

EDN: MSBXCE

УДК 543.7/.79; 543.054

Patterns of Decomposition of Minerals from Rocks and Nb-REE Ores of the Tomtor Complex During Interaction with H₃PO₄

Alisa Yu. Belyakova, Elena V. Lazareva*,
Viktor A. Ponomarchuk, Sergey M. Zhmodik,
Bagy-ool Yu. Saryg-ool and Alexander V. Tolstov
Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation

Received 17.10.2023, received in revised form 25.10.2023, accepted 30.10.2023

Abstract. A feature of the Tomtor Nb-REE deposit is the extremely low $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ values in carbonates, which is usually associated with the participation of biogenic/methanogenic processes. In addition, the $\delta^{13}\text{C}$ value measured for a portion of CO₂ released within 1 hour during the interaction of some samples with H₃PO₄ differs significantly from the portion released within 24 hours and 7 days. The purpose of the study was to determine the stability of carbon-containing minerals when leached with H₃PO₄ at a temperature of 70 °C for 1 hour and 24 hours. In the initial substance, solutions and residues, the content of elements (Ca, Mg, Mn, Fe, Sr, Ba, REE, Al) was analyzed, characterizing minerals that contain or may contain CO₃²⁻: carbonates, minerals of the crandallite group and apatite. It has been established that carbonates of hydrothermal and supergene origin from rocks and ores of the Tomtor complex, regardless of composition, dissolve in orthophosphoric acid (H₃PO₄) by 85–95 % in the first hour and completely within 24 hours. Minerals of the crandallite group, depending on the form of isolation, dissolve by 7–70 % in the first hour, and by 30–87 % in 24 hours. Fine-grained apatite dissolves completely or almost completely in the first hour.

Keywords: carbon isotopes, REE deposits, the Tomtor carbonatite complex, weathering crust of carbonatites.

Acknowledgment. This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 23-63-10017.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: lazareva@igm.nsc.ru

Citation: Belyakova A. Yu., Lazareva E. V., Ponomarchuk V. A., Zhmodik S. M., Bagy-ool Yu. Saryg-ool, Tolstov A. V. Patterns of decomposition of minerals from rocks and Nb-REE ores of the Tomtor complex during interaction with H_3PO_4 . J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(4), 561–572. EDN: MSBXCE



Закономерности разложения минералов из пород и Nb-REE руд Томторского комплекса при взаимодействии с H_3PO_4

**А. Ю. Белякова, Е. В. Лазарева,
В. А. Пономарчук, С. М. Жмодик,
Багай-оол Ю. Сарыг-оол, А. В. Толстов**

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск*

Аннотация. Особенностью Nb-REE месторождения Томтор является чрезвычайно низкие значения $\delta^{13}C\%$ в карбонатах, что обычно связывается с проявлением биогенных/метаногенных процессов. Кроме того, значение $\delta^{13}C$, измеренное для порции CO_2 , выделившейся в течение 1 ч при взаимодействии некоторых образцов с H_3PO_4 , существенно отличается от порций, выделившихся из образцов в течение 24 ч и 7 дней обработки H_3PO_4 . Целью исследования было выявить устойчивость минералов, содержащих углерод, при взаимодействии с H_3PO_4 , при температуре 70 °С в течение 1 часа и 24 часов. В исходном веществе, растворах и осадках определяли концентрации элементов (Ca, Mg, Mn, Fe, Sr, Ba, REE, Al), характеризующих CO_3^{2-} -содержащие минералы: карбонаты, минералы группы крадаллита и апатит. Установлено, что карбонаты гидротермального и гипергенного происхождения из пород и руд Томторского комплекса вне зависимости от состава растворяются в H_3PO_4 на 85–95 % в первый час и полностью – за 24 часа. В зависимости от формы выделения, минералы группы крадаллита растворяются, в первый час на 7–70 %, за 24 часа на 30–87 %. Тонкозернистый апатит полностью или почти целиком растворяется в первый час.

Ключевые слова: изотопы углерода, месторождения РЗЭ, Томторский карбонатитовый комплекс, кора выветривания карбонатитов.

Благодарности. Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 23-63-10017.

Цитирование: Белякова А. Ю., Лазарева Е. В., Пономарчук В. А., Жмодик С. М., Багай-оол Ю. Сарыг-оол, Толстов А. В. Закономерности разложения минералов из пород и Nb-REE руд Томторского комплекса при взаимодействии с H_3PO_4 . Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(4). С. 561–572. EDN: MSBXCE

Введение

На севере Республики Саха (Якутия) находится крупное Sc-REE-Y-Nb месторождение, связанное с Томторским комплексом (ТК) ультраосновных пород и карбонатитов, который является одним из крупнейших в мире [1]. В его строении выделяют внешнее кольцо, сложенное щелочными и нефелиновыми сиенитами с телами фойдолитов, центральное ядро – рудными и безрудными породами карбонатитового комплекса [4]. Ядро отделяется от щелочных пород кольцом микроклин-слюдистых пород. Кора выветривания имеет наиболее мощный профиль (до 300 м) по рудным карбонатитам [2], в ее впадинах залегают стратифицированные пластовые залежи, представляющие богатые руды [1, 3, 7]. Крупные месторождения, связанные с карбонатитовыми комплексами, хорошо известны в мире (Mauntin Weld, Агаха), однако, богатые руды ТК являются уникальным природным концентратом (участок Буранный в среднем Nb_2O_5 –4.5 %, REE_2O_3 –7–10 %, Y_2O_3 –0.75 %, Sc_2O_3 –0.06 %), что вызывает большой интерес к процессам формирования таких руд и порождает большое количество гипотез [4].

