

Экспериментальное моделирование возможности гидротермального транспорта ниобия фторидными растворами

В. С. Коржинская, Н.П. Котова

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

vkor@iem.ac.ru; kotova@iem.ac.ru

Изучена концентрационная зависимость растворимости природных минералов колумбита, пироклора и оксида Nb₂O₅ в растворах HF и KF в широком диапазоне концентраций 0.01–2 m при T = 550°C, P = 1000 бар при низкой фугитивности кислорода (буфер Co–CoO). Установлено, что в растворах HF и KF наблюдается положительная концентрационная зависимость растворимости ниобия, как для природных минералов колумбита, пироклора, так и для Nb₂O₅, достигая $n \cdot 10^{-0.5} m$ для Nb₂O₅ и пироклора и $n \cdot 10^{-2} m$ – для колумбита. Аналогичная картина наблюдается в растворах KF. Полученные данные подтверждают тезис о том, что растворимость простых оксидов (Ta₂O₅ и Nb₂O₅) ограничивает верхний предел концентрации этих элементов в гидротермальных растворах.

Ключевые слова: эксперимент, пироклор, колумбит, оксиды тантала и ниобия, растворимость, фторидные растворы

Ссылка: Коржинская В.С., Котова Н.П. (2012), Экспериментальное моделирование возможности гидротермального транспорта ниобия фторидными растворами, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Метасоматическое происхождение грейзеновых месторождений W, Mo, Sn, Be, Bi, связанных как с лейкократовыми, так и с литий-фтористыми гранитами, практически никем не оспаривается. Но, в отношении Ta, Nb, Li и ассоциирующих с ними других редких металлов, многие геологи последовательно отстаивают представления о магматическом происхождении редкометальных литий-фтористых гранитов и о ведущей роли магматических процессов кристаллизационной дифференциации расплава в концентрировании Ta, Nb, Li, Rb, Be, Zr, Th и других редких элементов. Современные представления о принадлежности «апогранитов» к литий-фтористым гранитам связаны с работами В.И. Коваленко с соавторами, в течение многих лет последовательно отстаивавшими их магматический генезис [Коваленко, 1977]. Было установлено, что в процессе глубокого фракционирования гранитной магмы до уровня онгонитов и литий-фтористых гранитов в остаточных расплавах происходит значительное накопление F, Li, Ta, Nb и некоторых других редких металлов, минералы которых получают возможность кристаллизоваться из расплава в виде мелкой акцессорной вкрапленности. В настоящее время эта точка зрения стала господствующей в мировой науке. Однако появление даже бедной акцессорной вкрапленности и других тантало-ниобатов в межзерновом пространстве Li-F-гранитов имеет принципиальное значение, так как делает возможным последующую мобилизацию, перенос и переотложение Ta и Nb гидротермальным флюидом. Дальнейшее концентрирование Ta и Nb до промышленного уровня, по-видимому, происходило гидротермально-метасоматическим путем при грейзенизации и альбитизации гранитов восходящими потоками постмагматических фторидных флюидов с переотложением тантало-ниобатов в верхней части куполов Li-F гранитов под экраном ороговикованной сланцевой кровли. До сих пор такая возможность никем не была доказана экспериментально. В литературе надежные данные о поведении Ta и Nb в гидротермальных условиях отсутствовали. Решение этого вопроса потребовало проведения специальных экспериментальных исследований в условиях температур, давлений и составов растворов, соответствующих физико-химическим параметрам постмагматических процессов в куполах литий-фтористых гранитов.

Ранее нами были проведены эксперименты по определению поведения колумбита-танталита и оксида тантала во фторидных, хлоридных и карбонатных растворах. Впервые было показано, что Ta и Nb могут переноситься гидротермальным путем и отлагаться в виде собственных минералов. Однако в карбонатных и хлоридных флюидах растворимость Ta и Nb

ничтожна. Поэтому можно говорить о реальном переносе Ta и Nb только достаточно высоко концентрированными фторидными растворами, главным образом, HF и KF [Zaraisky, Korzhinskaya, Kotova, 2010].

Нами было изучено влияние присутствия незначительных количеств ионов фтора, вводимого в виде NaF, на поведение ниобия при растворимости пирохлора и оксида тантала в растворах $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaF}$ и $\text{NaOH}+\text{NaF}$. При этом было установлено его положительное влияние на растворимость тантало-ниобатов в 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.

Данная работа является продолжением систематических экспериментальных исследований по растворению, переносу и отложению минералов Ta и Nb гидротермальными флюидами. В данной статье представлены экспериментальные исследования поведения минералов пирохлора $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$, колумбита $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ и оксида ниобия (Nb_2O_5) - аналога природного минерала ниобоксида во фторидных растворах: HF и KF.

Изучена концентрационная зависимость растворимости природных минералов колумбита, пирохлора и оксида ниобия в растворах HF и KF в широком диапазоне концентраций 0.01–2 m при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар и низкой фугитивности кислорода (буфер Co-CoO). Проведенные эксперименты показали, что во всем изученном диапазоне концентраций HF и KF пирохлор и оксид ниобия растворяются инконгруэнтно с образованием новых фаз. Для колумбита наблюдается конгруэнтная растворимость в HF и инконгруэнтная – в KF растворах [Zaraisky, Korzhinskaya, Kotova, 2010].

