

Экспериментальное исследование концентрационной зависимости растворимости оксида ниобия во фторидных растворах при T=550 °C, P=1000 бар и низкой фугитивности кислорода (буфер Co–CoO)

Н. П. Котова

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

kotova@iem.ac.ru

Проведено экспериментальное исследование концентрационной зависимости растворимости Nb₂O₅ в водных растворах HF и KF в широком диапазоне концентраций (0.01–2m) при T = 550°C, P = 1000 бар, (буфер Co–CoO). Установлено, что при низких концентрациях фторидов (менее 10⁻² m) растворимость ниобия находится на уровне 10⁻⁴–10^{-3.5} m. С повышением концентрации F-иона растворимость Nb₂O₅ сильно возрастает и при концентрации фторидов 1.0 m и выше достигает значительных величин (10⁻²–10^{-1.5} m), вполне достаточных для реального массопереноса ниобия гидротермальными растворами.

Ключевые слова: эксперимент, оксид тантала, оксид ниобия, гидротермальная растворимость, фторидные растворы, концентрационная зависимость

Ссылка: Котова, Н. П. (2012), Экспериментальное исследование концентрационной зависимости растворимости оксида ниобия во фторидных растворах при T=550°C, P=1000 бар и низкой фугитивности кислорода (буфер Co–CoO), *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Своеобразие рудоносных гранитов и связанных с ними грейзеновых и альбититовых месторождений редких металлов состоит в том, что в их формировании наравне с магматическими, необходимо учитывать роль гидротермально-метасоматических факторов. Однако имеющиеся в литературе данные по поведению минералов тантала и ниобия в гидротермальных растворах различного состава в широком диапазоне изменения концентрации, температуры, давления и фугитивности кислорода недостаточны для понимания роли гидротермально-метасоматических процессов в генезисе редкометальных месторождений тантала и ниобия и оценки степени достоверности той или иной генетической гипотезы. Поэтому нами проводятся систематические экспериментальные исследования растворимости монокристаллов природного колумбита и пирохлора [Korzhinskaya, Kotova., 2011; Kotova., 2011]. Использование в экспериментах колумбита и пирохлора имеет свои преимущества, заключающиеся в возможности прямого приложения экспериментальных данных к оценке условий природного рудообразования в связи с идентичностью в обоих случаях главных минералов-носителей тантала и ниобия. Недостатком выбора колумбита и пирохлора для изучения поведения Ta и Nb в гидротермальных растворах является относительная сложность их составов, что затрудняет термодинамическое описание экспериментальных результатов. Поэтому для повышения информативности экспериментов параллельно с растворимостью природных минералов исследовалась при тех же условиях растворимость оксидов Ta и Nb, которые использовались в качестве чистых химических реагентов. Растворимость простых оксидов Ta и Nb ограничивает верхний предел концентрации этих элементов в гидротермальных растворах. Стабильные в природных условиях минеральные фазы тантало-ниобатов более сложного состава (колумбит, пирохлор и другие) имеют меньшую растворимость, чем окислы.

Исследование направлено на решение конкретной задачи: экспериментального определения растворимости оксида ниобия в водных растворах фторидного состава при повышенных температурах и давлениях для проверки возможности гидротермального массопереноса и отложения ниобия при образовании его промышленных месторождений.

Изучена концентрационная зависимость растворимости оксида ниобия (Nb₂O₅) в растворах HF и KF в широком диапазоне концентраций 0.01–2m при T = 550°C, P = 1000 бар и низкой фугитивности кислорода (буфер Co–CoO). Выбор буфера Co–CoO обусловлен тем, что ранее проведенными экспериментами было установлено отчетливое отрицательное влияние

повышения фугитивности кислорода (буфер Ni–NiO) на растворимость природного колумбита. Опыты длительностью 15–20 суток проводили в платиновых пробирках $d=8\text{ мм}$; $L=80\text{ мм}$. Твердая навеска оксида ниобия составляла 50 мг. Объем фторидных растворов, вводимых в пробирку, составлял 1 мл. Снаряженные пробирки помещали в гидротермальную установку. Для контроля потери веса во время экспериментов пробирки взвешивали до и после опытов на электронных весах “The Ohaus ANALYTICAL Plus Series balances”. Закалочный раствор после центрифугирования анализировали на содержание ниобия и элементов примесей методом индукционно связанной плазмы ICP/MS и ICP/AES.