Для выявления условий образования карбонатных минералов широко используются данные о соотношении $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$. Особенностью ТК является чрезвычайно широкий диапазон значений $\delta^{13}C$ – от +2 ‰ до явно “метаногенного” – 59.9 ‰ [5, 6, 7]. В известных карбонатитовых месторождениях, образовавшихся при участии магматических процессов, значения $\delta^{13}C$ карбонатов соответствуют интервалу +2 ‰ – –16 ‰. Значения $\delta^{13}C$ свидетельствуют о том, что карбонаты ТК сформировались не только на магматическом этапе, но и в результате гидротермальных процессов [5], а также за счёт окисления биогенного метана в метан-сульфатной переходной зоне [7]. Выяснение степени участия биогенных процессов в формировании Nb-REE руд важно не только для понимания теоретических вопросов рудообразования, но и способствует рациональной эксплуатации месторождения.

Некоторые породы из профиля выветривания ТК содержат до 4х карбонатов различного состава в тонком сростании между собой [7]. При определении $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ в тонкозернистых карбонат-содержащих породах применяют метод последовательного разложения, учитывающий снижение растворимости карбонатных фаз в H_3PO_4 [8]. Эксперименты, на основании которых была предложена данная методика, свидетельствовали о том, что в течение 1 ч разлагается кальцит, 24 ч – доломит/анкерит, в течение 7 дней – сидерит и родохрозит [8]. Возникает вопрос, справедливо ли это в случае высокодисперсных пород и руд ТК. Ранее было выявлено, что $\delta^{13}C$, измеренное для порции CO_2 , выделившейся в течение 1 ч из пород ТК, существенно отличается от порции, выделившейся в течение 24 ч и 7 дней [7]. Целью данной работы было выявление закономерностей растворения минералов пород ТК при последовательном выщелачивании H_3PO_4 .

Методы исследования

Эксперимент проводился на примере пяти образцов пород и руд ТК, содержащих карбонаты различного состава ТЮ-5 (скв. 212 79,9 м), TS-295 (скв. 328, 58,3 м), ТМ-590 (скв. 5641, 94.7–97.5м), ТМ-592 (скв. 5641, 99.7–101.7м), Скв-101. Минеральный состав образцов исследован на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan Ltd) с системой микроанализа INCA Energy 450+ XMax 80 (Oxford Instruments Ltd). Для определения доминирующих минералов был применен рентгенофазовый анализ с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра

ARL X'TRA (ThermoFisher Scientific, Швейцария), аналитик Л. В. Мирошниченко. Для определения содержания основных породообразующих оксидов использовали метод РФА.

Анализ $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов выполнен с помощью массспектрометра MAT253 в непрерывном потоке гелия (CF IRMS). Для пробоподготовки использовался блок Gas Bench II. Температура разложения образцов в безводной H_3PO_4 составляла 70 °С. Изотопные значения представлены в промилле (‰) в шкале VPDB – для углерода и VSMOW – для кислорода. Калибровка измерений выполнена с использованием международного стандарта NBS 19 со значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}=+1.95$ ‰ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}=+28.65$ ‰. Погрешность изотопного анализа углерода и кислорода составляла соответственно не более 0.1 и 0.2 ‰ [7].

Выщелачивание пород производилось по схеме, близкой к ранее описанной методике последовательного разложения карбонатов [7]. Во фторопластовый стаканчик, пригодный для центрифугирования, брали навеску пробы 100–120 мг и заливали её 10 мл H_3PO_4 (осч), нагревали 1 ч при T 70 °С. Доливали дистиллированную воду до 20 мл, центрифугировали и сливали раствор в пробирку через фильтр. Твердый осадок промывали еще несколько раз дистиллированной водой и сливали в пробирку с раствором. Осадок сушили при 70 °С и взвешивали. Раствор доводили до 100 мл общего объёма дистиллированной водой. Параллельно проводилось выщелачивание проб по этой же процедуре в течение 24 ч. Растворы упаривали досуха, после чего разлагали смесью 4-х кислот ($\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HClO}_4+\text{HCl}$) марки х.ч. и о.с.ч. Содержание Ca, Mg, Mn, Sr, Fe, Al, REE определялось методом ИСП-АЭС на спектрометре Thermo Scientific iCAP PRO Series ICP-OES.

Результаты

Для исследования были выбраны образцы, отличающиеся значениями $\delta^{13}\text{C}$ между собой и между порциями CO_2 , выделившимися при взаимодействии с H_3PO_4 в течение 1 ч, 24 ч и 7 суток (табл. 1). **Образец ТЮ-5** представляет собой тонкозернистую массивную породу коричневого цвета. В породе преобладают Fe_2O_3 , Al_2O_3 и P_2O_5 , установлены высокие содержания BaO, TiO_2 , REE $_2\text{O}_3$ (табл. 1). Основными минералами породы являются сидерит (FeCO_3), минералы группы крандаллита (МГК) (Ca , Sr , Ba , REE) $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2\text{OH}_6$ и рутил (TiO_2 , с примесью Nb и V); второстепенными – монацит (CePO_4 , агрегаты субмикронных выделений), пироклор ((Ca, Na, Ba, Sr, Pb) $\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$), циркон (ZrSiO_4), каолинит ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$) и пирит (FeS_2). Установлено 2 генерации карбоната: I сидерит, основной карбонат породы, который резко доминирует; II сидерит, формирующий спорадически пористые каймы вокруг зёрен I генерации. Состав сидеритов обеих генераций очень выдержанный: I – Fe 35.1–36.7 мас.%, Ca – 3.5–4.5 мас.%, Mn – 1.7–3.15 мас.%, Mg – 1.4–1.6 мас.%; II – отличается более высокими содержаниями Mn (8.5–9.8 мас.%) и Mg (2.1–2.26 мас.%), и более низким – Ca (1.9–2.4 мас.%) (рис. 1).

