

---

---

## МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

---

---

### РЕДКОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ТИТАНОВЫХ ФАЗ ЛЕЙКОКСЕН-КВАРЦЕВЫХ РУД ЯРЕГСКОГО НЕФТЕТИТАНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЮЖНЫЙ ТИМАН

© 2022 г. д. чл. С. Г. Скублов<sup>1, 2, \*</sup>, А. О. Красоткина<sup>1</sup>,  
д. чл. А. Б. Makeev<sup>3, \*\*</sup>, д. чл. О. Л. Галанкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

<sup>3</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: skublov@yandex.ru

\*\*e-mail: abmakeev@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2021 г.

После доработки 25.10.2021 г.

Принята к публикации 09.12.2021 г.

Впервые проведено исследование распределения редких элементов (SIMS метод) в рутиле из Ярегского нефтетитанового месторождения. Установлено существенное отличие по составу в ряду лейкоксен – рутиловый лейкоксен (рутил с микроскопическими включениями кварца) – рутил (перекристаллизованные кристаллы). Лейкоксен отличается повышенным содержанием (средние значения): Al (20650 ppm), Fe (4833 ppm), Nb (2229 ppm), Zr (1273 ppm), Cr (436 ppm), V (1191 ppm), Sn (230 ppm), W (130 ppm) и Th (125 ppm). По мере преобразования лейкоксена в рутиловый лейкоксен, представленный рутилом с многочисленными включениями кварца, зафиксировано понижение содержания почти всех редких элементов, за исключением V. Содержание Fe понижается до 1892 ppm, Al – до 1468 ppm, Nb – до 605 ppm, Zr – до 409 ppm, Sn – до 46 ppm, Cr – до 181 ppm. Отдельную группу составляют зерна рутила, в которых наблюдается сочетание рутила с многочисленными включениями кварца и “чистого” рутила, перекристаллизованного по рутилу с включениями. Основной тенденцией изменения состава рутила является значительное уменьшение содержания ряда редких элементов, по сравнению с лейкоксеном и рутиловым лейкоксеном: в рутиле среднее содержание V составляет 71 ppm, Sn – 2.5 ppm, Zr – 144 ppm, Hf – 2.4 ppm, Cr – 52 ppm, Fe – 677 ppm. Также происходит понижение содержания Sb, Th и U до уровня около 1 ppm. Отмечена тенденция к накоплению Nb при сравнении рутилового лейкоксена и “чистого” рутила. Можно предположить, что очищение рутила от примесей по мере преобразования рутилового лейкоксена в участки “чистого” рутила, вплоть до образования отдельных идиоморфных кристаллов рутила (анатаза?), является следствием гидротермального процесса, ранее зафиксированного в геохимических характеристиках циркона из Ярегского месторождения.

*Ключевые слова:* рутил, лейкоксен, редкие элементы, метод SIMS, Ярегское месторождение

DOI: 10.31857/S0869605522020058

Рутил – это широко распространенный аксессуарный минерал в метаморфических и гидротермально-измененных породах, в том числе, в рудных месторождениях (Dachille et al., 1968; Smith et al., 2009; Hanaor, Sorrell, 2011; Porter et al., 2020). В струк-

туру рутила преимущественно входят редкие элементы из группы высокозарядных (HFSE), которые сходны с Ti по величине ионного радиуса (0.6 Å) и имеют высокую степень окисления (от +3 до +6). Поэтому HFSE являются ключевыми редкими элементами для определения условий образования рутила (Скублов и др., 2013; Rezvukhina et al., 2021). Геохимическое исследование рутила и ассоциирующих рудных минералов может способствовать определению источников рудного вещества и флюидных режимов (Zack et al., 2011; Скублов и др., 2018). Nb и Sr в рутиле могут быть использованы как индикаторы типа пород – источников рутила (Meinhold, 2010; Zack et al., 2004; Triebold et al., 2007; Luvizotto et al., 2009). Рутил, как и циркон, является устойчивым минералом, выдерживающим дальнюю транспортировку, сохраняющим свои физические и химические свойства в процессе выветривания (Meinhold, 2010; Morton, Hallsworth, 1994).

Цель настоящей работы – охарактеризовать химический состав основных разновидностей титановых фаз лейкоксен-кварцевых руд уникального нефтетитанового Ярегского месторождения (Южный Тиман).

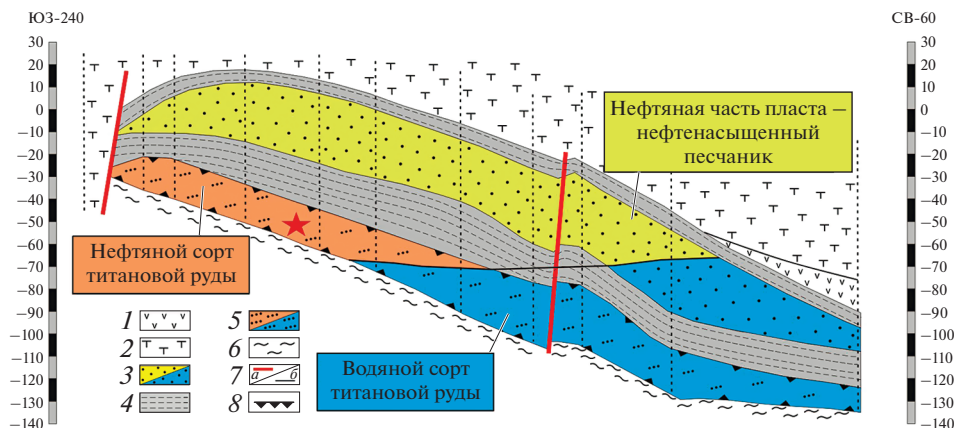
### ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Уникальное Ярегское месторождение, расположенное на Южном Тимане, в 40 км южнее г. Ухта (Республика Коми), содержит тяжелую вязкую нефть и крупную залежь лейкоксен-кварцевого песчаника (65 млн т  $TiO_2$  по категориям A + B + C), составляющую до 40% общероссийских запасов титана (Первушин и др., 2012). Титановое ору-денение (рис. 1) сконцентрировано в 15–25-метровом пласте, в породах антиклинальной ловушки, в верхней части насыщенной нефтью. Первоначально считалось, что титановый концентрат сформировался как пляжевая россыпь девонского моря, контуры которого отвечали границам современной Печорской низменности (Калужный, 1982). Альтернативная гипотеза предполагала, что ярегский лейкоксен – это продукт конвективного переноса рудного вещества из пород фундамента в уже сформированные осадочные кварцевые песчаники в результате гидротермально-метасоматических процессов (Колокольцев, 1999). Позднее этим же автором было высказано предположение, что главный рудный горизонт – это погребенная аллювиальная россыпь живетского века в палеодолине на сланцевой коре выветривания (Колокольцев, 2016). В большинстве из предложенных моделей в качестве источника рудного вещества рассматривались рифейские сланцы, обогащенные ильменитом и лейкоксеном. Одна из последних моделей предполагает, что ярегские песчаники имеют позднепротерозойский возраст, а источником рудного вещества были лампрофиры и граниты (Макеев и др., 2020).

Перспективная на поиски титановых месторождений чебыюская свита расположена на своде юго-восточного крыла Ухтинской антиклинали в виде пластовой залежи, вытянутой субмеридионально на 50 км при ширине 10–12 км. Само Ярегское месторождение располагается на площади около 100 км<sup>2</sup>. Нефтеносная залежь Ярегского месторождения сложена тремя породами: I – глинисто-известковыми песчаниками, II – песчано-глинистыми и туфогенными сланцами, III – лейкоксен-кварцевым песчаниками (рис. 1). Титановая залежь генетически не связана с образованием нефти, которая заполняет как рудный, так и безрудный горизонты кварцевых песчаников в антиклинальной ловушке.

