

Экспериментальное исследование концентрационной зависимости растворимости пирохлора в HF и KF растворах при T = 400°, 550°C и P = 1000 бар

В. С. Коржинская

Институт экспериментальной минералогии РАН, Москва

vkor@iem.ac.ru, тел/факс: (8-496-52-44425)

Ключевые слова: эксперимент, пирохлор, растворимость, фтор

Ссылка: Коржинская, В.С. (2011), Экспериментальное моделирование грейзенизации вознесенских гранитов, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6042, doi:10.2205/2011NZ000172.

Ранее нами было изучено влияние присутствия незначительных количеств ионов фтора в виде NaF на поведение ниобия при растворимости пирохлора в Na₂CO₃+NaF, и NaOH+NaF растворах [Коржинская и Зарайский, 2008]. При этом установлено его положительное влияние на растворимость тантало-ниобатов в кислых, нейтральных и карбонатных растворах. Участие фтора в процессах минералообразования на месторождениях Ta и Nb щелочного типа доказывается присутствием в рудах этих месторождений флюорита, криолита, виллиомита, а также вхождением его в слюды, амфиболы, пирохлоры, апатиты и другие минералы. Поэтому мы изучили поведение пирохлора (Ca, Na)₂(Nb, Ta)₂O₆(O, OH, F) в HF и KF растворах различной концентрации в комнатных и Т-Р условиях. Для определения времени, необходимого для достижения равновесия при растворимости пирохлора в HF растворах, проведена кинетическая серия экспериментов в комнатных условиях (T=25°C). Длительность опытов составляла от 1 до 8 месяцев. Результаты данной серии представлены на диаграмме рис. 1. Из приведенной диаграммы следует, что для выбранных концентраций HF (0.01, 0.1 и 1m) равновесие достигается за 4 месяца.

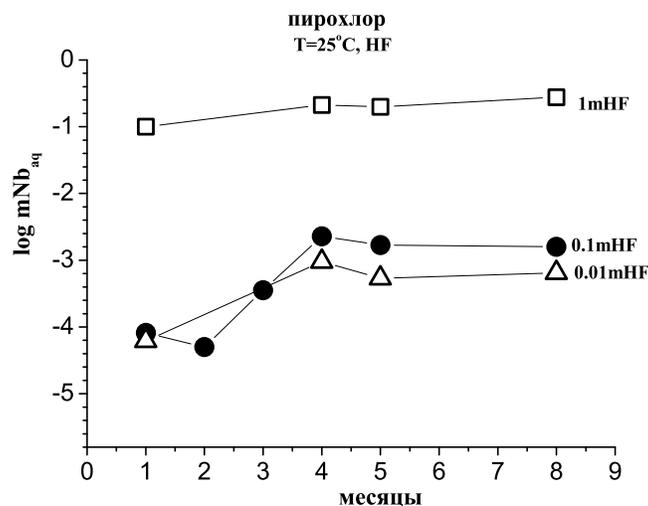


Рис.1. Кинетическая зависимость содержания Nb при растворимости пирохлора в растворах HF (T = 25°C)

Содержание ниобия в растворе постепенно возрастает с увеличением концентрации HF. При длительности опытов в 1 месяц mNb составляет $n \cdot 10^{-4}$ моль/кг H₂O для 0.01 и 0.1m HF и $n \cdot 10^{-1}$ моль/кг H₂O – для 1m HF. Равновесное содержание ниобия для низких концентраций HF остается в пределах $n \cdot 10^{-3}$ m, а с ростом концентрации HF от 0.01m до 1m увеличивается на 3 порядка и достигает высоких значений – 0.212 моль/кг H₂O.

