

УДК 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПРИРОДНЫХ ТАНТАЛИТА И ПИРОХЛОРА, ОКСИДОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. Н. П. Котова^{1,*}, В. С. Коржинская¹, член-корреспондент РАН Ю. Б. Шаповалов¹

Поступило 25.03.2022 г.

После доработки 05.04.2022 г.

Принято к публикации 05.04.2022 г.

Экспериментально изучены концентрационная и температурная зависимости растворимости танталита, пироклора и оксидов тантала и ниобия во фторидно-хлоридных водных растворах ($m\text{HF} + m\text{HCl}$) при 300–550°C, 100 МПа (буфер $\text{Co}-\text{CoO}$). Исходную концентрацию HF варьировали в пределах от 0.01 m до 2 m , а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 m . Проведен сравнительный анализ равновесных содержаний Nb и Ta при растворении оксидов тантала, ниобия и природных минералов танталита и пироклора во фторидных, хлоридных и смешанных ($m\text{HF} + m\text{HCl}$) растворах.

Ключевые слова: эксперимент, танталит, пироклор, оксиды тантала и ниобия, растворимость, фторидно-хлоридный флюид

DOI: 10.31857/S2686739722070106

ВВЕДЕНИЕ

Разработка научно обоснованных критериев прогноза и поиска месторождений экономически важных металлов требует более четких представлений об условиях их образования, формах переноса рудных элементов, их поведении в различных физико-химических средах. Общеизвестно, что одними из перспективных объектов на тантал-ниобиевое оруденение являются редкометальные граниты. Первоосновой исследования генезиса редкометальных месторождений, несомненно, являются геологические данные (минералогические, структурные, геофизические и др.) конкретного месторождения. За прошедшие годы исследователями накоплен огромный материал по их геологическому строению, петрологии, геохимии, минералогии, геодинамическому положению и вопросам генезиса. Однако, несмотря на большие достижения геологов в области изучения рудоносных гранитов и связанных с ними грейзеновых, альбититовых и других генетических типов редкометальных месторождений, многие принципиальные вопросы их генезиса до сих пор остаются неясными.

Наиболее общепринятыми являются генетические представления В.И. Коваленко [5], состоящие в том, что редкометальные литий-фтористые граниты, вмещающие танталовые руды, образуются в результате кристаллизационного фракционирования обычной гранитной магмы в специфических условиях, обеспечивающих поэтапное накопление в остаточном гранитном расплаве F , Li , Ta , Nb и других редких металлов. Однако для моделирования физико-химических условий образования грейзеновых и альбититовых месторождений W , Mo , Sn , Ta , Nb и Li , связанных со стандартными известково-щелочными, в том числе и литий-фтористыми гранитами, необходимо учитывать еще и роль гидротермально-метасоматических процессов [2, 15]. В работах [3, 4, 6, 7] была показана определяющая роль метасоматических процессов в генезисе гранитов, а также в распределении акцессорных минералов редких металлов. Роль этих процессов в образовании месторождений Ta и Nb — это один из наиболее актуальных вопросов современной геохимии.

В этой связи экспериментальные исследования растворимости рудных минералов при контролируемых физико-химических параметрах, необходимые для создания надежных баз экспериментальных данных, используемых для определения преобладающих форм переноса рудных элементов, оценки их термодинамических свойств и последу-

¹Институт экспериментальной минералогии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: kotova@iem.ac.ru

ощем построении количественных моделей фракционирования рудных элементов в природной среде, определения условий формирования крупных и промышленно-значимых редкометальных месторождений, связанных с гранитами различной щелочности, в том числе, и с Li–F гранитами, и обособленности существующих генетических гипотез их происхождения, приобретают первостепенное значение.

В настоящее время имеющиеся на мировом уровне данные по растворимости минералов Ta и Nb при T – P – X – $f(O_2)$ -условиях, отвечающих магматическим и гидротермальным процессам минерало- и рудообразования, явно недостаточны для определения роли гидротермально-метасоматических процессов в генезисе редкометальных месторождений. Поэтому оценка предельных концентраций рудных элементов в гидротермальных растворах в широкой области T – P – X -параметров, необходимых для построения количественной модели процесса рудообразования, является актуальной проблемой рудогенеза.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Данная работа связана с многолетними комплексными экспериментальными исследованиями процессов концентрирования, форм переноса и отложения рудных компонентов (Ta, Nb, W, U и др.) [8, 13, 14, 16]. Главным методом исследований был выбран метод растворимости рудных минералов, в основе которого лежит анализ поведения содержания рудного элемента (компонента, минерала) в зависимости от валовой концентрации растворителя. Все эксперименты были проведены на гидротермальных установках высокого давления (предельные параметры: 600°C, 200 МПа). Окислительно-восстановительные условия в опытах задавали буферной парой Co–CoO. Для более быстрого достижения равновесия в опытах использовались легко проницаемые для водорода платиновые пробирки. Изучение растворимости оксида ниобия, аналога природного минерала ниобоксида, и оксида тантала, аналога природного минерала тантита, проводили с использованием предварительно очищенных гидротермальной перекристаллизацией в 0.1 М растворе HF при 550°C, 100 МПа химических реактивов – оксида тантала (β -Ta₂O₅) марки “ч” и оксида ниобия (β -Nb₂O₅) марки “осч”. Для изучения растворимости пироклора (Ca, Na)₂(Nb, Ta)₂O₆(O, OH, F) и танталита ((Mn, Fe)(Ta, Nb)₂O₆ брали природные монокристаллы пироклора – из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка (состав по микронзондовым определениям: Na₂O–7.61%; CaO–14.28%; Nb₂O₅–71.61%; F–5.18%; TiO₂–0.83%; Ta₂O₅ ≤ 1% вес.), и танталита – из кварц-амазонит-слюдистых пегматоидов Этыкинского