Основной титаносодержащей рудой Ярегского месторождения являются лейкоксен-кварцевые песчаники. Лейкоксен представляет собой сагенитовую решетку рутила (анатаза) с тонкими вростками кварца, содержание которых колеблется в пределах 50–70% ( $TiO_2$ ) и 45–25% ( $SiO_2$ ).

Для Ярегского месторождения установлены четыре разновидности лейкоксена: лейкоксенизированный ильменит ( $Fe^{2+}, Fe^{3+}$ )<sub>2–n</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·SiO<sub>2</sub> – псевдорутил, рутило-



**Рис. 1.** Схематический субширотный разрез Ярегского нефтетитанового месторождения (по: Первушин и др., 2012, с изменениями).

1 – базальты; 2 – базальтовые туфы, туффиты; 3 – надрудный нефтенасыщенный (желтый цвет) и водонасыщенный (голубой) пласт песчаников; 4 – надрудные аргиллиты, алевролиты и глинистые песчаники; 5 – рудные лейкоксен-кварцевые песчаники (розовые – нефтенасыщенные, голубые – водонасыщенные); 6 – метаморфические неопротерозойские сланцы; 7 – (а) тектонические границы, (б) линия водонефтяного контакта; 8 – контур балансовых руд по категориям А + В + С. Пунктиром показано положение буровых скважин. Звездочкой отмечено местоположение отбора пробы Т1.

**Fig. 1.** Schematic sublatitudinal section of the Yarega oil–titanium deposit, as amended according to Pervushin et al. (2012).

1 – basalts; 2 – basalt tufts, tuffite; 3 – above-ore oil-saturated (yellow) and water-saturated (blue) sandstone formation; 4 – supra-ore mudstones, siltstones, and clayey sandstones; 5 – ore leucoxene-quartz sandstones (pink – oil-saturated, blue – water-saturated); 6 – metamorphic Neoproterozoic shales; 7 – (a) tectonic boundaries, (b) the line of the water–oil contact; 8 – the contour of balance ores in accordance with the A + B + C categories of reserves. A dashed line designates the location of the boreholes. An asterisk designates the location of the sampling points T1.

вый, анатазовый и рутил-анатазовый лейкоксены ( $\text{TiO}_2\text{SiO}_2$ ). Титановые фазы в лейкоксене приставлены двумя полиморфами диоксида титана: либо рутилом (игольчатый), либо анатазом (дипирамидальный), либо обеими фазами одновременно. Эти минералы диагностируются по морфологии, по цвету (анатаз в месторождении – голубой, а рутил желтый и коричневый) и с помощью рамановской спектроскопии в полированных препаратах (Скублов и др., 2018). В среднем в Ярегском месторождении в нефтеносных песчаниках содержится 73% рутилового лейкоксена, 16% рутил-анатазового, 9% анатазового и 2% лейкоксенизированного ильменита (псевдорутила) (Швецова, 1975; Игнатъев, Бурцев, 1997). В водонасыщенных песчаниках увеличивается количество анатазового лейкоксена (14.5%) и измененного ильменита – псевдорутила (6%) и уменьшается содержание рутилового лейкоксена (59.4%) (Кочетков, 1967).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования редкоэлементного состава титановых фаз была отобрана представительная коллекция зерен рутилового лейкоксена (рис. 2, а), рутила с включениями кварца до 5 об. % (рис. 2, б–д), пористого рутила с включениями кварца 10–15 об. % и участками новообразованного рутила (рис. 2, е–л) и предположительно анатаза (рис. 2, м). Изученные зерна были извлечены из технологической пробы Т1 нефтенасыщенных

титаноносных песчаников, массой несколько десятков тонн, поднятой из шахты с глубины около 200 м из рудоносной части III пласта. После дробления пробы нефть была удалена из породы путем экстракции. Тяжелые минералы (циркон, рутил и монацит с  $d > 4 \text{ г/см}^3$ ) были выделены из тонкой фракции рутилового лейкоксена ( $< 0.125 \text{ мм}$ ) путем отмывки в бромформе.

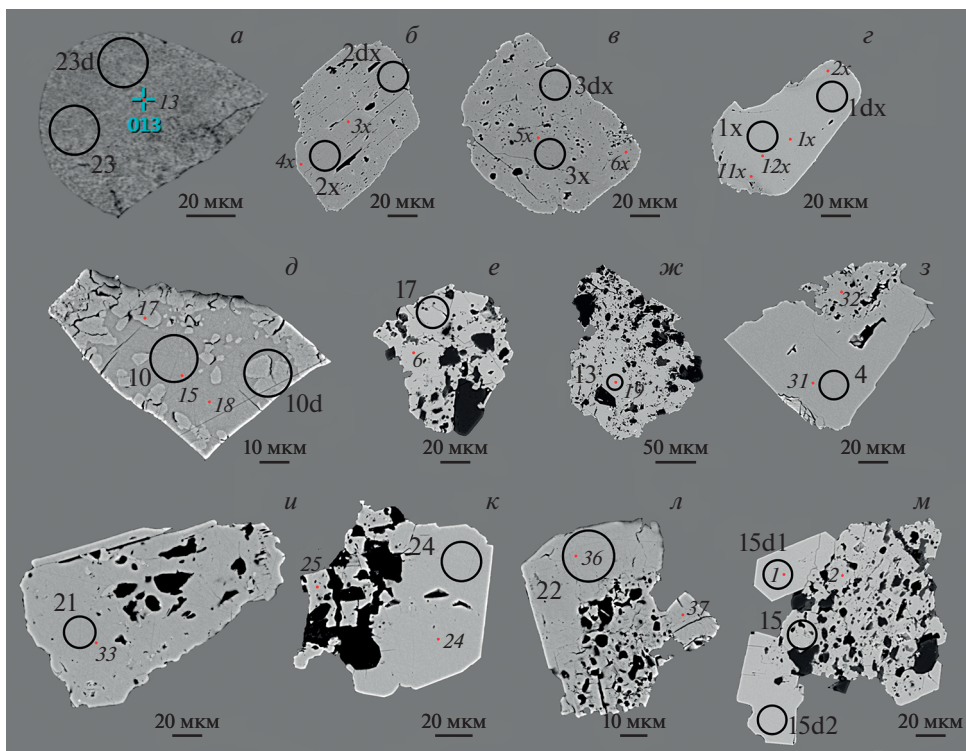
Химический состав рутила на уровне главных элементов определен методом SEM-EDS в ИГГД РАН (аналитик О.Л. Галанкина) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200. Шайбы с зернами рутила напылялись углеродом. Анализ проводился в точке размером 2–3 мкм, с ускоряющим напряжением 20 кВ и током 1 нА. Время накопления каждого спектра составляло 35 с, в качестве стандартов использовались природные минералы, чистые оксиды и металлы. Для коррекции матричных эффектов использовался алгоритм ZAF.

Анализ микропримесей в рутиле осуществлялся методом SIMS (масс-спектрометрии вторичных ионов) с использованием ионного зонда Cameca IMS-4F в Ярославском филиале ФТИАН РАН. Первичный пучок ионов  $\text{O}_2^-$  достигал поверхности образца с энергией приблизительно равной 14.5 кэВ и фокусировался в пятно диаметром около 30 мкм. Интенсивность тока бомбардирующих ионов составляла 2–3 нА. Область сбора вторичных ионов ограничивалась полем зрения, задаваемым полевой диафрагмой, и составляла около 20 мкм в диаметре. При формировании аналитического сигнала использовался диапазон энергий вторичных ионов 75–125 эВ, для чего на образец, находящийся под базовым потенциалом в 4500 В, подавалось смещение –100 В, а энергетическая щель ограничивалась величиной в 50 эВ. Элементы-примеси (52Cr, 56Fe, 90Zr, 100Mo, 123Sb, 181Ta, 232Th, 238U, 184W, 178Hf, 118Sn, 93Nb, 55Mn, 51V, 27Al) определялись в одном измерении, включающем 3 цикла накопления сигнала с дискретным сканированием по выбранным масс-пикам. Время накопления варьировалось в зависимости от интенсивности сигнала и определялось автоматически контролем статистики в процессе накопления. Максимальное время накопления для одного элемента в каждом цикле не превышало 30 с. Калибровки, полученные для элементов-примесей по совокупности 10–15 силикатных стандартов, переносили на рутил с заменой опорного иона на  $47\text{Ti}^+$  и, соответственно, концентрации этого компонента (Luvizotto et al., 2009). Точность определения концентраций микропримесей методом SIMS условно характеризуется величиной 5–10% для концентраций  $> 1 \text{ ppm}$  и 15–20% в диапазоне концентраций 0.1–1 ppm соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным предшествующих исследований в рутиловом лейкоксене из Ярегского месторождения в среднем содержится (мас. %):  $\text{TiO}_2$  71–64,  $\text{SiO}_2$  26–28,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.6–4,  $\text{FeO} \sim 1$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  не более 1 (Игнатьев, Бурцев, 1997). Также в лейкоксене были установлены примеси хрома, тантала, ниобия и редкоземельных элементов (Анисонян, 2014).