Проведены также экспериментальные исследования по изучению растворимости природного пирохлора (Ca, Na)₂(Nb, Ta)₂O₆(O, OH, F) в растворах HF и KF для температур 400°,

КОРЖИНСКАЯ: РАСТВОРИМОСТЬ ПИРОХЛОРА В HF И KF РАСТВОРАХ

550°C при давлении 1000 бар и fugitivity кислорода, соответствующей буферу Co-CoO. На рис.2 (T = 400°C) и рис.3 (T = 550°C) представлены концентрационные кривые содержания ниобия при растворимости пироклора в HF и KF растворах для этих температур. Для экспериментов брали монокристаллы пироклора (Ca, Na)₂(Nb, Ta)₂O₆(O, OH, F) из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка следующего состава: Na₂O-7,61%; CaO-14,28%; Nb₂O₅-71,61%; F-5,18%; TiO₂-0,83%; Ta₂O₅≤1% вес. Концентрация растворов HF и KF варьировала в пределах 0,01 – 2m. Длительность опытов составляла 15 - 20 суток. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики, позволяющей использовать кислородный буфер Co-CoO, изолированный от реагентов. Анализ растворов на ниобий и целый ряд элементов-примесей (Ta, Ti, Mn, Fe, Zr, Na, Ca и др.) проводился наиболее прецизионными и современными методами индукционно связанной плазмы ICP/MS и ICP/AES. Результаты опытов показали, что пироклор растворяется в HF и KF инконгруэнтно. Для определения химического состава новообразованных фаз использовали рентгенофазовый и микрозондовый (Cam Scan MV2300(VE GA TS5130MM) методы анализа.

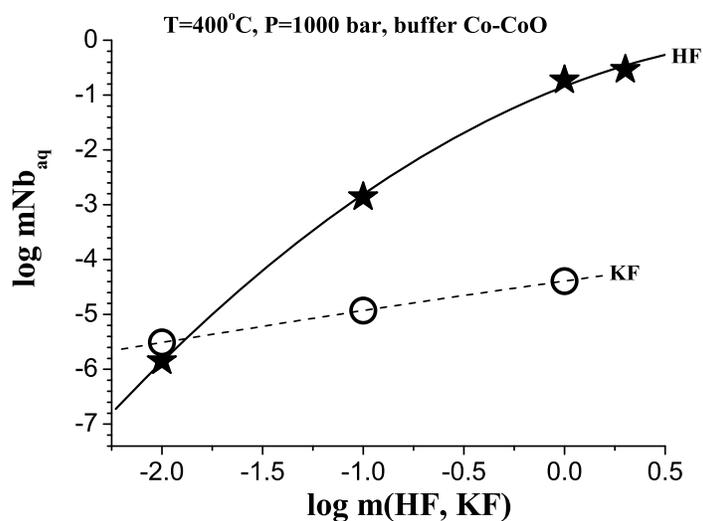


Рис. 2. Концентрационная зависимость содержания ниобия при растворимости природного пироклора в HF и KF растворах (T = 400°C, P = 1000 бар, буфер Co-CoO)

Изучение кристаллов пироклора после опытов микрозондовым и рентгенофазовым методами показало, что он растворяется в 1m HF с образованием новых фаз двух видов: а) белых игольчатых кристаллов с формулой Na₂Nb₄O₁₁, где ниобий частично замещается на титан (до 1.45% вес. Ti), а кислород – на фтор (до 4.24% вес. F) (фото 1а); б) кристаллов Nb₂O₅, содержащих титан (до 0.56% вес.) и фтор (до 3.88% вес.) (фото 1б). При растворении в KF растворах наличие примесей железа и кремния в природном пироклоре благоприятствует образованию черных кристаллов (фото 2), имеющих формулу K₃(Nb₃O₆)(Si₂O₇), где кислород частично замещается на фтор, содержание которого достигает более 4 вес. %. Рыхлая масса в центре кристалла представляет собой ниобат железа, в котором содержится более 2 вес.% Ti и F.