Для контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения и для определения химического состава новообразованных фаз (в случае их появления) твердые продукты опытов изучались с помощью рентгенофазового и микрозондового методов анализа (Cam Scan MV2300(VE GA TS5130MM).

Результаты экспериментов, представленные на (рис. 1) показали, что при низких концентрациях F^- иона (менее 10^{-2} м) концентрационная зависимость растворимости оксида ниобия в изученных фторидных растворах (HF и KF) имеет сходные величины и носит ярко выраженный положительный характер. Концентрация ниобия в 0.01 и 0.1 м растворах HF и KF составляет 10^{-4} – $10^{-3.5}\text{ м}$. С повышением концентрации фтора растворимость Nb_2O_5 сильно возрастает и при концентрации HF 1.0 м и выше достигает значительных величин ($10^{-1.5}$ – $10^{-0.5}\text{ м}$), вполне достаточных для реального массопереноса ниобия гидротермальными растворами. Установлено, что в области высоких концентраций фторидов (1.0 м и 2.0 м растворы), наиболее высокие значения имеют концентрации ниобия в растворах HF (до $10^{-0.5}\text{ м}$). При этом зависимость растворимости Nb_2O_5 от концентрации HF в логарифмическом масштабе близка к линейной. Несколько ниже растворимость Nb_2O_5 в растворах KF (до $10^{-1.5}\text{ м}$ в растворе 2.0 м KF).

Результаты рентгенофазового метода анализа твердых продуктов опытов показали, что в растворах HF низкой концентрации оксид ниобия растворяется конгруэнтно, то есть без изменения состава. В высококонцентрированных растворах HF оксид ниобия растворяется инконгруэнтно. При этом в растворах 1 м и 2 м HF образуются кристаллы фторида окиси ниобия Nb_3O_7F , относящегося к ромбической сингонии.

Во всех исследуемых растворах KF оксид ниобия растворяется инконгруэнтно. При этом в 0.01 м растворе KF оксид ниобия частично замещается на оксифторид калиевого типа $KNb_6O_{15}F$, в 0.1 м растворе KF образуются кристаллы оксифторида калиевого типа $KNb_6O_{15}F$, относящегося к моноклинной сингонии, а в 0.3 м, 1 м и 2 м растворах KF образуются кристаллы калий-ниобата $K_2Nb_4O_{11}$, относящегося к тетрагональной сингонии.

Данные, приведенные на рис. 1 показывают в общем близкую и однотипную зависимость растворимости Nb_2O_5 в изученных фторидных растворах – HF и KF. Все кривые могут быть неплохо аппроксимированы прямыми линиями, имеющими близкий наклон, расхождение в значениях растворимости Nb_2O_5 в разных растворах не превышает одного порядка величины.