На ионном зонде нами было изучено одно округлое зерно рутилового лейкоксена (80–100 мкм в поперечнике, рис. 2, а), представляющее собой микроскопические прорастания рутила, кварца и силикатных минералов. Плотность основной массы рудного лейкоксена Ярегского месторождения варьирует в пределах  $2.8\text{--}3.3 \text{ г/см}^3$ , и зависит от количества включений кварца. Микрозондовый анализ определил примесь железа в рутиле – 0.26 мас. %  $\text{FeO}$  (точка 13, табл. 1). По данным ионного зонда (точки 23 и 23d, табл. 2), в поле анализа которого попадает лейкоксеновая матрица в целом, фиксируются существенные примеси (среднее значение по двум анализам) – Al (20650 ppm), Fe (4833 ppm), Nb (2229 ppm), Zr (1273 ppm), Cr (436 ppm), V (1191 ppm), Sn (230 ppm),



**Рис. 2.** Изображение изученных зерен рутила из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения (проба Т1) в режиме BSE. Черными кружками показано положение кратеров ионного зонда (диаметром около 20 мкм), красными точками – положение точек анализа методом SEM-EDS. Серые включения в лейкоксене (зерно *a*) представлены кварцем, серицитом и каолинитом, черные включения в остальных зернах – кварц или поры. Номера точек соответствуют таковым в табл. 1 (курсив) и 2.

**Fig. 2.** Images of studied grains of rutile from leucoxene ores of the Yarega deposit (sample T1) in the BSE regime. Black circles designate positions of the ion probe craters of about 20 μm in diameter, red spots designate positions of the SEM-EDS analysis. Gray inclusions in leucoxene (grain *a*) are represented by quartz, sericite and kaolinite, black inclusions in other grains are quartz or pores. The numbers of points are given according to Tables 1 (Italic) and 2.

W (130 ppm) и Th (125 ppm). Содержания Mn, Hf, U, Ta, Sb и Mo в основном не превышают 100 ppm.

Все остальные объекты настоящего исследования – это зерна рутила с плотностью более 4 г/см<sup>3</sup>, с относительно небольшим количеством включений кварца (от 5 до 15 об. %). Зерна рутила (рис. 2, б, в) имеют слегка угловатую форму с корродированными границами, размер зерен не превышает в поперечнике 80–100 мкм. В рутиле присутствует около 5 об. % включений, преимущественно кварц. Размер включений не превышает 10 мкм. В одном из зерен практически все включения, вне зависимости от размера, вытянуты в одном направлении, совпадающем с ориентировкой параллельных трещин (рис. 2, б). В другом зерне система трещин, как и расположение включений, являются хаотичными (рис. 2, в). По данным микрозонда в рутиле фиксируются примеси кремния (до 0.2–0.3 мас. % SiO<sub>2</sub>) и железа (до 0.3–0.4 мас. % FeO). В одной точке определена примесь хрома (0.09 мас. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, точка 5х, табл. 1). Во всех изученных

**Таблица 1.** Представительные химические анализы рутила из Ярегского месторождения (мас. %) **Table 1.** Representative chemical analyses of rutile from the Yarega deposit (wt %)

Точка	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Сумма
13	—	98.74	—	0.26	—	—	99.00
3х	0.31	99.30	—	0.29	—	—	99.90
4х	0.28	98.94	—	0.38	—	—	99.60
5х	0.18	99.05	0.09	—	—	—	99.32
6х	0.30	98.81	—	—	—	—	99.11
1х	—	95.48	0.59	0.53	0.95	1.56	99.11
2х	—	96.73	0.73	0.53	1.08	0.96	100.03
11х	—	98.64	0.67	0.51	1.14	0.18	101.14
12х	—	95.74	0.83	0.45	1.04	1.29	99.35
15	—	98.63	—	—	—	—	98.63
17	—	99.47	—	0.16	—	—	99.63
18	—	100.03	—	0.09	—	—	100.12
6	0.16	98.15	—	—	—	—	98.31
19	—	100.00	—	—	—	—	100.00
31	—	99.96	—	—	—	—	99.96
32	—	98.61	—	0.28	—	—	98.89
33	—	99.97	—	—	—	—	99.97
24	—	99.96	—	—	—	—	99.96
25	0.59	99.06	—	0.35	—	—	100.00
36	—	99.91	—	0.09	—	—	100.00
37	—	99.84	—	0.16	—	—	100.00
1	—	99.62	—	0.06	—	—	99.68
2	0.42	100.61	—	—	—	—	101.03

Примечание. Прочерк — содержание элемента ниже порога чувствительности.

зернах присутствуют участки относительно чистого рутила, достаточные по площади для анализа на ионном зонде. По сравнению с зерном лейкоксена (рис. 2, а), в данной группе рутила (рис. 2, б, в) зафиксировано понижение содержаний почти всех редких элементов, за исключением V (табл. 2). Среднее содержание V составляет 1174 ppm, что практически совпадает с данными по зерну лейкоксена. Среднее содержание Fe понижается до 1892 ppm, Al — до 1468 ppm, Nb — до 605 ppm, Zr — до 409 ppm, Sn — до 46 ppm. Содержание Cr, если не принимать в расчет значение для точек 3d и 3dx, также понижается — в среднем до 181 ppm. Содержание Mo незначительно повышается — до 44 ppm. Содержание других примесных компонентов не превышает 10–20 ppm.

Среди всей изученной совокупности особняком стоит зерно ниобиевого рутила (рис. 2, г). В нем присутствуют единичные мелкие включения кварца, не превышаю-

**Таблица 2.** Содержание редких элементов (ppm) в рутиле из Ярегского месторождения  
**Table 2.** Content of trace elements (ppm) in rutile from the Yarega deposit

