

**Влияние физико-химических условий на растворимость пирохлора во фторидных растворах при  $T = 300\text{--}550^\circ\text{C}$  и  $P = 500\text{--}1000$  бар**

В. С. Коржинская

Институт экспериментальной минералогии РАН

*vkor@iem.ac.ru*

Продолжены экспериментальные исследования по изучению растворимости пирохлора в растворах HF и KF. Установлено, что пирохлор имеет слабо выраженную температурную зависимость в HF и четкую положительную – в KF растворах. Зависимость растворимости минерала от концентраций HF и KF сильная, положительная. Влияние окислительно-восстановительных условий в пределах буферов Ni–NiO и Co–CoO практически не заметно. Отложению ниобия благоприятствует уменьшение концентрации фтора. Роль температуры, давления и окислительно-восстановительных условий для этого типа месторождений второстепенна.

*Ключевые слова:* эксперимент, пирохлор, колумбит, растворимость, буфер, фтор

**Ссылка:** Коржинская, В. С. (2012), Влияние физико-химических условий на растворимость пирохлора во фторидных растворах при  $T = 300\text{--}550^\circ\text{C}$  и  $P = 500\text{--}1000$  бар, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

Нами проводятся систематические экспериментальные исследования растворимости стабильных в природных условиях минеральных фаз тантало-ниобатов сложного состава (колумбит, пирохлор и др.). Ранее нами изучалось поведение колумбита-танталита во фторидных и хлоридных растворах, что актуально для месторождений тантала и ниобия, связанных с известково-щелочными, в том числе литий-фтористыми гранитами («апогранитами») [Zaraisky G.P., Korzhinskaya V., Kotova N., 2010]. Было показано, что гидротермальному переносу Ta и Nb благоприятствует участие кислых фторидных растворов высокой концентрации (0.1–1.0 m) и восстановительная обстановка. Впервые установленное сильное увеличение растворимости танталита-колумбита (на 1.5–2 порядка величины) с уменьшением фугитивности кислорода от уровня Ni–NiO до Co–CoO буфера может иметь принципиально важное значение для образования этого типа месторождений в «апогранитах» в связи с высокой восстановленностью высокотемпературных магматогенных водных флюидов, генерируемых материнскими гранитами «ильменитового типа». Последующее повышение фугитивности кислорода на постмагматическом этапе в куполах редкометалльных гранитов может служить одной из главных причин отложения здесь тантало-ниобатов. Проведены также экспериментальные исследования поведения минералов пирохлора  $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$  и колумбита  $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$  в натриевых карбонатных и NaOH растворах, характерных для месторождений этих металлов, генетически связанных со щелочными гранитами, щелочными сиенитами и карбонатитами [Коржинская В. С., Зарайский Г. П., 2008а; Коржинская В.С., Зарайский Г.П., 2009].

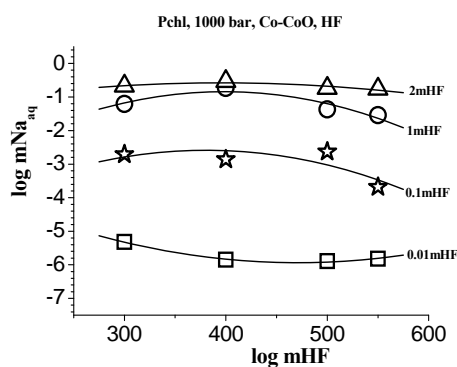
Данные исследования являются продолжением экспериментов по изучению растворимости природного пирохлора  $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$  в растворах HF и KF. Получена температурная зависимость растворимости пирохлора для  $300^\circ$ ,  $400^\circ$ ,  $500^\circ$  и  $550^\circ\text{C}$  при давлениях 500, 1000 бар и фугитивности кислорода, соответствующей буферам Ni–NiO и Co–CoO. Таким образом, экспериментами будет охвачен практически весь спектр условий образования тантало-ниобиевых месторождений в различных растворах в широком диапазоне изменений концентрации, температуры, давления и фугитивности кислорода.

Для экспериментов брали монокристаллы пирохлора из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка следующего состава:  $\text{Na}_2\text{O}$ –7.61%;  $\text{CaO}$ –14.28%;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ –71.61%;  $\text{F}$ –5.18%;  $\text{TiO}_2$ –0.83%;  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 1\%$  вес. Концентрация растворов HF и KF варьировала в пределах 0,01–2m. Предварительно взвешенный монокристалл минерала помещали на дно платиновой ампулы размером 10x0,2x60 мм, заливали раствором в количестве

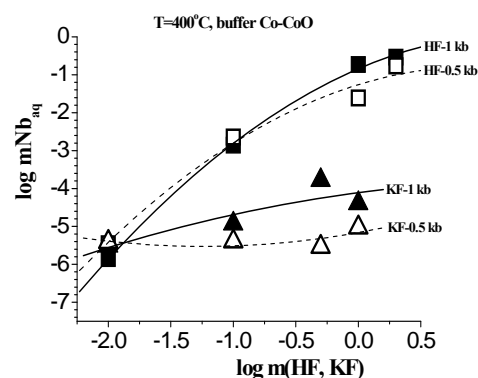
## КОРЖИНСКАЯ: ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

1 мл. Опыты длительностью 15–20 суток проводили в заваренных платиновых ампулах на гидротермальной экзоклавиной установке высокого давления в присутствии контейнеров с твердофазовыми кислородными буферами (Ni–NiO, Co–CoO), изолированных от навески. Закалочный раствор анализировали ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) методами на ряд элементов (Nb, Ta, Na, Ca, Mn, Fe, Ti и др.). Твердую навеску анализировали рентгенофазовым и микрозондовым методами.