танталового месторождения, имеющие следующий состав по данным анализа на электронном микронзонде CamScan MV2300 (“VEGA” TS 5130MM): Nb₂O₅ 58.99%, Ta₂O₅ 17.70%, MnO 13.51%, FeO 4.42%, TiO₂ 2.59%, SnO₂ 1.54%, WO₃ 1.24% (среднее из семи анализов). В экспериментах использовали вырезанные из них фрагменты величиной около 2–3 мм и весом 0.1–0.05 г, которые предварительно обрабатывали 0.1 М раствором HF, промывали водой и сушили. Фторидно-хлоридные растворы готовили из соответствующих реактивов HF и HCl марки “осч” на основе бидистиллированной воды. Концентрации исходных растворов HF варьировали в пределах от 0.01 *m* до 2 *m*, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 *m*. Следует отметить, что выбранный диапазон концентраций HF отвечает реальному диапазону концентраций фторидов в природных постмагматических флюидах на месторождениях, связанных с гранитами. По данным А.М. Аксюка [1], полученным на основе экспериментально разработанного слюдяного геофториметра, на переходном магматическо-гидротермальном этапе эволюции рудно-магматических систем концентрация HF в отделяющихся от гранитного расплава водных флюидах составляет около 0.01 моль/кг H₂O для медно-молибденовых порфировых месторождений. Она на 1 порядок выше на грейзеновых месторождениях W, Mo, Sn, Be, Вi типа Акчатау (0.1 моль/кг H₂O) и достигает максимальных значений 1.0 моль/кг H₂O на редкометальных месторождениях тантала в литий-фтористых “апогранитах” типа Орловского и Этыкинского редкометальных массивов. В наших опытах в качестве предельных концентраций HF использовались 2.0 моль/кг H₂O растворы.

При подготовке экспериментов в платиновую пробирку размером 8 × 0.2 × 50 мм вносили 50 мг исследуемого твердого вещества, заливали раствор в количестве, соответствующем T – P – X – $f(O_2)$ -параметрам опыта, а затем герметизировали пробирку электродуговой сваркой. Снаряженные пробирки и специальные контейнеры из нержавеющей стали с кислородным буфером Co–CoO помещали в реакторы гидротермальной установки высокого давления, рабочие зоны которых позволяют изолировать пробирки из благородных металлов от буферных устройств. Длительность опытов составляла 15–30 сут в зависимости от выбранных параметров. После окончания опыта пробирки вынимали из реактора, взвешивали и вскрывали. Взвешивание проводили на электронных весах AP250D (марки “Ohaus”) с точностью ±0.01 мг. Раствор из пробирки отделяли от навески методом центрифугирования (регулируемая скорость вращения до 10000 об/мин) и отбирали для анализа. Навеску тщательно промывали и высушивали при 100°C в сушильном

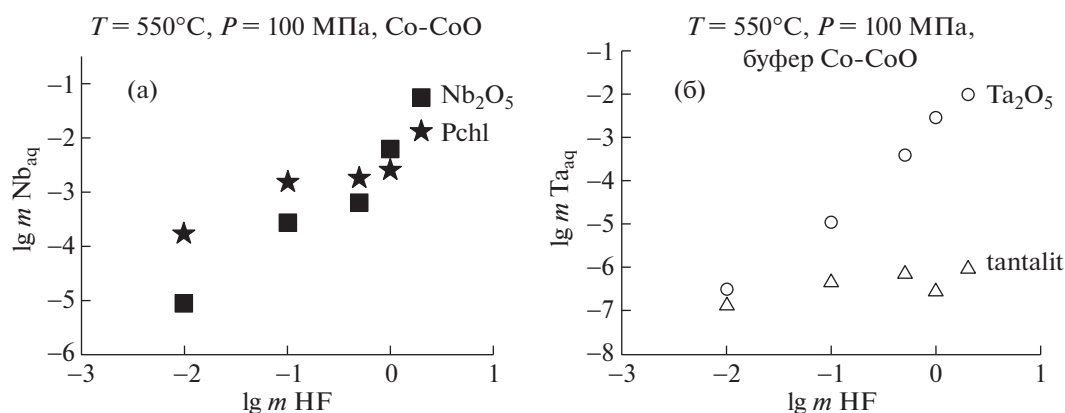


Рис. 1. Концентрационные зависимости содержания ниобия и тантала в ($m \text{ HF} + 0.5m \text{ HCl}$) флюидах: (а) при растворении Nb_2O_5 и пирохлора; (б) при растворении Ta_2O_5 и танталита ($T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100 \text{ МПа}$, буфер Co-CoO).