К трещинам спайности в сидерите приурочены зональные кристаллы и агрегаты МГК, в центральной части которых содержания Ca- и Ba-миналов близки при преобладании в средней части Ca-минала. Более крупные кристаллы МГК обрастают агрегатом мелких индивидов. В них преобладает Ba-минал и наблюдается самое высокое содержание REE (до 4.6 мас.%). В некоторых участках породы в ассоциации с каолинитом установлены колломорфные выделения МГК с преобладанием Sr-минала. Пироклоры, нацело замещённые Sr, Ba и Pb разностями, встречаются в виде кристаллов от 20 до 50 мкм. Рутил представлен двумя разновидностями:

Таблица 1. Содержание основных породообразующих оксидов (%) и значения $\delta^{13}\text{C}$ (‰) в исследуемых образцах, доля (%) остатка (ОС), после взаимодействия с H_3PO_4 в течение 1 ч и 24 чTable 1. Contents of the main rock-forming oxides (%) and $\delta^{13}\text{C}$ (‰) in the studied samples, proportion of undissolved residue (UR) after H_3PO_4 extraction of samples for 1 hour and 24 hours

	ТЮ-5	TS-295	TM-590	TM-592	СКВ 101
Al_2O_3	15.35	25.76	<0.05	0.32	4.08
BaO	7.33	2.16	0.28	0.36	0.62
SrO	1.33	1.86	0.34	0.52	0.64
P_2O_5	11.39	16.61	0.6	2.56	9.12
SiO_2	0.71	1.09	2.22	1.43	13.42
K_2O	<0.01	0.05	<0.01	0.04	0.16
MgO	0.93	0.04	0.3	0.27	2.27
CaO	4.16	1.62	0.81	16.5	15.55
MnO	2.45	0.71	7.99	15.17	3.9
Fe_2O_3	23.94	19.31	70.54	42.65	33.34
TiO_2	6.58	0.4	1.06	0.41	2.97
V_2O_5	0.03	0.36	0.31	0.05	0.53
Nb_2O_5	0.42	0.55	1.72	0.1	0.68
SO_3	0.09	0.19	0.2	0.59	0.85
REE_2O_3	1.57	4.67	0.55	0.98	1.59
ППП	23.4	23.98	12.64	17.42	9.57
Сумма	99.66	99.45	100.17	99.38	99.27
ОС 1 ч	41.8	54.2	24.7	5.3	19.1
ОС 24 ч	7.2	12.5	13.8	1	20.3
$\delta^{13}\text{C}$, 1 час	0.88	-14.4	-29.5	-31.2	-54.6
$\delta^{13}\text{C}$, 24 часа	1.698	-12.7	-39.2	-44.1	н.д.
$\delta^{13}\text{C}$, 7 суток	0.47	-12.7	-24.8	-37.1	н.д.

Примечание: н.д. – нет данных; ППП – потери при прокаливании; $\text{Na}_2\text{O} < 0.05$.

Note: n.d. – no data; LOI – loss on ignition; $\text{Na}_2\text{O} < 0.05$.

(1) – метакристаллами с включениями сидерита, (2) – агрегатом, выполняющим интерстиции между зёрнами сидерита. Наблюдаются единичные метакристаллы циркона.

Образец TS-295 представляет собой осадочную тонкослоистую породу коричневого цвета, в которой переслаиваются обломочный материал (преимущественно сидерит) с минералами хемогенно-осадочного генезиса (преимущественно МГК). Содержание Fe_2O_3 несколько ниже, чем в предыдущем образце, а Al_2O_3 и P_2O_5 – значительно выше (табл. 1). Местами наблюдается замещение обломков сидерита агрегатом футлярных (или трубчатых) индивидов МГК. В таких слоях присутствует углифицированное органическое вещество в виде плотных, почти однородных прослоев, и в виде облаковидных выделений. Зёрна рутила и пироклора (замещённого на Ba и Sr разности) распределены по всему объёму породы, но в большем количестве наблюдаются в слоях, сложенных МГК. Установлены также гидроксиды Fe и субмикронные выделения или скопления Pb-V минерала.