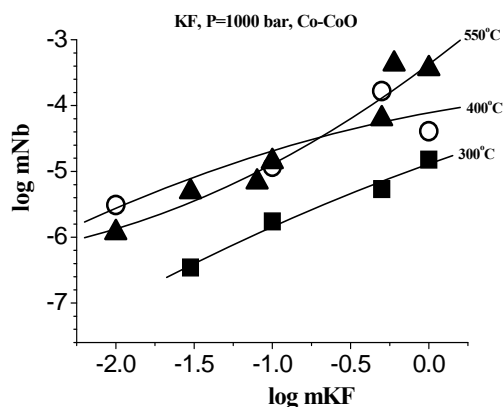
Результаты опытов приведены на рис. 1–6. Проведенные эксперименты показали, что пироклор растворяется в HF и KF инконгруэнтно [Коржинская В.С., 2011]. На рис.1 представлена температурная зависимость растворимости пироклора в HF растворах. Обнаружено, что пироклор при всех изученных концентрациях в области температур  $T = 300\text{--}550^\circ\text{C}$  имеет слабо выраженную температурную зависимость. При этом, концентрационная зависимость положительная. С ростом концентрации HF от 0.10 м до 2 м содержание ниобия в растворе увеличивается от  $n \cdot 10^{-6}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  для 0,01м раствора до  $n \cdot 10^{-1}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  – для 2 м HF. Для KF растворов температурная зависимость носит положительный характер (рис.3), а концентрационная зависимость (рис. 2) выражена слабее, чем для HF растворов. С ростом концентрации KF от 0.01 м до 1 м равновесное содержание ниобия в растворе увеличивается всего на 1–1.5 порядка.



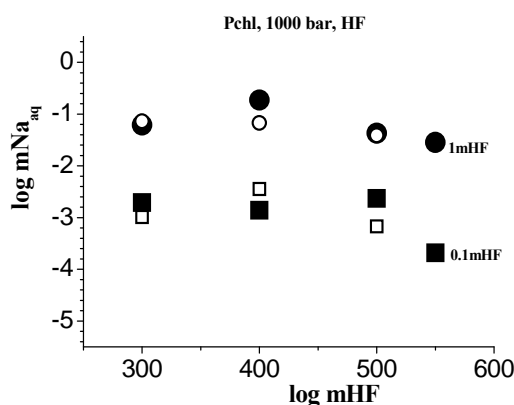
**Рис. 1.** Температурная зависимость растворимости пироклора в HF растворах при  $P = 1000$  бар (буфер Co–CoO)



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость влияния давления на растворимость пироклора в HF и KF растворах при  $T = 400^\circ\text{C}$  (буфер Co–CoO)



**Рис. 3.** Концентрационная зависимость растворимости пироклора в KF растворах при  $T = 300, 400$  и  $550^\circ\text{C}$  и  $P = 1000$  бар (буфер Co–CoO)

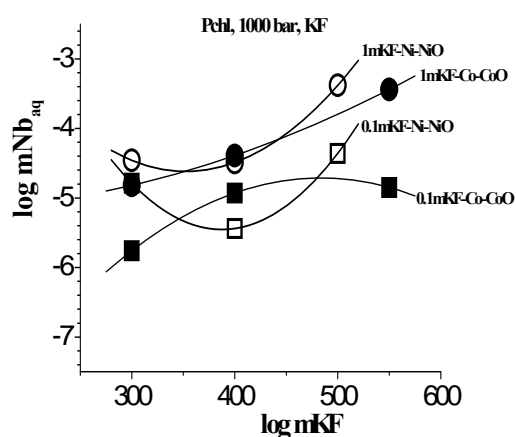


**Рис. 4.** Температурная зависимость растворимости пироклора в HF растворах для разных окислительно-восстановительных условий (не закрашенные фигуры – буфер Ni–NiO; закрашенные фигуры – буфер Co–CoO)