Эле- мент	Лейкоксен		Рутил										Нлюбьевый рутил					Рутил				
	23	23d	2x	2dx	3x	3dx	4x	4dx	5x	5dx	1x	1dx	10	10d	13	17	1	2	3	4	5	
Al	26291	15008	512	489	1461	6932	799	1288	36.1	226	152	187	154	133	1005	3358	8.54	15.0	17.8	1.94	58.3	
V	1302	1080	1099	866	1312	1150	580	530	2037	1815	1535	1558	51.8	56.1	62.3	74.1	43.3	57.3	113	31.7	49.9	
Cr	484	388	31.1	48.7	1250	1567	136	138	351	379	7159	7292	23.6	23.1	5.70	13.8	13.3	65.1	174	3.46	48.9	
Fe	5654	4012	1344	1360	1411	2457	2660	3536	1124	1246	3877	3992	107	210	278	915	118	1294	153	86.0	396	
Mn	128	97.1	4.44	4.39	14.7	23.8	42.1	39.1	0.74	2.14	8.46	7.56	2.23	2.92	10.6	14.87	1.86	3.36	1.54	0.80	3.45	
Zr	1276	1270	122	695	420	540	20.2	23.7	743	707	313	312	391	374	15.9	39.9	36.8	246	82.6	232	533	
Nb	2304	2154	284	688	807	932	469	199	667	795	7910	7303	485	558	547	881	1360	835	1560	994	792	
Mo	31.8	30.4	28.1	26.4	56.7	58.9	30.8	32.3	59.4	58.0	128	121	26.4	25.6	28.1	27.1	26.4	27.5	28.8	26.3	26.5	
Sn	234	226	3.91	10.1	46.7	68.3	7.68	15.8	113	102	68.4	68.0	0.12	0.18	0.93	4.41	0.22	0.05	0.77	0.06	1.02	
Sb	28.8	28.0	0.78	0.85	33.4	34.3	0.20	2.55	0.53	0.60	0.64	0.78	1.10	1.23	0.12	0.45	0.05	0.12	0.38	0.07	0.52	
Hf	30.9	28.9	6.24	31.0	8.8	11.8	0.33	0.48	14.3	13.4	7.74	7.46	6.15	5.70	0.25	0.55	0.59	3.02	1.61	3.68	8.85	
Ta	75.2	76.4	4.92	12.5	13.7	16.8	20.8	17.9	21.3	21.2	164	142	35.0	33.5	40.5	28.7	15.1	44.2	29.1	23.9	37.0	
W	118	141	15.9	12.0	10.1	17.2	11.2	3.15	4.49	7.17	1016	1092	2.66	4.98	1.35	11.6	24.4	12.4	16.0	8.38	8.88	
Th	108	142	0.74	1.06	6.47	18.2	0.18	1.28	0.03	0.58	0.39	0.47	0.12	0.92	0.32	0.81	0.04	0.02	0.22	0.02	0.07	
U	39.6	54.8	0.59	0.32	19.1	25.3	0.06	1.36	28.2	26.6	27.1	29.7	0.08	0.26	0.43	1.46	0.05	0.02	0.19	0.02	0.04	

Таблица 2. Окончание

Элемент	Рутил																	
	6	7	8	9	11	12	14	15	15d1	15d2	16	18	19	20	21	22	24	25
Al	58.2	4.23	40.0	47.6	79.5	2690	45.2	3628	88.9	34.9	909	6080	5123	5252	1299	4187	719	1126
V	38.3	33.8	65.1	92.4	108	56.5	56.2	99.8	71.2	54.2	92.0	118	84.0	90.3	70.5	139	64.1	47.8
Cr	2.64	5.65	47.7	122	227	9.81	81.6	46.8	129	89.7	18.6	31.2	17.8	27.0	25.6	73.2	56.6	20.2
Fe	184	64.4	546	449	994	596	523	1299	1185	367	221	1699	2397	544	747	1544	946	407
Mn	1.46	0.80	6.35	5.85	3.69	7.91	2.48	45.1	11.8	3.64	5.48	23.0	37.8	13.8	19.1	21.8	8.67	5.06
Zr	48.0	110	109	108	160	35.8	125	86.6	395	346	29.1	91.8	53.9	25.0	20.9	61.0	67.3	66.4
Nb	1161	1219	816	968	1396	875	962	917	849	1210	781	782	457	1228	1381	811	1226	1048
Mo	26.2	27.5	26.7	28.3	31.3	26.6	28.7	28.8	27.1	26.7	27.5	25.7	25.2	27.6	28.8	26.8	28.3	26.4
Sn	0.56	0.04	0.32	0.61	2.19	2.84	0.39	7.66	1.05	0.84	7.03	9.69	1.10	16.8	5.21	0.80	0.90	1.24
Sb	0.05	0.03	1.22	0.87	0.27	0.05	0.32	0.38	0.22	0.76	0.11	0.59	0.35	1.12	0.18	0.41	0.43	0.32
Hf	0.83	1.99	2.09	1.89	2.31	0.58	1.95	1.30	5.75	6.59	0.28	1.89	0.95	0.54	0.36	2.52	1.41	1.52
Ta	35.3	13.1	38.0	37.2	37.6	28.9	31.0	32.3	40.5	30.1	21.5	29.5	62.7	43.7	124	36.7	43.8	33.7
W	3.16	15.1	9.10	8.84	11.9	3.82	7.75	2.95	10.8	9.87	5.26	9.16	28.9	18.6	4.56	11.1	18.3	9.41
Th	0.02	0.02	0.41	2.46	0.18	0.15	0.16	3.65	0.12	0.34	0.19	1.25	0.95	5.69	0.99	2.68	0.68	0.70
U	0.03	0.02	0.29	0.72	0.09	0.64	0.18	3.04	0.23	0.19	0.12	1.10	2.03	0.53	0.62	2.16	0.36	0.93



щие в размере первых мкм. По данным микрозонда в этом зерне присутствуют существенные примеси (мас. %) — ниобия ( $0.95\text{--}1.14 \text{ Nb}_2\text{O}_5$ ), хрома ( $0.59\text{--}0.83 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ ), железа ( $0.45\text{--}0.53 \text{ FeO}$ ) и вольфрама ( $0.18\text{--}1.56 \text{ WO}_3$ ). Эти определения согласуются с данными анализа на ионном зонде, согласно которым среднее содержание Nb составляет 7607 ppm, Cr — 7225 ppm, Fe — 3935 ppm, W — 1054 ppm. Также, по сравнению с рутилом (рис. 2, б, в) с небольшим количеством включений кварца, в ниобиевом рутиле (рис. 2, з) наблюдаются повышенные содержания V (1547 ppm), Ta (153 ppm) и Mo (124 ppm). Содержание Zr, напротив, ниже — в среднем 312 ppm.

В следующую совокупность объединены зерна рутила (рис. 2, д–м) с содержанием включений кварца 10–15 об. %, общей чертой которых является появление участков перекристаллизации. В зерне рутила (рис. 2, д) участки перекристаллизации в основном расположены по периметру, представлены “пятнами” различной формы и варьирующего размера (до 10 мкм в поперечнике). Они отличаются более светлым оттенком в BSE-изображении. Микрозондовый анализ не фиксирует значимых отличий в составе основной части зерна и участков перекристаллизации, за исключением переменного содержания FeO (табл. 1). По данным ионного зонда содержание Fe несколько повышается в участках перекристаллизации (от 107 до 210 ppm, табл. 2), но в целом является низким. Также при перекристаллизации повышается содержание Nb (от 485 до 558 ppm). Содержания других проанализированных редких элементов остаются практически неизменными.

Для зерен рутила (рис. 2, е, ж) характерно появление “чистых” участков, свободных от включений кварца. Размер этих участков достигает 20–30 мкм в поперечнике, что позволяет проанализировать их на ионном зонде. В остальной части зерна наблюдается повышенная концентрация включений кварца (до 15 об. %), достигающих в поперечнике 20 мкм. По данным микрозондового анализа в рассматриваемой разновидности рутила фиксируется только незначительная примесь кремнезема — 0.16 мас. % (точка 6, табл. 1). По данным ионного зонда в точках 13 и 17 установлено повышенное содержание Al (1005 и 3358 ppm соответственно), а также варьирующие содержания примесей Nb (547 и 881 ppm) и Fe (278 и 915 ppm). Содержания других редких элементов низкие, не более первых десятков ppm. Следует отметить, что по сравнению с зерном с точками 10 и 10d содержание Zr резко понижено, и составляет 16 и 40 ppm соответственно.

Отдельную группу составляют зерна рутила, в которых наблюдается сочетание рутила с многочисленными включениями кварца и участков “чистого” перекристаллизованного рутила, образовавшегося по рутилу с включениями (рис. 2, з–м). В ряде случаев граница между этими двумя разновидностями маркируется цепочкой микровключений (рис. 2, и). Более поздний характер образования “чистой” фазы  $\text{TiO}_2$  однозначно фиксируется на рис. 2, м, где несколько хорошо ограненных кристаллов (предположительно, анатаза), свободных от включений, нарастают на ксеноморфную матрицу рутила с обильными включениями кварца, аналогичную показанной на рис. 2, е, ж. Кварц преобладает среди включений, помимо него также был установлен мусковит, калиевый полевой шпат, спорадически — монацит.