По сравнению с ниобием, при низких концентрациях фторидов растворимость тантала очень невелика и находится на уровне 10^{-5} – 10^{-6} моль/кг H_2O (рис. 2), что свидетельствует о малой вероятности гидротермального транспорта тантала в таких растворах. Однако с повышением концентрации фтора растворимость Ta_2O_5 сильно возрастает и при концентрации фторидов 1.0 моль/кг H_2O и выше достигает величины 10^{-3} – 10^{-2} моль/кг H_2O . При таких концентрациях реальный массоперенос тантала гидротермальными растворами вполне возможен. По аналогии с ниобием при низких концентрациях F^- иона (0.01; 0.1 моль/кг H_2O) концентрационная зависимость растворимости оксида тантала во всех фторидных растворах (HF, KF, NaF, LiF) имеет сходные величины и носит ярко выраженный положительный характер. При высоких концентрациях фторидов (1.0 м и 2.0 м растворы), наиболее высокие значения имеют концентрации тантала в растворах HF (до 10^{-1} моль/кг H_2O). При этом зависимость растворимости Ta_2O_5 от концентрации HF в логарифмическом масштабе имеет отчетливый линейный характер. Растворимость Ta_2O_5 в растворе 2.0 м KF составляет 10^{-2} моль Ta /кг H_2O , что на порядок ниже растворимости Ta_2O_5 в растворе 2.0 м HF. Эксперименты показали, что растворимость тантала во фторидных растворах ниже растворимости ниобия приблизительно на 1–1.5 порядка.

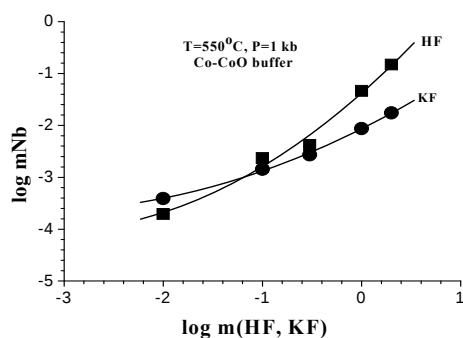


Рис. 1. Концентрационная зависимость растворимости Nb_2O_5 в растворах HF и KF при $T=550^\circ\text{C}$ и $P=1000$ бар (буфер Co–CoO

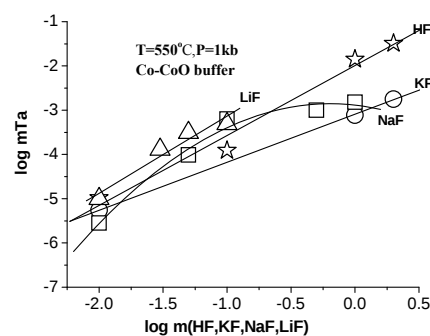


Рис. 2. Концентрационная зависимость растворимости Ta_2O_5 в растворах HF, KF, NaF, LiF при $T=550^\circ\text{C}$ и $P=1000$ бар (буфер Co–CoO)

В целом, данные, представленные на рис.1, 2 позволяет сделать довольно уверенный вывод о решающем значении F-иона в растворимости Nb_2O_5 и Ta_2O_5 и, следовательно, о ведущей роли комплексообразования ниобия и тантала с фтором. Проведенные экспериментальные исследования позволили впервые установить, что Ta и Nb могут переноситься гидротермальным путем в кислых фторидных растворах и отлагаться в виде собственных минералов в количествах достаточных для образования промышленных месторождений, о чем свидетельствуют высокие концентрации Ta и Nb в растворах 1.0 m HF и KF.

Результаты исследования имеют значение для разработки научно-обоснованной методики прогноза и поисков редкометальных месторождений тантала и ниобия, связанных с гранитами.

Грант РФФИ 11-05-01185-а и программа ОНЗ РАН №2.

Литература

Korzhinskaya, V. S., N. P. Kotova (2011). Comparison of data on the solubility of columbite, pyrochlore and oxides of Ta and Nb in alkaline aqueous solutions at $T=550^\circ\text{C}$, $P=1000$ bar (Co-CoO buffer), *Vestn. Otd. nauk Zemle RAN*, 3, NZ6043, doi: 10.2205/2011NZ000173

Kotova, N. P. (2011). Experimental study of concentration dependence of Ta_2O_5 and Nb_2O_5 solubility in the alkaline and carbonate solutions at $T=550^\circ\text{C}$, $P=500$ bar and low oxygen fugacity (Co-CoO buffer), *Vestn. Otd. nauk Zemle RAN*, 3, NZ6055, doi: 10.2205/2011NZ000185