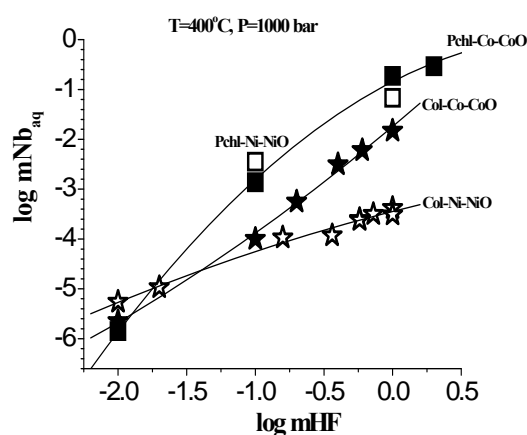
На рис. 2 показана концентрационная зависимость растворимости пироклора для HF и KF растворов при различных давлениях: 0,5 и 1 кбар. Установлено, что зависимость растворимости пироклора от давления в растворах HF и KF положительная. При  $P = 1000$  бар содержание

ниобия в равновесном растворе после опыта оказывается на полпорядка выше, чем при давлении 500 бар в области высоких концентраций фторидов (1 м и 2 м). В области низких концентраций HF и KF (0.01 м – 0.5 м) влияния давления не наблюдается.

Ранее нами обнаружено сильное отрицательное влияние повышения фугитивности кислорода на растворимость колумбита-танталита в HF и HCl растворах [Коржинская В.С., Зарайский Г.П., 2008б]. Для выяснения влияния окислительно-восстановительных условий на растворимость природного пирохлора (Ca, Na)<sub>2</sub>(Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(O, OH, F) в HF и KF растворах проведена серия экспериментов с концентрациями 0.1 и 1.0 моль/кг H<sub>2</sub>O при T = 300–550°C, P = 1000 бар в присутствии твердофазовых кислородных буферов Co–CoO и Ni–NiO. На рис. 4 и 5 представлена температурная зависимость растворимости пирохлора в HF и KF растворах с концентрациями 0.1м и 1м для буферов Co–CoO и Ni–NiO. Влияние окислительно-восстановительных условий в пределах буферов Ni–NiO и Co–CoO практически не заметно для растворов HF. Для растворов KF картина несколько иная (см. рис. 5). Для буфера Ni–NiO при T = 400°C концентрация Nb в растворе немного ниже в 1м KF и более чем на 0.5 порядка ниже для 0.1м KF. Для T = 500°C, наоборот, равновесное содержание Nb для буфера Ni–NiO на полпорядка выше, чем для восстановительных условий (буфер Co–CoO). На рис. 6 для сравнения приведены данные содержания Nb в HF растворах для природных минералов пирохлора и колумбита. Как видим, колумбит в восстановительных условиях (буфер Co–CoO) имеет более чем на 2 порядка выше растворимость минерала, чем в присутствии буфера Ni–NiO. В состав колумбита входят металлы Mn и Fe, меняющие свою валентность с изменением окислительно-восстановительных условий.



**Рис. 5.** Температурная зависимость растворимости пирохлора в KF растворах для разных окислительно-восстановительных условий (не закрашенные фигуры – буфер Ni–NiO; закрашенные фигуры – буфер Co–CoO)



**Рис. 6.** Концентрационная зависимость растворимости колумбита и пирохлора в HF растворах при различных окислительно-восстановительных условиях (не закрашенные фигуры – буфер Ni–NiO; закрашенные фигуры – 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<sub>2</sub>O и выше) фторидными растворами HF и KF. Сделан вывод, что отложению ниобия благоприятствует уменьшение концентрации фтора. Роль температуры, давления и окислительно-восстановительных условий для этого типа месторождений второстепенна.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-05-00292-а.*

### Литература

## КОРЖИНСКАЯ: ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Коржинская В.С. (2011). Экспериментальное исследование концентрационной зависимости растворимости пирохлора в HF и KF растворах при  $T = 400^{\circ}$ ,  $550^{\circ}\text{C}$  и  $P=1000$  бар, *ВЕСТНИК ОНЗ РАН, ТОМ 3, NZ6042, doi:10.2205/2011NZ000172*

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

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2008/informbul-1\\_2008/hydroterm-15.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/hydroterm-15.pdf)

Коржинская В.С., Зарайский Г.П. (2009). Экспериментальное исследование концентрационной зависимости растворимости пирохлора и колумбита в NaOH растворах при  $T = 550^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1000$  бар, *Электр. науч.-инф. журн. «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(27).*

URL:[http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-2009/hydroterm-15.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-2009/hydroterm-15.pdf)

Коржинская В.С., Зарайский Г.П. (2008б). Экспериментальное изучение влияния физико-химических условий на растворимость танталита-колумбита в гидротермальных флюидах, *В сб.: Граниты и эволюция Земли: геодинамическая позиция, петрогенезис и рудоносность гранитоидных батолитов. Материалы I международной геологической конференции*, Улан-Уде. Из-во Бурятского науч. центра СО РАН, с.с. 193–195.

Zaraisky G.P., Korzhinskaya V., Kotova N. (2010). Experimental studies of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and columbite-tantalite solubility in fluoride solutions from  $300$  to  $550^{\circ}\text{C}$  and  $50$  to  $100$  MPa, *Miner. Petrol.*, v. 99, № 3-4, p.p. 287–300.