По данным микрозондового анализа, рутил из основной матрицы с включениями кварца (рис. 2, к) отличается повышенными содержаниями  $\text{SiO}_2$  (0.59 мас. %, точка 25, табл. 1) и FeO (0.35 мас. %). Нарастающий на матрицу с включениями кварца “чистый” рутил уже свободен от примеси кремнезема и содержит только 0.04 мас. % FeO (точка 24, табл. 1).

Внутреннее строение рутила с включениями кварца в основном не позволяет проанализировать его на ионном зонде по причине возможного попадания значительного

количества включений в поле анализа. По сути дела, зерно на рис. 2, *м* является единственным, в котором проанализирован и рутил из основной матрицы с включениями (точка 15, табл. 2), и нарастающие на эту матрицу кристаллы “чистого” предположительно анатаза (точки 15d1 и 15d2). Основная тенденция изменения состава рутила при перекристаллизации – уменьшение содержания ряда элементов: содержание Al уменьшается с 3628 до 62 ppm (здесь и ниже приводится среднее по двум точкам 15d1 и 15d2), Fe – с 1299 до 776 ppm, Mn – с 45 до 8 ppm, V – с 100 до 63 ppm, Sn – с 7.7 до 0.95 ppm, U – с 3 до 0.21 ppm, Th – с 3.6 до 0.23 ppm. Одновременно в новообразованных кристаллах рутила, по сравнению с матрицей, фиксируется рост содержания Zr – с 87 до 370 ppm, Hf – с 1.3 до 6.2 ppm, W – с 2.9 до 10 ppm, Cr – с 47 до 109 ppm. Поведение Nb также можно рассматривать как имеющее тенденцию к увеличению (917 и 1029 ppm соответственно), несмотря на то, что в точке 15d1 содержание Nb ниже, чем в точке 15. Если сравнивать эту группу анализов в точках 4, 21, 24, 22, 15, 15d1, 15d2 (рис. 2, *з–м*) с точками 13 и 17 (рис. 2, *е, ж*), то налицо существенное увеличение среднего содержания Nb в рутиле при увеличении объема “чистого” рутила относительно рутила с включениями кварца (714 и 1027 ppm соответственно). Содержания Mo, Sb и Ta остаются практически неизменными при сравнении двух разновидностей рутила.

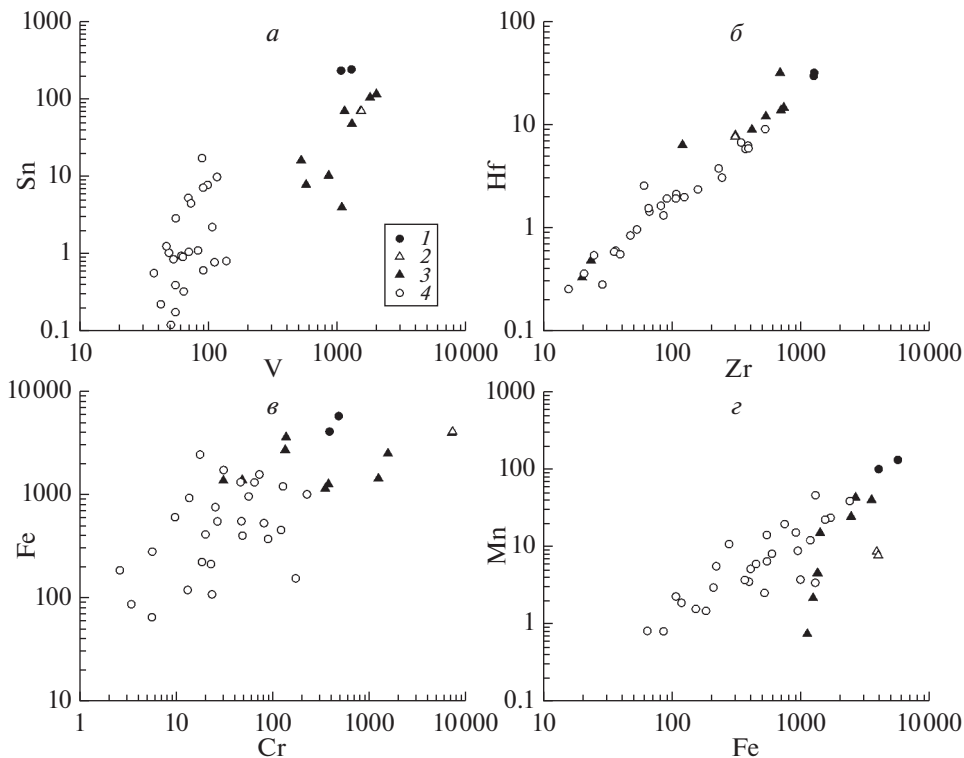
Наиболее заметные отличия по составу всех разновидностей рутила из Ярегского месторождения видны на бинарных диаграммах. По соотношению V и Sn фигуративные точки рутила отделяются от точек лейкоксена, рутилового лейкоксена и ниобиевого рутила (рис. 3, *а*). Содержание V в рутиле варьирует от 32 до 139 ppm, составляя в среднем 71 ppm. В остальных группах оно значительно выше – от 530 до 2037 ppm (в среднем 1239 ppm). Содержание Sn в рутиле изменяется от 0.04 до 17 ppm (в среднем 2.5 ppm), в других разновидностях оно значительно выше – от 4 до 234 ppm при среднем значении 80 ppm.

В координатах содержаний Zr и Hf (рис. 3, *б*) все точки образуют линейный тренд с положительной корреляционной зависимостью. В лейкоксене установлено максимальные содержания Zr и Hf (в среднем 1273 и 30 ppm соответственно). В рутиловом лейкоксене (за исключением зерна с точками 4х и 4dx) содержания этих элементов составляют в среднем 538 и 14 ppm соответственно. В рутиле – 144 и 2.4 ppm соответственно. Содержания Zr и Hf в ниобиевом рутиле лежат в области пересечения составов рутилового лейкоксена и рутила.

На диаграмме соотношения Cr и Fe (рис. 3, *в*) также наблюдается положительная связь между содержаниями этих элементов. Максимальное содержание Cr (в среднем 7225 ppm) установлено для ниобиевого рутила, в котором среднее содержание Fe также велико (в среднем 3935 ppm). В лейкоксене содержание Fe максимальное для всех рассмотренных групп (в среднем 4833 ppm), содержание Cr (в среднем 436 ppm) находится на уровне среднего содержания в рутиловом лейкоксене. В рутиловом лейкоксене содержания обоих элементов варьируют, но, по сравнению с рутилом, достаточно высокие (в среднем Cr 487 ppm, Fe 1892 ppm). В рутиле средние содержания Cr и Fe минимальные из всех рассмотренных групп (Cr 52 ppm, Fe 677 ppm).

На диаграмме соотношения Fe и Mn (рис. 3, *г*) точки составов рутилового лейкоксена и рутила образуют два самостоятельных тренда, сходящихся в верхней части. В рутиле содержание Mn понижается от 45 ppm до уровня около 1 ppm прямо пропорционально понижению содержания Fe от 2397 ppm до уровня около 100 ppm. В рутиловом лейкоксене содержание Mn варьирует в таком же диапазоне (от 42 до 1 ppm), но содержание Fe значительно выше (от 1124 до 3536 ppm). Содержание Mn в ниобиевом рутиле находится на среднем уровне – около 8 ppm.