шкафу. Анализ закалочных растворов на определение концентрации Ta, Nb и примесей других элементов (Mn, Fe, Ti, W, Sn и др.) проводился наиболее прецизионными и современными методами индукционно связанной плазмы ICP/MS и ICP/AES. Фазовый состав твердых продуктов опытов исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции XRD, а состав кристаллов определяли на электронном сканирующем микроскопе Cam Scan MV2300 (“VEGA” 130mm).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используя современные методы исследования, впервые были получены данные по растворимости оксидов ниобия ($\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$) и тантала ($\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$), а также природных минералов – пирохлора $(\text{Ca,Na})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{O,OH,F})$ и танталита $(\text{Mn,Fe})_2(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$ в растворах смешанного состава ($m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$) в температурном интервале $300\text{--}550^\circ\text{C}$, давлении 100 МПа и фугитивности кислорода, соответствующей буферу Co-CoO (табл. 1).

На рис. 1а приведены результаты экспериментов по изучению концентрационных зависимостей равновесных содержаний ниобия при растворении оксида ниобия и пирохлора в ($m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$) растворах при $T = 550^\circ\text{C}$ и $P = 100 \text{ МПа}$ в присутствии кислородного буфера Co-CoO . Анализ полученных данных показал, что при растворении Nb_2O_5 во фторидно-хлоридных растворах с низкими концентрациями фторидов: ($0.01 m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$) и ($0.1 m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$), равновесное содержание ниобия в растворе составляет $10^{-5} m$, что примерно на 1 порядок ниже, чем для пирохлора. С повышением концентрации F-иона растворимость Nb_2O_5 сильно возрастает, и при концентрации HF – 1.0 m и выше содержание ниобия становится больше, чем для пирохлора. В растворе ($2 m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$) равновесное содержание ниобия достигает зна-

чительных величин ($n \times 10^{-1} m$), вполне достаточных для реального массопереноса ниобия гидротермальными растворами [9]. По данным рентгенофазового метода анализа твердых продуктов, растворение пирохлора в ($2 m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$) растворе происходит инконгруэнтно, с образованием новой фазы состава $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$.

В ходе экспериментов по растворимости оксида тантала [12] и танталита [11] в смешанных растворах ($m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$) (рис. 1б) установлено, что при низких концентрациях фторидов ($0.01 m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$) равновесные содержания тантала для оксида тантала и танталита близки между собой и составляют $10^{-6.5} m$. Но с ростом концентрации HF содержание Ta для Ta_2O_5 резко возрастает и в растворе ($2 m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$) достигает значений $10^{-2} m$, что на 4 порядка выше по сравнению с танталитом. Обнаружено, что при 550°C и 100 МПа во фторидно-хлоридных растворах ($m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$) оксид тантала имеет четко выраженную положительную зависимость растворимости от концентрации F-иона, в логарифмических единицах близкую к линейной.

При растворении танталита во фторидно-хлоридных флюидах при 550°C и 100 МПа с ростом концентрации HF равновесное содержание Ta практически не меняется, оставаясь на низком уровне $10^{-6} m$. Установлено, что танталит, как и пирохлор, в высокотемпературных флюидах сложного состава ($m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$) растворяется инконгруэнтно с образованием новых фаз. Это можно объяснить присутствием Mn и Fe в танталите, которые образуют хорошо растворимые комплексы с Cl-ионом. Содержания Mn и Fe в смешанных ($m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$) растворах значительно выше, чем для тантала [9]. Так, в ($0.01 m \text{ HF} + 0.5 m \text{ HCl}$) равновесное содержание Mn составляет 3.93×10^{-3} , а Fe – $7.70 \times 10^{-4} m$. В области высоких концентраций HF содержание марганца при 550°C и 100 МПа составляет $n \times 10^{-2} m$, а содержание Fe остается практически неизменным.