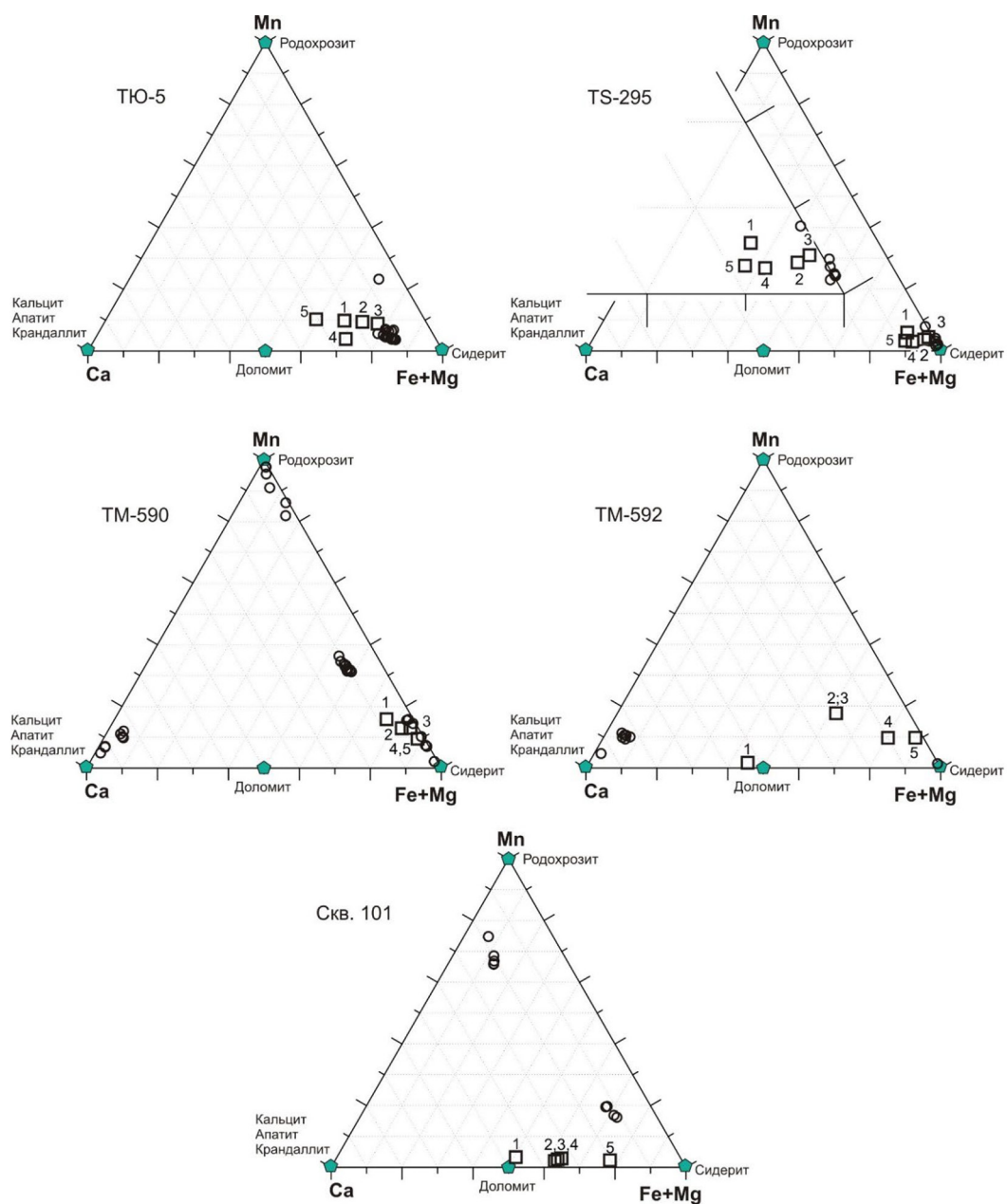


Рис. 1. Состав карбонатов (круги) в исследуемых пробах по данным СЭМ (формульные единицы) и молярные соотношения элементов (квадраты) в исходной пробе и остатках и растворах после взаимодействия с H_3PO_4 : 1 – исходная проба; 2 – остаток после выщелачивания в течение 1 ч; 3 – раствор после выщелачивания в течение 1 ч; 4 – остаток после выщелачивания в течение 24 ч; 5 – раствор после выщелачивания в течение 24 ч

Fig. 1. Carbonates composition (circles) in the studied samples according to SEM data (apfu) and molar ratios of elements (squares) in the initial sample, solutions after interaction with H_3PO_4 , and residues: 1 – initial sample; 2 – residue after extraction for 1 hour; 3 – solution after extraction for 1 hour; 4 – residue after extraction for 24 hours; 5 – solution after extraction for 24 hours

Образцы ТМ-590 и ТМ-592 отобраны из гётитового (с сидеритом и родохрозитом) горизонта профиля выветривания, находящегося под рудами участка Буранный. Образцы схожи по минеральному составу [7]. Порода (обр. ТМ-590) состоит: из гётита (FeOOH) в виде натёчных форм, концентрически-зональной структуры и псевдоморфоз по магнетиту (Fe_3O_4); карбонатов; акцессорных монацита, пирохлора (частично замещённого Ba и Sr разностями), сфалерита (ZnS), магнетита. В жеодах обнаружен кальцит (CaCO_3). Для образца ТМ-592 основными минералами являются гётит и карбонаты; акцессорными – Се-монацит, апатит (в виде тонких призматических хорошо ограненных кристаллов с примесью Sr (5.5 %) и Се (0.6 %), магнетит. Карбонаты в образцах распространены преимущественно в виде ксеноморфных выделений. В породах (обр. ТМ-590 и ТМ-592) установлены сидерит ($\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.016}\text{Ca}_{0.01}\text{Zn}_{0.006}$) CO_3 , родохрозит ($\text{Mn}_{0.953}\text{Fe}_{0.021}\text{Ca}_{0.017}\text{Mg}_{0.09}$) CO_3 , манганосидерит ($\text{Fe}_{0.515}\text{Mn}_{0.316}\text{Ca}_{0.107}\text{Mg}_{0.052}$) CO_3 и кальцит ($\text{Ca}_{0.84}\text{Mn}_{0.095}\text{Fe}_{0.044}\text{Mg}_{0.011}\text{Sr}_{0.007}$) CO_3 [7] (рис. 1).