Для растворов HF и KF наблюдается положительная концентрационная зависимость растворимости ниобия как для природных минералов колумбита, пирохлора, так и для Nb_2O_5 (рис.1, 2).

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость растворимости минералов пирохлора, колумбита и Nb_2O_5 в растворах HF.

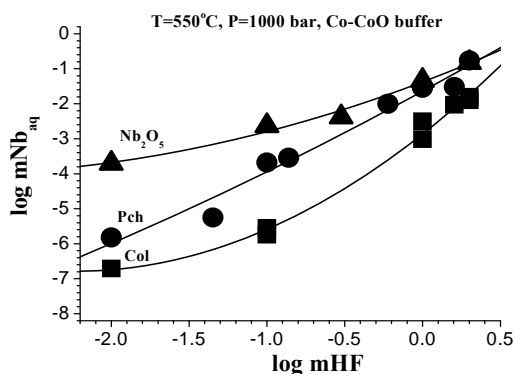


Рис. 1. Концентрационная зависимость растворимости оксида ниобия, пирохлора и колумбита в растворах HF при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар (буфер Co–CoO)

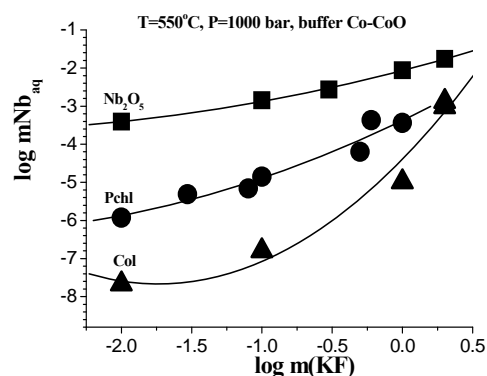


Рис. 2. Концентрационная зависимость растворимости оксида ниобия, пирохлора и колумбита в растворах KF при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар (буфер Co–CoO)

Установлено, что в растворах HF в области низких концентраций (0.01m) содержание ниобия максимально для Nb_2O_5 и составляет $n \cdot 10^{-4}$ m; для пирохлора оно составляет $n \cdot 10^{-6}$ m, а для колумбита – $n \cdot 10^{-7}$ m. В области высоких концентраций HF (1.0m и выше) содержание ниобия возрастает, достигая $n \cdot 10^{-0.5}$ m для Nb_2O_5 и пирохлора и $n \cdot 10^{-2}$ m – для колумбита.

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость растворимости минералов пирохлора, колумбита и Nb_2O_5 в KF растворах.

Из рисунка 2 видно, что в области низких концентраций KF (0.01 m) содержание ниобия максимально для Nb_2O_5 и составляет $n \cdot 10^{-3.5}$ m; для пирохлора оно составляет $n \cdot 10^{-6}$ m, а для

КОРЖИНСКАЯ И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

колумбита – $n \cdot 10^{-7.5}$ м. В области высоких концентраций KF содержание ниобия максимально для Nb₂O₅ ($n \cdot 10^{-2}$ м), а для пирохлора и колумбита оно имеет сходные величины и составляет $n \cdot 10^{-3.5}$ м. Полученные данные подтверждают тезис о том, что растворимость простых оксидов (Ta₂O₅ и Nb₂O₅) ограничивает верхний предел концентрации этих элементов в гидротермальных растворах.

Из полученных экспериментальных данных по растворимости природных минералов колумбита, пирохлора и оксида ниобия во фторидных растворах HF и KF при T = 550°C, P = 1000 бар можно сделать вывод о том, что пирохлор растворяется намного лучше, чем колумбит как в растворах HF, так и в растворах KF. Его растворимость на 1-1,5 порядка выше в области низких концентраций фторидов. Растворимость оксида ниобия в растворах HF в области низких концентраций примерно на полтора порядка выше растворимости природных минералов, а в растворах KF содержание Nb для оксида ниобия на 2,5-3,5 порядка выше, чем для пирохлора и колумбита. В области концентраций фторидов 1-2м растворимости оксида ниобия и природных минералов сильно возрастают и становятся примерно сопоставимыми.

Экспериментальные результаты могут служить объективной основой для оценки возможности массопереноса ниобия гидротермальными растворами в природных условиях, так как на основании вида полученных концентрационных кривых можно судить о максимально возможной величине концентрации Nb в водном флюиде на ранней постмагматической стадии после его отделения от кристаллизующего гранитного расплава. Полученные данные однозначно указывают, что для растворимости и переноса Nb (также как и для Ta) водными флюидами благоприятствует участие кислых фторидных растворов, высокая концентрация фтора и восстановительные условия. Отложение минералов Ta и Nb из растворов с образованием их месторождений может происходить в результате: (1) нейтрализации кислых фторидных растворов; (2) уменьшения концентрации фтора и (3) возрастания фугитивности кислорода.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ – 10-05-00292; 11-05-01185/

Литература

Коваленко, В. И. (1977). Петрология и геохимия редкометалльных гранитоидов. Новосибирск: Наука СО, 207 с.

Zaraisky, G. P., V. Korzhinskaya, N. Kotova (2010). Experimental studies of Ta₂O₅ and columbite–tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa, *J. Mineralogy and Petrology*, № 99, p.p. 287–300.