timan: genesis and age issues. *Journal of Mining Institute*, (255), pp. 275–289. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2016-5-38-52>
- Makeyev A.B., Krasotkina A.O., Skublov S.G. (2016). Geochemistry and U-Pb-age of zircon from Pizhenskoe titanium deposit (Middle Timan). *Vestnik IG Komi SC UB RAS = Vestnik of Geosciences*, (5), pp. 38–52. (In Russ.) <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2016-5-38-52>
- Makeyev A.B., Lyutov V.P. (2015). Spectroscopy in technological mineralogy. Mineral composition of titanium ore concentrates of the Pizhma deposit (Middle Timan). *Obogashchenie Rud*, (5), pp. 33–41. (In Russ.) <https://doi.org/10.17580/or.2015.05.06>
- Makeyev B.A., Makeyev A.B. (2011). Rare earth and strontium aluminophosphates from the Vol-Vym ridge of the Middle Timan. *Geology of Ore Deposits*, 53(7), pp. 657–662. <https://doi.org/10.1134/S1075701511070129>
- Makeyev A.B., Skublov S.G. (2016). Y–REE-Rich zircons of the Timan region: Geochemistry and economic significance. *Geochemistry International*, 54(9), pp. 788–794. <https://doi.org/10.1134/S0016702916080073>
- Method for processing quartz-leucoxene concentrates to produce artificial porous rutile, synthetic needle wollastonite and calcined quartz sand (2022). Sadykhov G.B., Anisonian K.G., Zablotskaia I.V., Oliunina T.V., Kopev D.I., Balmaev B.G., Makeyev A.B. Patent 2779624 C1. Registration date: 12.09.2022. (In Russ.)
- Pervushin N.G., Koryukov V.N., Mironov S.E., Pegushin A.A., Storozhev M.V., Bانشchikova N.A. (2012). On the prospective comprehensive development of the Yarega oil-titanium deposit. *Proc. 1st Int. Interactive Sci.-Pract. Conf.: Innovations in Material Science and Metallurgy*. Yekaterinburg: Ural Federal University, Part 2, pp. 133–139. (In Russ.)
- Rietveld H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, pp. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Sadykhov G.B., Kopyev D.Y., Anisonyan K.G., Zablotskaya Ju.V., Olyunina T.V., Balmaev B.G., Makeyev A.B. (2021). Mineralogical and technological features of the titanium-bearing sandstones of the Pizhenskoye deposit. *Russian Metallurgy (Metally)*, (9), pp. 1143–1154. <https://doi.org/10.1134/S0036029521090147>

Shvetsova I.V. (1975). Mineralogy of leucoxene of the Yareg deposit. Leningrad: Nauka, 127 p. (In Russ.)

Skublov S.G., Krasotkina A.O., Makeyev A.B., Galankina O.L. (2022a). Trace element composition of titanium phases of leucoxene-quartz ores from the Yarega oil-titanium deposit, South Timan. *Zapiski RMO = Proc. Russian Miner. Soc.*, 151(2), pp. 36–52. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0869605522020058

Skublov S.G., Makeyev A.B., Krasotkina A.O., Borisovskiy S.E., Li X.H., Li Q.L. (2022b). Isotopic and Geochemical Features of Zircon from the Pizhenskoye Titanium Deposit (Middle Timan) as a Reflection of Hydrothermal Processes. *Geochem. Int.*, (60), pp. 809–829. <https://doi.org/10.1134/S0016702922090063>

Tigunov L.P., Bykhovskiy L.Z., Zubkov L.B. (2005). Titanium ores of Russia: state and development prospects. Mineral Raw Materials: Geological-Economic Series. Moscow: Izd. VIMS, no. 17, 104 p. (In Russ.)

About the Authors

Alexander B. Makeyev – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Leading Researcher, Laboratory of Ore Deposits Geology, Institute of Ore Geology, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences

35, Staromonetny Lane, Moscow, 119017, Russian Federation

e-mail: abmakeev@igem.ru

Sergey G. Skublov – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Chief Researcher, Institute of Geology and Geochronology of the Precambrian Russian Academy of Sciences

2, Makarova nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Olga L. Galankina – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Institute of Geology and Geochronology of the Precambrian Russian Academy of Sciences

2, Makarova nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Evgeny A. Vasiliev – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Saint Petersburg Mining University

21 line, 2, St. Petersburg, 199106, Russian Federation

Anna O. Krasotkina – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Project Manager, Institute of Geology and Geochronology of the Precambrian Russian Academy of Sciences

2, Makarova nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Manuscript received 18 November 2022;

Accepted 24 March 2023; Published 30 September 2023