Образец Скви. 101 представляет собой апатит-шамозитовую породу, перекрытую монацит-крандаллитовыми рудами на участке Северный. Порода состоит из тонкозернистого апатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), в котором содержатся примеси Na (0.64 %), Sr (1.7 %), Ba (0.2 %) и REE (около 1 %), Mg-Fe-хлорита (шамозита, $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$). Также в породе присутствуют оксиды Ti в виде небольших зональных изометричных зёрен, Се-монацит, пирохлор, частично замещённый Sr- и Pb- разностями, сфалерит, галенит (PbS). Полости в породе выполнены карбонатами, в которых выделяются зоны различного состава, причем наиболее ранним является родохрозит с высоким содержанием Fe и Ca ($\text{Fe}_{0.62}\text{Mn}_{0.18}\text{Ca}_{0.12}\text{Mg}_{0.08}$) CO_3 , а более поздним – сидерит, со значительными примесями Mn и Ca ($\text{Mn}_{0.69}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.06}\text{Fe}_{0.05}$) CO_3 (рис. 1) [7].

Доля вещества, растворившегося в течение 1 ч и 24 ч при взаимодействии пород с H_3PO_4 , была различной (табл. 1). Доля нерастворившегося остатка после 24 ч взаимодействия образцов с H_3PO_4 оказалась очень низкой, намного меньше, чем совокупное содержание некарбонатных минералов в породах (табл. 1). Из образца TS-295 в течение 1 ч выщелочилось наименьшее количество вещества, и доля остатка составила 54.2 %, в то время как образец ТМ-592 разложился уже в первый час почти полностью, и доля остатка составила только 5.3 %. Доля сухого остатка после 1 и 24 ч выщелачивания в образце Скви. 101 оказалась равной, следовательно, минералы, разлагаемые H_3PO_4 , растворяются в первый час, а оставшиеся – оказываются устойчивы и при более длительном воздействии.

Для выявления минералов, разлагающихся на разных этапах эксперимента, были проанализированы закономерности перехода в раствор элементов, характеризующих основные минералы (рис. 2) и изменение соотношения основных элементов карбонатов – Ca, Mn, Fe+Mg (рис. 1). Выявлено, что в течение 1 ч выщелачивания в раствор перешло >70 % Ca и >80 % Mg, Fe, Mn из образца ТЮ-5, >70 % Mg, Fe, Mn из образца TS-295, >70 % Ca, Mg, Fe, Mn из образца ТМ-590 и > 90 % Ca, Mg, Fe, Mn из образцов ТМ-592 и Скви. 101. И только в образце TS-295 всего 20 % Ca перешло в раствор в течение 1 ч (рис. 2). При выщелачивании в течение 24 ч Ca, Mg, Fe, Mn переходят в раствор почти полностью из образцов ТЮ-5, ТМ-592 и Скви. 101. При этом в образцах ТМ-592 и Скви. 101, помимо карбонатов, Fe также содержится в виде гётита и железистого хлорита, что говорит о разложении и этих минералов. В образцах ТМ-592 и Скви. 101 Ca содержится также в виде апатита. Сравнительно высокие содержания Ca, Mg, Fe, Mn установлены в остатке после 24 ч выщелачивания в образцах TS-295 и ТМ-590.

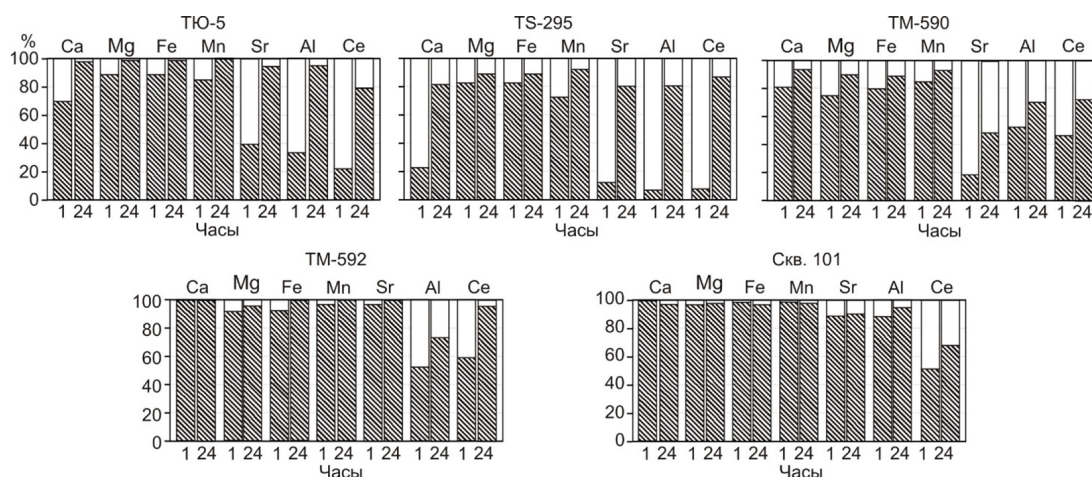


Рис. 2. Диаграммы отношений содержания элементов в растворившемся (заштрихованная область) и нерастворившемся (полая область) веществе проб после выщелачивания H_3PO_4 в течение 1 ч и 24 ч

Fig. 2. Diagrams of the ratios of element contents in the dissolved (shaded area) and undissolved (hollow area) substance of the samples after extraction of H_3PO_4 for 1 hour and 24 hours

Из образцов ТЮ-5 и TS-295 за 1 ч выщелачивания перешли в раствор Al, Sr, Ce, которые присутствуют в породах в виде МКГ. Судя по полученным данным, в 1 час разлагается около 30 % МКГ из образца ТЮ-5 и чуть менее 10 % из образца TS-295. Доли Al, Sr и Ce, перешедшие в раствор, сопоставимы между собой.