Из полученных экспериментальных данных видно, что во фторидных растворах содержание ниобия с ростом концентрации HF и KF увеличивается, несмотря на инконгруэнтную растворимость минерала, хотя эта закономерность для KF не так заметна. Содержание Nb в равновесном растворе с ростом концентрации HF увеличивается от 1.40*10⁻⁶ в 0,01m HF до 0.291 моль/кг H₂O - в 2m HF для 400°C. Для T = 550°C концентрационная зависимость имеет тот же вид, но mNb с ростом температуры немного уменьшается и составляет 1.51*10⁻⁶ в 0.01m HF и 0.172 моль/кг H₂O – в 2m HF. В растворах KF пироклор ведет себя аналогично, но его растворимость намного ниже, а с ростом температуры она

КОРЖИНСКАЯ: РАСТВОРИМОСТЬ ПИРОХЛОРА В HF И KF РАСТВОРАХ

увеличивается. При этом для 400°C она составляет $4.06 \cdot 10^{-5}$, а для 550°C – $3.65 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H_2O для 1м KF.

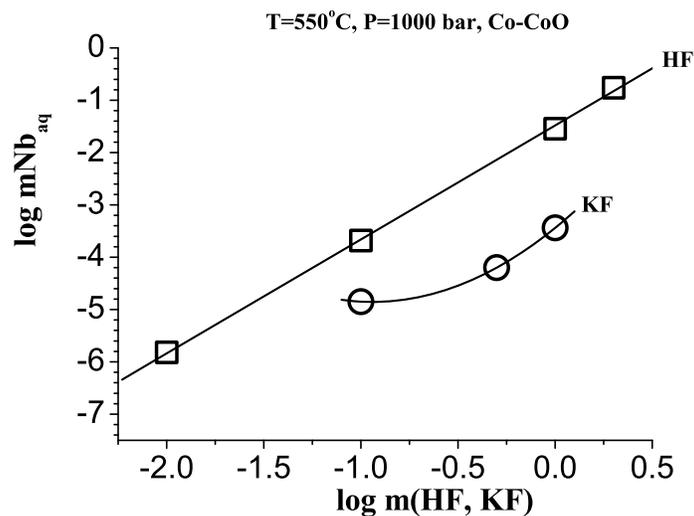


Рис.3. Концентрационная зависимость содержания ниобия при растворимости природного пирохлора в HF и KF растворах ($T = 550^\circ C$, $P = 1000 \text{ бар}$, буфер $Co-CoO$)

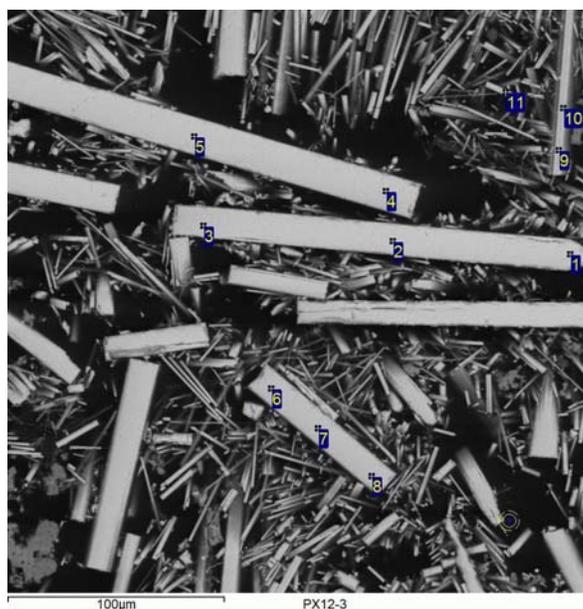


Фото 1а. Кристаллы состава $Na_2Nb_4O_{11}$, образовавшиеся при растворении пирохлора в 1м HF ($T = 400^\circ C$, 1 кб, буфер $Co-CoO$)

На основании полученных экспериментальных данных можно говорить о том, что растворимость пирохлора, как и колумбита, во фторидных растворах достаточно велика, что позволяет говорить о возможности реального переноса Nb высоко концентрированными (0,1 моль/кг H_2O и выше) фторидными растворами HF и KF.