Использование классификационной диаграммы соотношения Nb и Cr в рутиле с полями составов рутила из метабазитов (Zack et al., 2004) и метапелитов (Zack et al.,

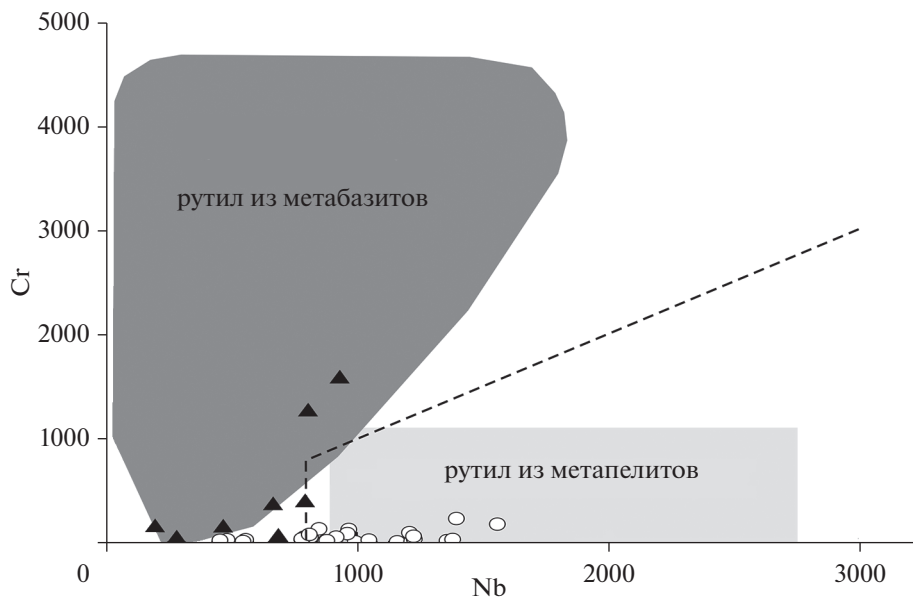


**Рис. 3.** Соотношение редких элементов (ppm) в рутиле из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения (проба T1): V – Sn (а), Zr – Hf (б), Cr – Fe (в), Fe – Mn (г). 1 – лейкоксен, 2 – ниобиевый рутил, 3 – рутило-лейкоксен, 4 – рутил.

**Fig. 3.** The binary plots of trace elements (ppm) in rutile from leucocoxene ores of the Yarega deposit (sample T1): V vs. Sn (a), Zr vs. Hf (б), Cr vs. Fe (в), Fe vs. Mn (г). 1 – leucocoxene, 2 – niobium rutile, 3 – rutile leucocoxene, 4 – rutile.

2004; Meinhold, 2010) ярко продемонстрировало то, что точки составов рутилового лейкоксена тяготеют к области рутила из метабазитов, а фигуративные точки рутила большей частью попадают в поле рутила из метапелитов (рис. 4). Нельзя исключать, что определенный вклад в качестве источников рутила внесли основные породы. В результате последующего гидротермального преобразования состав рутила стал больше соответствовать рутилу из метапелитов.

Результаты исследования минерального состава лейкоксена свидетельствуют, что на последней стадии лейкоксенизации, как правило, происходит перекристаллизация различных полиморфных модификаций  $TiO_2$  с образованием крупных зерен рутила (Tyler, Marsden, 1938; Allen, 1956). Анализ изменчивости размерности зерен лейкоксена в рудах Ярегского месторождения показал, что этот параметр варьирует в узких пределах от 0.1 до 1 мм, в редких случаях достигает 3–4 мм, а отдельные индивиды рутила в них – 150 мкм по удлинению (Анисонян, 2014). Наши наблюдения свидетельствуют, что на заключительных стадиях преобразования рутилового лейкоксена происходит формирование не только участков относительно “чистого” рутила среди рутиловой матрицы, насыщенной включениями кварца, но и нарастание хорошо ограненных кристаллов рутила (рис. 2, з, к, л) и, предположительно, анатаза (рис. 2, м)



**Рис. 4.** Соотношение Nb и Cr (ppm) в рутиле из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения (проба T1). Поля составов рутила из метабазитов и метапелитов приведены по (Zack et al., 2004). Пунктиром показана граница поля состава рутила из метапелитов по (Meinhold, 2010). Условные обозначения соответствуют рис. 3.

**Fig. 4.** The binary plots of Nb and Cr (ppm) in rutile from leucoxene ores of the Yarega deposit (sample T1). The fields of rutile compositions from metabasites and metapelites are given after (Zack et al., 2004). The dotted line shows the boundary of the field of rutile compositions from metapelites after (Meinhold, 2010). The symbols correspond to Fig. 3.

поздней генерации. Длина кристаллов новообразованного рутила и анатаза не превышает 50–60 мкм, что, конечно, не позволяет считать их крупными. Однако нельзя исключать, что такой процесс перекристаллизации рутила, сопровождаемый “очищением” рутила как от примесей редких элементов, так и от минеральных включений, имеет более широкий характер, чем это считалось ранее.

В последнее время лейкоксеновые руды Ярегского месторождения являются объектом интенсивных технологических исследований, призванных разработать механизмы очищения лейкоксенового концентрата от значительной примеси кварца для получения товарного продукта – пористого рутила. Этот ценный товарный продукт может использоваться как катализатор при хлорировании природных рутиловых концентратов. Разработана гидротермальная автоклавная переработка лейкоксеновых концентратов (Sadykhov et al., 2016) с использованием известкового молочка, в результате которой получается пористый рутил и дополнительный товарный продукт – волластонит  $\text{CaSiO}_3$ . Также разработан автоклавный процесс с использованием  $\text{NaOH}$  (Zanaveskin et al., 2016; Nikolaev et al., 2017), в результате которого также получается пористый рутил, а кварц связывается в  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Есть все основания полагать, что подобный гидротермальный процесс в ограниченном объеме был реализован и в природных условиях. Предшествующее изотопно-геохимическое исследование циркона из Ярегского месторождения установило признаки гидротермальной переработки – высокое содержание LREE, Y, Ca, Sr и других неформульных элементов в цирконе (Красоткина и др., 2020). Аналогичные геохимические характеристики были обнару-

жены для гидротермально-измененного циркона из титановых месторождений Среднего Тимана (Макеев и др., 2016; Макеев, Скублов, 2016).

Проведенное ранее исследование зерен рутила из шлиховых проб рудопоявления Ичетью (Средний Тиман), расположенного непосредственно над Пижемском псевдорутил-лейкоксен-кварцевым месторождением (в 240 км севернее Ярегского) и содержащего (наследующего) тот же набор титановых фаз, позволило выделить разновидности рутила в зависимости от содержания Fe и Nb (Макеев, 2016; Красоткина и др., 2017). Гидротермальная переработка высоконибоиевого рутила, содержащего до 24 мас. %  $Nb_2O_5$ , привела к существенному выносу ниобия, вплоть до снижения содержания  $Nb_2O_5$  ниже 1 мас. %. Снижение содержания ниобия сопровождается выносом железа из железистого рутила, слагающего секущие прожилки в ниобийсодержащем рутиле. Для рутила из проявления Ичетью было выделено две минеральные ассоциации: первая ассоциация представлена ниобиевым рутилом и колумбитом; во второй ассоциации ильменит замещается железистым рутилом и псевдорутилом, а последний, в свою очередь, очищается от примеси железа и преобразуется в лейкоксеновую фазу в гидротермальных условиях (Красоткина и др., 2017).

В отличие от проявления Ичетью, на Ярегском месторождении высоконибоиевый рутил отсутствует. В единственном зерне рутила, отличающемся от других зерен повышенным содержанием Nb, его содержание не превышает 0.8 мас. % (точки 1x и 1dx, табл. 2). По всей видимости, проявление Ичетью и Ярегское месторождение имели различные источники поступления рутила, соответственно, отличающегося своим составом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате впервые проведенного исследования распределения редких элементов (SIMS метод) в рутиле из Ярегского нефтетитанового месторождения установлено существенное отличие по составу в ряду лейкоксен – рутиловый лейкоксен (рутил с микроскопическими включениями кварца) – рутил. Лейкоксен отличается повышенными содержаниями (средние значения): Al (20650 ppm), Fe (4833 ppm), Nb (2229 ppm), Zr (1273 ppm), Cr (436 ppm), V (1191 ppm), Sn (230 ppm), W (130 ppm) и Th (125 ppm). Содержания Mn, Hf, U, Ta, Sb и Mo в основном не превышают 100 ppm.