В образцах TM-590, TM-592 и Скви. 101 формы нахождения Al, Sr, Ce различны. В образцах TM-590, TM-592 валовые содержания Al_2O_3 в породах очень низкие (табл. 1). В образце Скви. 101 Al в основном входит в состав железистого хлорита (шамозита). В образцах TM-592 и Скви. 101 Sr входит в состав апатита, а Ce содержится в виде монацита и как изоморфная примесь в апатите. Различие форм нахождения приводит к тому, что элементы не демонстрируют согласованности перехода в раствор на различных стадиях выщелачивания, как это наблюдается в образцах ТЮ-5 и TS-295. Однако следует отметить, что в той или иной степени, минералы, содержащие Al, Sr и Ce, разлагаются и за 1 и за 24 ч.

Разложение не только карбонатов также подтверждается при сравнении графиков соотношения формульных единиц в карбонатах и молярных отношений Ca, Mn, Fe+Mg в веществе, растворах выщелачивания и остатках (рис. 1). На всех графиках наблюдается смещение составов молярных соотношений, как валового, так и обоих выщелатов и их остатков относительно соотношения элементов, наблюдаемых в карбонатах (рис. 1). Точки, демонстрирующие молярные соотношения в пробах и продуктах эксперимента, смещены в сторону Ca, даже в тех образцах, где не установлен собственно кальцит, но присутствуют МКГ (содержащие Ca) или апатит.

Для подтверждения растворения МКГ в ходе выщелачивания было проведено сравнение дифрактограмм валовой пробы и остатков после выщелачивания вещества образца ТЮ-5. В остатке после 1 ч выщелачивания содержание сидерита резко снижается, но минерал еще присутствует в веществе (рис. 3). В остатке после 24 ч выщелачивания рентгенофазовым анализом сидерит не диагностируется. Содержание рутила увеличивается в остатках после выще-

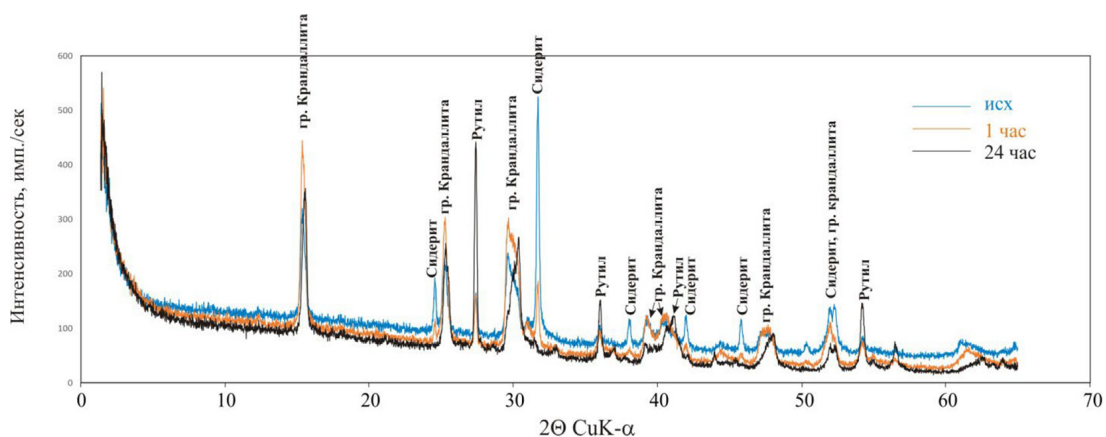


Рис. 3. Минеральный состав образца ТЮ-5 (исх – синяя линия) и остатков после выщелачивания вещества H_3PO_4 после 1 ч (оранжевая линия) и 24 ч (черная линия) по данным рентгенофазового анализа

Fig. 3. Mineral composition of sample TYU-5 (original – blue line) and H_3PO_4 extraction residues after 1 hour (orange line) and 24 hours (black line) according to X-ray phase analysis

лачивания, и самая его большая доля наблюдается в остатке после 24 ч взаимодействия с H_3PO_4 . Данные также показывают растворение МГК, причём не только изменяется доля минерала, но и соотношение различных минералов, что говорит о селективном растворении. Последнее хорошо заметно при рассмотрении на дифрактограммах пика около $30\ 2\theta$ (рис. 3).

Для главных породообразующих минералов (без аксессуаров) проведены расчеты, позволяющие оценить долю разложившегося минерала в пробах [9]. Для этого использованы данные РФА (полный силикатный анализ), доли элемента, перешедшего в раствор на разных стадиях (рис. 2), и составы минералов, полученные при анализе методом СЭМ. Был определён элемент, содержащийся в единственном минерале. Из стехиометрии формулы минерала определяли массовое отношение в нем элементов, которое использовали для расчёта динамики перехода в раствор.

При последовательном выщелачивании H_3PO_4 пяти образцов пород массива Томтор (ТЮ-5, TS-295, ТМ-590, ТМ-592, Скв. 101), содержащих карбонаты различного состава, и выполненных расчетах очевидно, что карбонаты вне зависимости от состава растворяются на 85–95 % в первый час и полностью – за 24 ч (рис. 4). В образцах ТЮ-5 и TS-295 после часа выщелачивания остаётся наибольшее количество сидерита (рис. 2). Было выяснено, что на первом этапе также частично разлагаются МГК, апатит, гётит. На рис. 4 представлены результаты расчетов динамики растворения минералов, содержащих CO_3^{2-} группу.