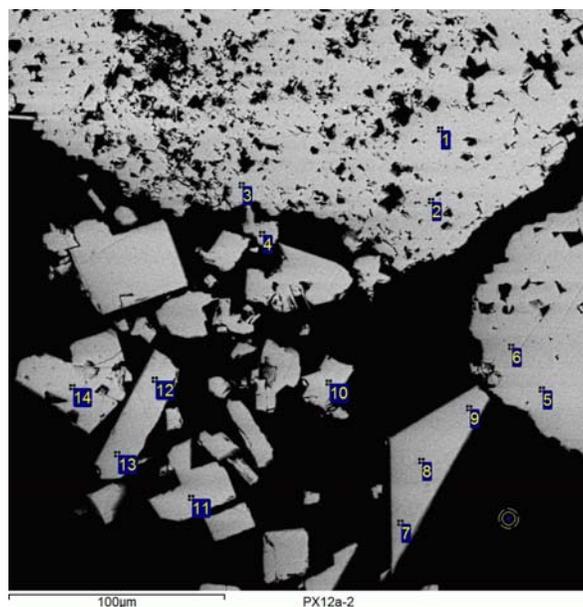


Фото 16 Кристаллы состава Nb_2O_5 , образовавшиеся при растворении пироклора в 1м HF ($T = 400^\circ C$, 1 кб, буфер Co-CoO)

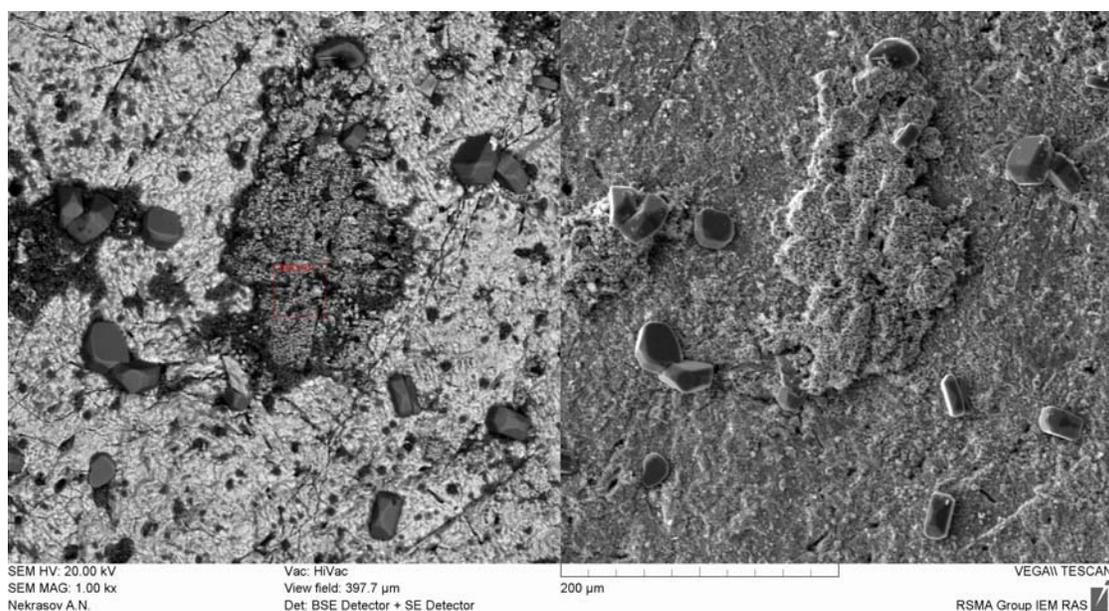


Фото 2 Кристаллы, образовавшиеся при растворении пироклора в 1м KF ($T = 400^\circ C$, 1 кб, буфер Co-CoO) (черные кристаллы – $K_3(Nb_3O_6)(Si_2O_7)$; рыхлая масса в центре – $Fe_4Nb_7O_{14}$)

Грант РФФИ 10-05-00292

Литература

Коржинская В. С., Г. П.Зарайский (2008), Экспериментальное исследование концентрационной зависимости растворимости пироклора и колумбита в карбонатных растворах при $T = 550^\circ C$ и $P = 1000$ бар, *Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН»*, № 1(26)'2008, М.:ИФЗ РАН.

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/hydroterm-15.pdf