Таблица 1. Экспериментальные данные по растворимости минералов пироклора, танталита и оксидов тантала и ниобия в ($m\text{HF} + 0.5m\text{HCl}$) флюидах

Исходный материал	Исходный раствор, моль/кг H_2O	Nb, моль/кг	Na, моль/кг	Ca, моль/кг	Ta, моль/кг	Mn, моль/кг	Fe, моль/кг
$T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа, буфер Co–CoO							
пироклор	0.01mHF + 0.5mHCl	1.66E–04	6.21E–02	2.73E–02			
пироклор	0.1mHF + 0.5mHCl	1.55E–03	1.43E–01	4.80E–02			
пироклор	0.5mHF + 0.5mHCl	1.78E–03	2.93E–01	2.75E–02			
пироклор	1mHF + 0.5mHCl	2.54E–03	2.97E–01	2.07E–02			
пироклор	2mHF + 0.5mHCl	1.33E–02	2.94E–01	1.02E–02			
танталит	0.01mHF + 0.5mHCl	3.77E–05			1.44E–07	7.74E–03	3.94E–03
танталит	0.1mHF + 0.5mHCl	7.10E–05			4.42E–07	2.04E–02	1.73E–02
танталит	0.5mHF + 0.5mHCl	1.52E–04			7.18E–07	1.26E–02	1.22E–02
танталит	1mHF + 0.5mHCl	1.83E–05			2.76E–07	6.53E–03	2.51E–04
танталит	2mHF + 0.5mHCl	4.06E–04			9.45E–07	7.90E–03	1.04E–02
Ta ₂ O ₅	0.01mHF + 0.5mHCl				2.98E–07		
Ta ₂ O ₅	0.1mHF + 0.5mHCl				1.11E–05		
Ta ₂ O ₅	0.5mHF + 0.5mHCl				4.03E–04		
Ta ₂ O ₅	1mHF + 0.5mHCl				2.84E–03		
Ta ₂ O ₅	2mHF + 0.5mHCl				9.93E–03		
Nb ₂ O ₅	0.01mHF + 0.5mHCl	8.61E–06					
Nb ₂ O ₅	0.1mHF + 0.5mHCl	2.64E–04					
Nb ₂ O ₅	0.5mHF + 0.5mHCl	6.44E–04					
Nb ₂ O ₅	1mHF + 0.5mHCl	6.10E–03					
Nb ₂ O ₅	2mHF + 0.5mHCl	5.60E–02					
$T = 500^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа, буфер Co–CoO							
пироклор	0.01mHF + 0.5mHCl	2.46E–04	0.154	0.093			
пироклор	0.1mHF + 0.5mHCl	1.83E–04	0.119	0.0895			
пироклор	0.5mHF + 0.5mHCl	2.14E–03	0.286	0.0542			
пироклор	1mHF + 0.5mHCl	4.16E–03	0.267	0.0217			
пироклор	2mHF + 0.5mHCl	3.24E–02	0.436	0.0025			
танталит	0.01mHF + 0.5mHCl	2.26E–06			8.84E–08	0.113	7.23E–03
танталит	0.1mHF + 0.5mHCl	5.70E–06			3.92E–07	0.115	5.50E–03
танталит	1mHF + 0.5mHCl	2.32E–04			4.14E–04	0.126	1.65E–02
танталит	2mHF + 0.5mHCl	3.79E–03			8.27E–03	0.185	6.05E–03
танталит	0.5mHF + 0.5mHCl	2.26E–05			1.38E–06	7.26E–02	3.94E–03
Ta ₂ O ₅	0.01mHF + 0.5mHCl				1.60E–07		
Ta ₂ O ₅	0.1mHF + 0.5mHCl				6.08E–06		
Ta ₂ O ₅	0.5mHF + 0.5mHCl				2.80E–04		
Ta ₂ O ₅	1mHF + 0.5mHCl				2.00E–03		
Ta ₂ O ₅	2mHF + 0.5mHCl				4.00E–03		
Nb ₂ O ₅	0.01mHF + 0.5mHCl	8.07E–06					
Nb ₂ O ₅	0.1mHF + 0.5mHCl	8.93E–05					
Nb ₂ O ₅	0.5mHF + 0.5mHCl	6.73E–04					