По мере преобразования лейкоксена в рутиловый лейкоксен зафиксировано понижение содержаний почти всех редких элементов, за исключением V. Среднее содержание Fe понижается до 1892 ppm, Al – до 1468 ppm, Nb – до 605 ppm, Zr – до 409 ppm, Sn – до 46 ppm, Cr – до 181 ppm. Содержание Mo незначительно повышается – до 44 ppm. Содержания других примесных компонентов не превышают 10–20 ppm.

Отдельную группу составляют зерна рутила, в которых наблюдается сочетание рутила с многочисленными включениями кварца и “чистого” рутила, образовавшегося по рутилу с включениями. Более поздний характер образования “чистого” рутила однозначно фиксируется в случае, когда несколько идиоморфных кристаллов рутила (анатаза?), свободных от включений, нарастают на ксеноморфную матрицу рутила с обильными включениями кварца. Основной тенденцией изменения состава рутила является значительное уменьшение содержаний ряда редких элементов, по сравнению с лейкоксеном и рутиловым лейкоксеном: в рутиле среднее содержание V составляет 71 ppm, Sn – 2.5 ppm, Zr – 144 ppm, Hf – 2.4 ppm, Cr – 52 ppm, Fe – 677 ppm. Также происходит понижение содержаний Sb, Th и U до уровня около 1 ppm. Отмечена тенденция к накоплению Nb при сравнении рутилового лейкоксена и “чистого” рутила (605 и 967 ppm соответственно).

Можно предположить, что очищение рутила от примесей по мере преобразования рутилового лейкоксена в участки “чистого” рутила, вплоть до образования отдельных идиоморфных кристаллов рутила, является следствием гидротермального процесса, ранее выявленного в геохимических характеристиках циркона из Ярегского месторождения (Красоткина и др., 2020).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Н.Г. Бережной за помощь в пробоподготовке, С.Г. Симакину и Е.В. Потопову за аналитические работы на ионном микрозонде. Критические замечания анонимного рецензента позволили улучшить окончательный вариант статьи. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-35-60001), в рамках тем НИР ИГД РАН (FMUW-2022-0005) и ИГЕМ РАН (№ FMMN-2021-0005).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Анисонян К.Г.* Физико-химические основы магнетирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов для разделения лейкоксена и кварца магнитной сепарацией. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИММ РАН, **2014**. 143 с.

*Игнатьев В.Д., Бурцев И.Н.* Лейкоксен Тимана. Минералогия и проблемы технологии. СПб.: Наука, **1997**. 215 с.

*Калюжный В.А.* Геология новых россыпеобразующих метаморфических формаций. М.: Наука, **1982**. 262 с.

*Колокольцев В.Г.* Блочные метасоматиты в осадочных толщах и их диагностика. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, **1999**. 96 с.

*Колокольцев В.Г.* Новое о титаноносности Ярегского рудного узла (Южный Тиман) // Региональная геология и металлогения. **2016**. № 67. С. 107–117.

*Кочетков О.С.* Акцессорные минералы в древних толщах Тимана и Канина. Л.: Наука, **1967**. 200 с.

*Красоткина А.О., Мачевариани М.М., Королев Н.М., Макеев А.Б., Скублов С.Г.* Типоморфные особенности ниобиевого рутила из полиминерального рудопроявления Ичетью (Средний Тиман) // ЗРМО. **2017**. № 2. С. 88–100.

*Красоткина А.О., Скублов С.Г., Кузнецов А.Б., Макеев А.Б., Астафьев Б.Ю., Воинова О.А.* Первые данные о возрасте (U-Pb, SHRIMP-II) и составе циркона из уникального нефтетитанового месторождения Ярегское, Южный Тиман // Докл. РАН. Науки о Земле. **2020**. Т. 495. № 2. С. 9–17.

*Макеев А.Б.* Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // Минералогия. **2016**. № 1. С. 24–49.

*Макеев А.Б., Борисовский С.Е., Красоткина А.О.* Химический состав и возраст монацита и куларита из титановых руд Пижемского и Ярегского месторождений (Средний и Южный Тиман) // Георесурсы. **2020**. Т. 22. № 1. С. 22–31.

*Макеев А.Б., Красоткина А.О., Скублов С.Г.* Геохимия и U-Pb возраст циркона Пижемского титанового месторождения (Средний Тиман) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. **2016**. № 5. С. 3–17.

*Макеев А.Б., Скублов С.Г.* Иттриево-редкоземельные цирконы Тимана: геохимия и промышленное значение // Геохимия. **2016**. № 9. С. 821–828.

*Махлаев Л.В.* О природе лейкоксена в Ярегском нефтетитановом месторождении (в связи с оценкой перспектив других титановых палеороссыпей Притиманья) // Литосфера. **2008**. № 5. С. 117–121.

*Первушин Н.Г., Корюков В.Н., Миронов С.Е., Пегушин А.А., Сторожев М.В., Банщикова Н.А.* О перспективном комплексном освоении Ярегского нефтетитанового месторождения / Инновации в материаловедении и металлургии: материалы I междунар. интерактив. науч.-практ. конф. (13–19 дек. 2011 г., г. Екатеринбург). Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, **2012**. Ч. 2. С. 133–139.

*Скублов С.Г., Зак Т., Березин А.В., Мельник А.Е., Ризванова Н.Г.* Результаты локального исследования (LA-ICP-MS) геохимии и U-Pb возраста рутилов из пород Беломорского подвижного пояса // Геохимия. **2013**. № 2. С. 180–187.

*Скублов С.Г., Красоткина А.О., Макеев А.Б., Ризванова Н.Г., Койман Э.* Первые данные о возрасте (U-Pb метод, TIMS, LA-ICP-MS) рутила из полиминерального рудопроявления Ичетью, Средний Тиман // Записки Горного института. **2018**. Т. 232. С. 357–363.

Швецова И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения. Л.: Наука, 1975. 127 с.

### Trace Element Composition of Titanium Phases of Leucoxene-Quartz Ores from the Yarega Oil–Titanium Deposit, South Timan

S. G. Skublov<sup>a, b,\*</sup>, A. O. Krasotkina<sup>a</sup>, A. B. Makeyev<sup>c, \*\*</sup>, and O. L. Galankina<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint Petersburg, Russia*

<sup>b</sup>*Saint-Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia*

<sup>c</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrology, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia*

\*e-mail: skublov@yandex.ru

\*\*e-mail: abmakeev@mail.ru

For the first time, a study of the distribution of trace elements (SIMS method) in rutile from the Yarega oil–titanium deposit was conducted. A significant difference in the composition in the series leucoxene – rutile leucoxene (rutile with microscopic inclusions of quartz) – rutile (recrystallized crystals) was found. Leucoxene is characterized by an increased contents (average values): Al 20650 ppm, Fe 4833 ppm, Nb 2229 ppm, Zr 1273 ppm, Cr 436 ppm, V 1191 ppm, Sn 230 ppm, W 130 ppm, and Th 125 ppm. As leucoxene is converted to rutile leucoxene, represented by rutile with numerous quartz inclusions, a decrease in contents of almost all trace elements, with the exception of V. The content of Fe decreases to 1892 ppm, Al to 1468 ppm, Nb to 605 ppm, Zr to 409 ppm, Sn to 46 ppm, Cr to 181 ppm. A separate group consists of rutile grains, in which there is a combination of rutile with numerous inclusions of quartz and “pure” rutile (recrystallized rutile with inclusions). The main trend in the composition of rutile is a significant decrease in contents of a number of trace elements, compared with leucoxene and rutile leucoxene: in rutile, the average content of V is 71 ppm, Sn – 2.5 ppm, Zr – 144 ppm, Hf – 2.4 ppm, Cr – 52 ppm, Fe – 677 ppm. There is also a decrease in contents of Sb, Th, and U to about 1 ppm. There is a tendency to accumulate Nb when comparing rutile leucoxene and “pure” rutile. It can be assumed that the purification of rutile from impurities as rutile leucoxene is transformed into areas of “pure” rutile (anatase?), up to the formation of individual idiomorphic rutile crystals, is a consequence of the hydrothermal process previously recorded in the geochemical characteristics of zircons from the Yarega deposit.