Наиболее точными можно считать результаты расчётов, сделанных для образца ТЮ-5 (рис. 4), из-за его сравнительно простого минерального состава. Для образца ТМ-590 результат наименее точный, за счет допущений, принятых при расчете, разнообразия карбонатов и наличия большого количества оксидов и гидроксидов Fe. В ходе экспериментов селективного разложения карбонатных минералов не установлено. Тонкозернистый состав минералов в породах ТК, образовавшихся в низкотемпературную стадию, предполагает определенные отличия использованной методики селективного выщелачивания от классической [8]. Полученные данные показывают, что минералы группы крандаллита разлагаются по-разному в зависимости

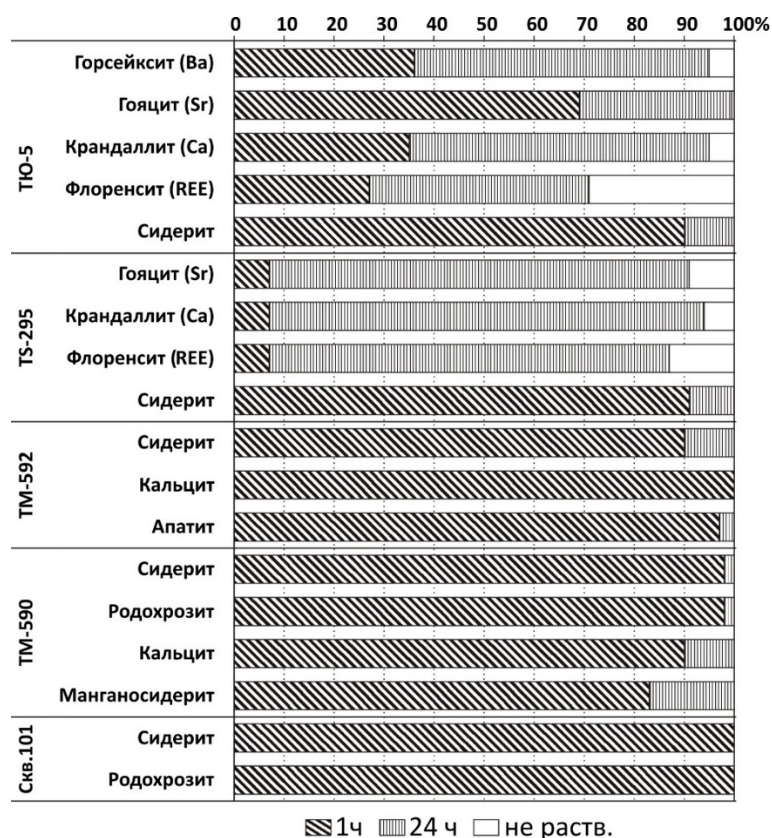


Рис. 4. Закономерности разложения минералов при взаимодействии с H_3PO_4 исследуемых образцов (данные расчётов)

Fig. 4. Features of mineral decomposition during H_3PO_4 extraction of the studied samples (calculation data)

от формы выделения. Из колломорфной формы минерала группы крандаллита Ca, Ba, Sr, REE выщелачиваются равномерно, что нашло отражение при расчете как одновременное разложение различных минералов (рис. 4, образец TS-295). В зональных кристаллах, где зональность определяется колебаниями состава, в процессе выщелачивания Ca, Ba, Sr, REE переходили в раствор неравномерно.

Обсуждение результатов

Изначально предполагалось, что значения $\delta^{13}C\%$ изменяются в разных порциях выделившегося CO_2 , при последовательном растворении карбонатов разного состава [8]. Проведенные нами эксперименты показывают, что карбонаты в исследуемых образцах разлагаются со скоростью, близкой друг другу. При этом установлено растворение некарбонатных минералов, которые также могут содержать группу CO_3^{2-} , в частности, в изучаемых породах такими минералами являются апатит и минералы группы крандаллита. В минералах группы крандаллита CO_3^{2-} может замещать группу PO_4^{3-} [10], а в апатите – группу PO_4^{3-} и/или Cl^- , F^- и OH^- [11]. Очевидно, что различия значений $\delta^{13}C\%$ в разных порциях выделившегося CO_2 при взаимодействии вещества с ортофосфорной кислотой в течение 1 ч, 24 ч и 7 суток вызваны различием

в изотопном составе углерода в разных минералах. Наиболее низкие значения $\delta^{13}\text{C}\%$ характерны для образцов ТМ-590, ТМ-592 и Скв. 101, не содержащих, или содержащих в незначительных количествах МГК, но содержащих апатит.

Кроме биогенных карбонатов с низкими значениями $\delta^{13}\text{C}\%$ [7], в рудах Томторского месторождения обнаружены карбонат-фторапатиты. Считается, что органическое вещество является доминирующим источником углерода во вторичных апатитах [12]. Для обозначения апатита, в составе которого присутствуют карбонат-ионы, используются термины “карбонат-фторапатит”, “стаффелит”, “коллофан”, “франколит” и др. Такие апатиты, как правило, распространены в корах выветривания по карбонатитам, для них рекомендовано использовать название “карбонатсодержащий фторапатит” [13]. Предполагают 3 модели образования карбонат-содержащего апатита в корах выветривания: 1) гидротермальное происхождение на поздней стадии карбонат-содержащего флюида; 2) низкотемпературное растворение и перетложение апатита; 3) объединение моделей 1 и 2. Биогенное образование апатита в корах выветривания карбонатитов является дискуссионным [13].