Таблица 1. Продолжение

Исходный материал	Исходный раствор, моль/кг H ₂ O	Nb, моль/кг	Na, моль/кг	Ca, моль/кг	Ta, моль/кг	Mn, моль/кг	Fe, моль/кг
Nb ₂ O ₅	1mHF + 0.5mHCl	1.32E-02					
Nb ₂ O ₅	2mHF + 0.5mHCl	3.90E-02					
<i>T</i> = 400°C, <i>P</i> = 100 МПа, буфер Co–CoO							
пироклор	0.01mHF + 0.5mHCl	2.05E-05	0.108	7.59E-02			
пироклор	0.1mHF + 0.5mHCl	2.26E-05	0.142	8.18E-02			
пироклор	1mHF + 0.5mHCl	6.12E-03	0.201	2.37E-02			
пироклор	2mHF + 0.5mHCl	2.52E-02	0.351	4.14E-04			
танталит	0.01mHF + 0.5mHCl	1.51E-07			2.21E-09	3.93E-03	7.70E-04
танталит	0.1mHF + 0.5mHCl	2.15E-07			9.39E-09	6.21E-03	7.41E-04
танталит	1mHF + 0.5mHCl	1.06E-04			1.44E-04	8.46E-03	7.25E-04
танталит	2mHF + 0.5mHCl	3.69E-04			9.06E-04	1.08E-02	6.41E-04
Ta ₂ O ₅	0.01mHF + 0.5mHCl				9.35E-08		
Ta ₂ O ₅	0.1mHF + 0.5mHCl				1.22E-05		
Ta ₂ O ₅	0.5mHF + 0.5mHCl				2.03E-04		
Ta ₂ O ₅	1mHF + 0.5mHCl				3.00E-03		
Ta ₂ O ₅	2mHF + 0.5mHCl				1.50E-02		
Nb ₂ O ₅	0.01mHF + 0.5mHCl	7.64E-06					
Nb ₂ O ₅	0.1mHF + 0.5mHCl	8.93E-05					
Nb ₂ O ₅	0.5mHF + 0.5mHCl	1.03E-03					
Nb ₂ O ₅	1mHF + 0.5mHCl	6.08E-03					
Nb ₂ O ₅	2mHF + 0.5mHCl	4.78E-02					
<i>T</i> = 300°C, <i>P</i> = 100 МПа, буфер Co–CoO							
пироклор	0.01mHF + 0.5mHCl	3.60E-06	0.196	0.108			
пироклор	0.1mHF + 0.5mHCl	6.67E-06	0.229	7.41E-02			
пироклор	0.5mHF + 0.5mHCl	1.16E-05	0.366	1.55E-02			
пироклор	1mHF + 0.5mHCl	4.61E-03	0.4405	8.76E-04			
пироклор	2mHF + 0.5mHCl	3.39E-02	0.394	2.99E-03			
танталит	0.01mHF + 0.5mHCl	9.90E-06			1.33E-07	1.85E-02	1.42E-03
танталит	0.1mHF + 0.5mHCl	1.11E-04			2.54E-07	4.09E-02	1.97E-03
танталит	0.5mHF + 0.5mHCl	3.35E-04			3.45E-04	3.70E-02	2.33E-03
танталит	1mHF + 0.5mHCl	4.74E-03			5.23E-03	4.19E-02	1.67E-03
Ta ₂ O ₅	0.01mHF + 0.5mHCl				<ПО		
Ta ₂ O ₅	0.1mHF + 0.5mHCl				2.43E-06		
Ta ₂ O ₅	0.5mHF + 0.5mHCl				2.63E-04		
Ta ₂ O ₅	1mHF + 0.5mHCl				5.24E-03		
Ta ₂ O ₅	2mHF + 0.5mHCl				4.97E-02		
Nb ₂ O ₅	0.01mHF + 0.5mHCl	5.71E-06					
Nb ₂ O ₅	0.1mHF + 0.5mHCl	1.79E-06					
Nb ₂ O ₅	0.5mHF + 0.5mHCl	1.44E-03					
Nb ₂ O ₅	1mHF + 0.5mHCl	1.30E-02					
Nb ₂ O ₅	2mHF + 0.5mHCl	7.41E-02					

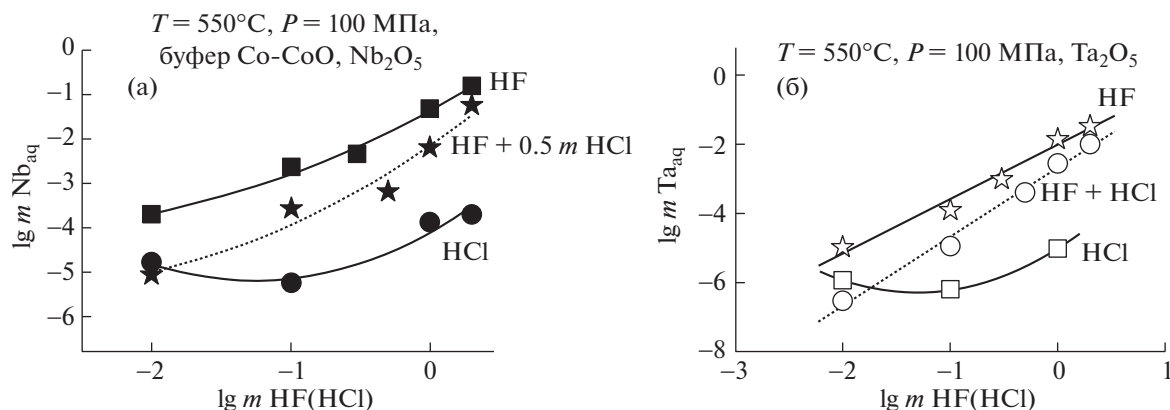


Рис. 2. Концентрационные зависимости содержания ниобия и тантала в HF, HCl и HF + 0.5 m HCl флюидах: (а) при растворении Nb₂O₅; (б) при растворении Ta₂O₅ ($T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа, буфер Co–CoO).

Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных по изучению концентрационной зависимости равновесных содержаний ниобия и тантала при растворении оксидов ниобия и тантала, пироклора и танталита во фторидных [16, 17], хлоридных [8] и смешанных фторидно-хлоридных растворах. Показано (рис. 2а, б), что при $T = 550^\circ\text{C}$ и $P = 100$ МПа добавка Cl-иона к фторидным растворам снижает растворимость ниобия и тантала при растворении Nb₂O₅ и Ta₂O₅ примерно на 1–1.5 порядка. Тренды концентрационной зависимости растворимости Nb₂O₅ и Ta₂O₅ от концентрации F-иона во фторидно-хлоридных растворах занимают промежуточное положение между трендами растворимости оксидов в чистых фторидных и хлоридных растворах. Однако при высоких содержаниях F-иона в растворах (1 mHF + 0.5 mHCl) и (2 mHF + 0.5 mHCl) равновесные содержания Nb и Ta при растворении оксидов во фторидных и смешанных растворах становятся сопоставимыми и достигают 10⁻¹ и 10⁻² моль/кг H₂O соответственно.

Сопоставление полученных данных по изучению концентрационных зависимостей растворимости пироклора и танталита в HF, HCl и (mHF + 0.5 mHCl) растворах при $T = 300^\circ\text{C}$ и $P = 100$ МПа (рис. 3а, б) показывает, что в области низких концентраций исходных растворов: (0.01 mHF; 0.01 mHCl) и (0.01 mHF + 0.5 mHCl), равновесные содержания ниобия практически одинаковы и составляют всего $n \times 10^{-5}$ моль/кг H₂O. Но с ростом концентрации исходных растворов содержание Nb в HF растворах резко возрастает и становится на 2 порядка выше, чем в смешанных (mHF + 0.5 mHCl) и HCl растворах (рис. 3а). Аналогичная картина наблюдается и для тантала: содержание Ta при растворении танталита в HF растворах на несколько порядков выше, чем в хлоридных и смешанных (mHF + 0.5 mHCl) растворах (рис. 3б).

Температурные зависимости равновесных содержаний ниобия и тантала при растворении Nb₂O₅, Ta₂O₅, пироклора и танталита в (mHF + 0.5 mHCl) растворах представлены на рис. 4а, б. Проведенные экспериментальные исследования не обнаружили четко выраженных однозначных зависимостей влияния температуры на растворимость соединений Nb и Ta в растворах (mHF + 0.5 mHCl) разной концентрации. Установлено, что при растворении Nb₂O₅ в (0.1 mHF + 0.5 mHCl) растворах с низкой концентрацией HF при 300°C и 100 МПа равновесное содержание ниобия на 1.5 порядка выше, чем у пироклора, на 3.5 порядка выше, чем у танталита, и составляет $n \times 10^{-4}$ m (рис. 4а). Изменение температуры не оказывает существенного влияния на растворимость оксида ниобия в (0.1 mHF + 0.5 mHCl) растворах, в то время как для пироклора и танталита наблюдается положительная температурная зависимость. При 550°C, 100 МПа содержание ниобия для пироклора возрастает на 1 порядок и составляет $n \times 10^{-3}$ m. Для танталита равновесное содержание ниобия составляет $n \times 10^{-5}$ m.

В растворах с высоким содержанием F-иона (1 mHF + 0.5 mHCl) (рис. 4 б) растворимость оксида ниобия увеличивается на 1.5 порядка и составляет $n \times 10^{-2}$ m, что практически совпадает с содержанием ниобия при растворении пироклора при тех же параметрах [9]. Рост температуры не оказывает заметного влияния на изменение растворимости пироклора и оксида ниобия. Для танталита наблюдается обратная температурная зависимость растворимости. При 300°C, 100 МПа равновесное содержание ниобия составляет $n \times 10^{-3}$ m, при 550°C – $n \times 10^{-5}$ m.

Анализ экспериментальных данных, полученных при изучении температурных зависимостей равновесных содержаний тантала при растворении Ta₂O₅ и танталита в (0.1 mHF + 0.5 mHCl) и (1 mHF + 0.5 mHCl) флюидах показал, что при