*Keywords:* rutile, leucoxene, trace elements, SIMS method, Yarega deposit

#### FUNDING

The reported study was funded by RFBR, project number 19-35-60001.

#### REFERENCES

- Allen V.T. Is leucoxene always finely crystalline rutile?; discussion. *Econ. Geol.* **1956**. Vol. 51. P. 830–833.
- Anisonyan K.G. Physical and chemical bases of magnetizing roasting of leucoxene ores and concentrates for separation of leucoxene and quartz by magnetic separation. PhD thesis syn. Moscow: IMM RAS, **2014**. 143 p. (in Russian).
- Dachille F., Simons P.Y., Roy R. Pressure–temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO<sub>2</sub>-II. *Amer. Miner.* **1968**. Vol. 53. P. 1929–1939.
- Hanaor D.A., Sorrell C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Materials Sci.* **2011**. Vol. 46. P. 855–874.
- Ignatiev D.V., Burtsev I.N. The leucoxene of Timan: Mineralogy and problems of technology. Saint Petersburg: Nauka, **1997**. 215 p. (in Russian).
- Kalyuzhny V.A. Geology of new placeforming metamorphic formations. Moscow: Nauka, **1982**. 264 p. (in Russian).

Kochetkov O.S. Accessory minerals in ancient sequences of Timan and Kanin regions. Leningrad: Nauka, 1967. 200 p. (in Russian).

Kolokoltsev V.G. Block altered rocks in the sedimentary sequences and their diagnostics. Saint Petersburg: VSEGEI, 1999. 96 p. (in Russian).

Kolokoltsev V.G. New about titanium content in the Yarega ore cluster (Southern Timan). *Reg. Geol. Metallog.* 2016. N 67. P. 107–117 (in Russian).

Krasotkina A.O., Machevariani M.M., Korolev N.M., Makeyev A.B., Skublov S.G. Typomorphic features of niobium rutile from the polymineral occurrence Ichetju (the Middle Timan). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2017. Vol. 146. N 2. P. 88–100 (in Russian).

Krasotkina A.O., Skublov S.G., Kuznetsov A.B., Makeyev A.B., Astafjev B.Yu., Voinova O.A. 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.* 2020. Vol. 495. N 2. P. 872–879.

Luvizotto G.L., Zack T., Triebold S., Von Eynatten H. Rutile occurrence and trace element behavior in medium-grade metasedimentary rocks: example from the Erzgebirge, Germany. *Miner. Petrol.* 2009. Vol. 97. P. 233–249.

Makeyev A.B. Typomorphic features of minerals of titanium ores of the Pyzhemskoye deposit. *Mineralogy*. 2016. N 1. P. 24–49 (in Russian).

Makeyev A.B., Borisovsky S.E., Krasotkina A.O. The chemical composition and age of monazite and kularite from titanium ore of Pizhemskoye and Yarega deposits (Middle and Southern Timan). *Georesources*. 2020. Vol. 22. N 1. P. 22–31.

Makeyev A.B., Krasotkina A.O., Skublov S.G. Geochemistry and U-Pb-age of zircon from Pizhemskoe titanium deposit (Middle Timan). *Vestnik IG Komi SC UB RAS*. 2016. N 5. P. 38–52 (in Russian).

Makeyev A.B., Skublov S.G. Y–REE-Rich zircons of the Timan region: Geochemistry and economic significance. *Geochem. Intern.* 2016. Vol. 54. N 9. P. 788–794.

Makhlaev L.V. On the nature of leucoxene in Yarega oil-titanium field (in connection with the prospect estimation of other titanium paleoplacers in the Timan region). *Lithosphere*. 2008. N 5. P. 117–121 (in Russian).

Meinhold G. Rutile and its applications in earth sciences. *Earth-Sci. Rev.* 2010. Vol. 102. P. 1–28.

Morton A.C., Hallsworth C. Identifying provenance-specific features of detrital heavy mineral assemblages in sandstones. *Sediment. Geol.* 1994. Vol. 90. P. 241–256.

Nikolaev A.A., Kirpichev D.E., Nikolaev A.V., Samokhin A.V. Plasma-arc production of synthetic rutile from leucoxene concentrate. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. Vol. 825. 012011.

Pervushin N.G., Koryukov V.N., Mironov S.E., Pegushin A.A., Storozhev M.V., Banshchikova N.A. On the prospective comprehensive development of the Yarega oil-titanium deposit. In: *Proc. 1st Int. Interactive Sci.-Pract. Conf. Innovations in Material Science and Metallurgy (Yekaterinburg, Dec. 13–19, 2011)*. Yekaterinburg: Ural Federal University, 2012. Pt. 2. P. 133–139 (in Russian).

Porter J.K., McNaughton N.J., Evans N.J., McDonald B.J. Rutile as a pathfinder for metals exploration. *Ore Geol. Rev.* 2020. Vol. 120. 103406.

Rezvukhina O.V., Skublov S.G., Rezvukhin D.I., Korsakov A.V. Rutile in diamondiferous metamorphic rocks: New insights from trace-element composition, mineral/fluid inclusions, and U-Pb ID-TIMS dating. *Lithos*. 2021. Vol. 394. 106172.

Sadykhov G.B., Zablotskaya Y.V., Anisonyan K.G., Olyunina T.V. Combined use of the leucoxene ores of the Yarega deposit with the formation of synthetic rutile and wollastonite and the recovery of rare and rare-earth elements. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016. N 11. P. 1005–1011.

Shvetsova I.V. Mineralogy of leucoxene of the Yarega deposit. Leningrad: Nauka, 1975. 127 p. (in Russian).

Skublov S.G., Krasotkina A.O., Makeyev A.B., Rizvanova N.G., Kooijman E. The first data on the U-Pb age (TIMS and LA-ICP-MS) of rutile from the Ichetju polymineral occurrence, the Middle Timan. *J. Mining Inst.* 2018. Vol. 232. P. 357–363.

Skublov S.G., Zack T., Berezin A.V., Mel'nik A.E., Rizvanova N.G. In situ LA-ICP-MS investigation of the geochemistry and U-Pb age of rutile from the rocks of the Belomorian mobile belt. *Geochem. Intern.* 2013. Vol. 51. N 2. P. 164–171.

Smith S.J., Stevens R., Liu S., Li G., Navrotsky A., Boerio-Goates J., Woodfield B.F. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO<sub>2</sub> anatase and rutile: Analysis of phase stability. *Amer. Miner.* 2009. Vol. 94. P. 236–243.

Triebold S., von Eynatten H., Luvizotto G.L., Zack T. Deducing source rock lithology from detrital rutile geochemistry: an example from the Erzgebirge, Germany. *Chem. Geol.* 2007. Vol. 244. P. 421–436.



- Tyler S.A., Marsden R.W.* The nature of leucoxene. *J. Sediment. Res.* **1938**. Vol. 8. P. 55–58.
- Zack T., Stockli D.F., Luvizotto G.L., Barth M.G., Belousova E., Wolfe M.R., Hinton R.W.* In situ U–Pb rutile dating by LA-ICP-MS:  $^{208}\text{Pb}$  correction and prospects for geological applications. *Contr. Miner. Petrol.* **2011**. Vol. 162. P. 515–530.
- Zack T.V., Von Eynatten H., Kronz A.* Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies. *Sediment. Geol.* **2004**. Vol. 171. P. 37–58.
- Zanaveskin K.L., Lukashev R.V., Maslennikov A.N., Terekhov A.V., Makhin M.N., Zanaveskin L.N.* Preparation of porous materials from a leucoxene concentrate. *Inorg. Mater.* **2016**. Vol. 52. P. 796–801.