Выявленные закономерности разложения минералов в H_3PO_4 указывают на необходимость продолжения исследований и подбор реагентов, которые позволят более селективно разделить различные минералы из пород и руд Томторского комплекса, чтобы иметь возможность более точно проанализировать $\delta^{13}\text{C}\%$ в них.

Выводы

1. Карбонаты гидротермального и гипергенного происхождения из пород и руд Томторского REE-Nb-месторождения вне зависимости от состава растворяются в ортофосфорной кислоте (H_3PO_4) на 85–95 % в первый час и полностью – за 24 ч. Минералы группы крадаллита, в зависимости от формы выделения, в первый час растворяются на 7–70 %, за 24 ч – на 30–87 %. Тонкозернистый апатит полностью или почти целиком растворяется в первый час.

2. Значения $\delta^{13}\text{C}\%$ CO_2 , выделившегося из пород и руд Томторского REE-Nb-месторождения при взаимодействии с ортофосфорной кислотой, свидетельствуют не только о различном времени разложения разных карбонатов, но и о поступлении CO_2 в раствор в результате выщелачивания минералов группы крадаллита и/или апатита.

Список литературы / References

[1] Лапин А. В. *Минералогия кор выветривания карбонатитов. Методическое руководство*. Ред. Н. В. Межеловский. Москва. ГЕОКАРТ, ГЕОС, 2011. 308. [Lapin A. V. (Ed.). *Minerageny of Carbonatite Eluvium: A Handbook*. Moscow: GEOKART, GEOS, 2011. 308 (in Rus.)]

[2] Толстов А. В., Тянь О. А. *Геология и рудоносность массива Томтор*. Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1999. 164 [Tolstov A. V., Tyan O. A. *Geology and Ore Content of the Tomtor Massif*. Yakutsk: YaNTs SB RAS, 1999. 164 (in Rus.)]

[3] Коноплев А. Д., Толстов А. В., Васильев А. Т., Нечелюстов Г. Н., Кузьмин В. И., Складнева В. М., Дубинчук В. Т., Коноплева Е. В., Сидоренко Г. А. Особенности локализации редкометалльного оруденения на месторождении Томтор. *Редкометалльно-урановое рудообразование в осадочных породах. Сборник научных трудов*. Москва: Наука, 1995. 223–241. [Konoplev A. D., Tolstov A. V., Vasil'ev A. T., Nechelyustov G. N., Kuz'min V. I., Sklyadneva V. M., Dubinchuk V. T.,

Konopleva E. V., Sidorenko G. A. Localization of rare-metal mineralization at the Tomtor deposit. In: *Rare-Metal–Uranium Ore Genesis in Sedimentary Rocks. Collected Research Works*. Moscow: Nauka, 1995. P. 223–241. (in Rus.)]

[4] Lazareva E.V., Zhmodik S. M., Dobretsov N. L., Tolstov A. V., Shcherbov B. L., Karmanov N. S., Gerasimov E. Yu., Bryanskaya A. V. Main minerals of abnormally high-grade ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia). *Russian Geology and Geophysics*. 2015. 56(6), 844–873.

[5] Покровский Б.Г., Беляков А. Ю., Кравченко С. М., Грязнова Ю. А. Происхождение карбонатитов и рудной толщи массива Томтор (Северо-Западная Якутия) по изотопным данным. *Геохимия*. 1990. 9, 1320–1329. [Pokrovsky B. G., Belyakov A. Yu., Kravchenko S. M., Gryaznova Yu. A. Isotope data on the origin of carbonatites and mineralized strata in the Tomtor intrusion, NW Yakutia. *Geochemistry International*. 1990, 33, 93–101. (in Rus.)]

[6] Kravchenko S.M., Pokrovsky B. G. The Tomtor alkaline ultrabasic massif and related REE-Nb deposits, northern Siberia. *Econ. Geol.* 1995. 90(3), 676–689.

[7] Ponomarchuk V. A., Dobretsov N. L., Lazareva E. V., Zhmodik S. M., Karmanov N. S., Tolstov A. V., Pyryaev A. N. Evidence of microbial-induced mineralization in rocks of the Tomtor carbonatite complex (Arctic Siberia). *Doklady Earth Sciences*. 2020. 490(2), 76–80.

[8] Al-Aasm I.S., Taylor B. E., South B. Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chemical Geology*. 1990. 80, 119–125.

[9] Федоров Б. В. Методические указания по выполнению самостоятельной работы по петрологии «Петрохимическая характеристика вулканической (интрузивной) серии». Москва: Моск. гос. геологоразведочный университет. 2003. 40 [Fedorov B. V. Methodological instructions for performing independent work on petrology “Petrochemical characteristics of a volcanic (intrusive) series.” Moscow: Mosk. State Geological University. 2003. 40 (in Rus.)]

[10] Dill H. G. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. *Earth Sci. Rev.*, 2001. 53(1), 35–93.

[11] Pan Y., Fleet M. E. Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors. *Mineralogy and Geochemistry*. 2002. 48, 13–49.

[12] Girard J.P., Flicoteaux R., Walter A. R., Savin S. M., Nahon D. Oxygen and carbon isotope composition of structural carbonate in weathering apatites from laterites, southern Brazil and western Senegal. *Applied Geochemistry*. 1993. 8, 617–632.

[13] Broom-Fendley S., Siegfried P.R., Wall F., O’Neill M., Brooker R.A., Fallon E.K., Pickles J.R., Banks D.A. The origin and composition of carbonatite-derived carbonate-bearing fluorapatite deposits. *Mineralium Deposita*. 2021. 56, 863–884.