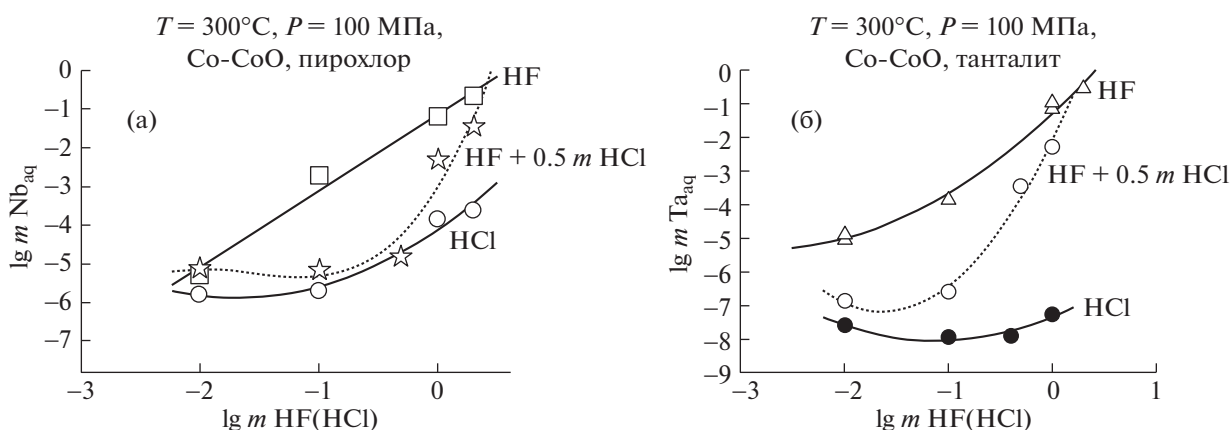


Рис. 3. Концентрационные зависимости содержания ниобия и тантала в HF, HCl и ($m\text{HF} + 0.5m\text{HCl}$) флюидах: (а) при растворении пирохлора; (б) при растворении танталита ($T = 300^\circ\text{C}$, $P = 100\text{ МПа}$, буфер Co–CoO).

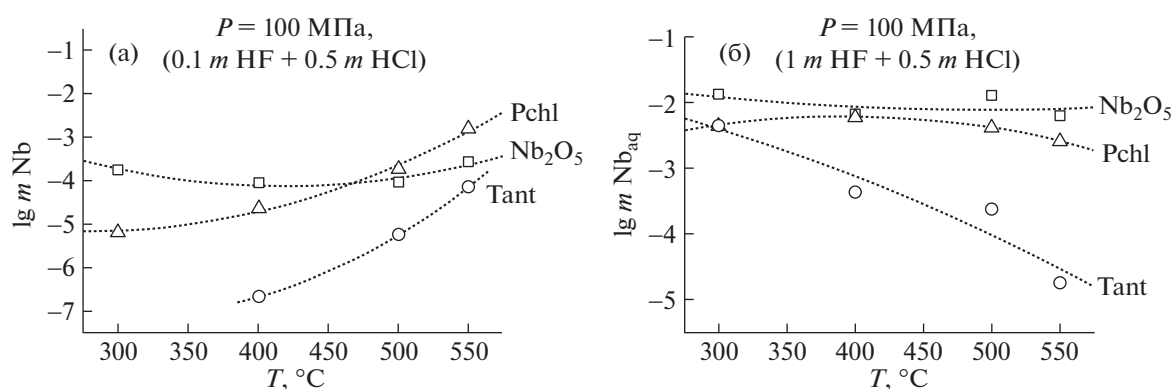


Рис. 4. Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении Nb_2O_5 , пирохлора и танталита в ($m\text{HF} + 0.5m\text{HCl}$) флюидах (буфер Co–CoO): (а) в ($0.1m\text{HF} + 0.5m\text{HCl}$); (б) в ($1m\text{HF} + 0.5m\text{HCl}$).

растворении Ta_2O_5 в ($0.1m\text{HF} + 0.5m\text{HCl}$) растворе содержание тантала составляет $n \times 10^{-5} m$. Причем температура мало влияет на растворимость оксида тантала. При растворении танталита в ($0.1m\text{HF} + 0.5m\text{HCl}$) растворе при 300, 500 и 550°C и 100 МПа содержание тантала практически одинаково и составляет $n \times 10^{-6.5} m$, что на 1.5 порядка меньше, чем для Ta_2O_5 . При 400°C равновесное содержание тантала минимально ($n \times 10^{-8} m$), что связано с образованием в растворе твердой фазы состава Mn_2TaO_3 . При высоких концентрациях F-иона в ($1m\text{HF} + 0.5m\text{HCl}$) растворах равновесное содержание Ta при растворении Ta_2O_5 резко возрастает и при 550°C и 100 МПа достигает значений $n \times 10^{-2.5} m$, что на 4 порядка выше по сравнению с танталитом. Температурная зависимость растворимости оксида тантала в ($1m\text{HF} + 0.5m\text{HCl}$) растворах практически отсутствует. В то же время при растворении танталита в концентрированных ($1m\text{HF} + 0.5m\text{HCl}$) фторидно-хлоридных растворах рост температуры приводит к резкому уменьшению равновесного содержания тантала от $n \times 10^{-2} m$ при 300°C до $n \times 10^{-6.5} m$ при 550°C и 100 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что принципиально важным для понимания генезиса месторождений тантала и ниобия является экспериментально установленный факт, состоящий в том, что гидротермальному транспорту металлов Ta и Nb в количествах, необходимых для образования их промышленных концентраций благоприятствуют только фторсодержащие растворы, при незначительной роли хлоридных растворов.

На основе полученных в ходе этих исследований данных можно предложить геохимические модели переноса и отложения Ta и Nb в природных условиях и конкретизировать физико-химические параметры рудоносных флюидов (температуры, давления, солевой состав и концентрации редких элементов во флюиде).

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме: FMUF-2022-0003 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-05-00307).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксюк А.М. Экспериментально-обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология. 2002. Т. 10. № 6. С. 628–642.
2. Беус А.А., Северов Э.А., Ситнин Ф.Ф., Субботин К.Д. Альбизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). Москва: Изд-во АН СССР, 1962. 196 с.
3. Зарайский Г.П. Условия формирования главных фациальных типов грейзенов по экспериментальным данным // Петрология. 1999. № 4. С. 460–480.
4. Зарайский Г.П. Условия образования редкометалльных месторождений, связанных с гранитным магматизмом // Смирновский сборник. М.: Фонд им. акад. В.И. Смирнова, 2004. С. 105–192.
5. Коваленко В.И. Петрология и геохимия редкометалльных гранитоидов. Новосибирск: Наука СО, 1977. 207 с.
6. Коваль П.В. Главные парагенетические типы и фации плюмазитовых альбитизированных гранитов // Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974. С. 215–225.
7. Коваль П.В. Петрология и геохимия альбитизированных гранитов. Новосибирск: Наука СО, 1975. 198 с.
8. Коржинская В.С., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Ta_2O_5 в хлоридных растворах // ДАН. 2014. Т. 459. № 2. С. 194–197.
9. Коржинская В.С., Котова Н.П. Экспериментальное изучение влияния состава флюида (HF+HCl) на поведение ниобия при растворении пирохлора и оксида ниобия при $T = 550^\circ C$, $P = 1000$ бар (буфер Co-CoO) // Труды Всерос. ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. (ВЕСЭМПГ–2016). ГЕОХИ РАН; А.А. Кадик (ред.). 2016. С. 132–133.
10. Коржинская В.С., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование растворимости природного пирохлора и оксида ниобия в щелочных гидротермальных растворах // ДАН. 2017. Т. 475. № 2. С. 191–194.
11. Коржинская В.С. Влияние состава флюида (HF + HCl) на поведение металлов (Ta, Nb, Mn, Fe) при растворении танталита при $T = 550^\circ C$, $P = 1000$ бар (буфер Co-CoO) // Труды Всерос. ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. (ВЕСЭМПГ–2017). ГЕОХИ РАН. О.А. Луканин (ред.). 2017. С. 120–121.
12. Котова Н.П. Экспериментальное изучение влияния состава флюида (HF + HCl) на растворимость оксида тантала при $T = 550^\circ C$, $P = 100$ МПа // Труды Всерос. ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. (ВЕСЭМПГ–2017). ГЕОХИ РАН. О.А. Луканин (ред.). 2017. С. 132–133.
13. Лукьянова Е.В., Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., Расс И.Т., Котова Н.П., Коржинская В.С. Ниобий в гидротермальных системах: термодинамическое описание гидроксо- и гидроксофторидных комплексов // Геология рудных месторождений. 2017. Т. 59. № 4. С. 308–318.
14. Akinfiyev N., Korzhinskaya V., Kotova N., Redkin A., Zotov A., Niobium and Tantalum in Hydrothermal Fluids: Thermodynamic Description of Hydroxide and Hydroxofluoride Complexes // Geochimica et Cosmochimica Acta. Pergamon Press Ltd. (United Kingdom). 2020. V. 280. P. 102–105.
15. Beus A.A., Zhalashkova N.Y. Postmagmatic High Temperature Metasomatic Processes in Granitic Rocks // International Geology Review. V. 6. 1964. P. 668–681.
16. Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. Experimental Modeling of Possibility of Hydrothermal Transferring Niobium by Fluoride Solutions // Exp. GeoSciences. 2012. V. 18. P. 119–121.
17. Zaraisky G.P., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. Experimental Studies of Ta_2O_5 and Columbite-tantalite Solubility in Fluoride Solutions from 300 to $550^\circ C$ and 50 to 100 MPa // J. Mineral Petrol. 2010. V. 99. № 3/4. P. 287–300.

EXPERIMENTAL STUDY OF SOLUBILITY OF NATURAL TANTALITE AND PYROCHLORE, TANTALUM AND NIOBIUM OXIDES IN HYDROTHERMAL FLUORIDE-CHLORIDE SOLUTIONS

N. P. Kotova^{a, #}, V. S. Korzhinskaya^a, and Corresponding Member of the RAS Yu. B. Shapovalov^a

^aInstitute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation

[#]E-mail: kotova@iem.ac.ru

The concentration and temperature dependences of tantalite, pyrochlore and tantalum and niobium oxides solubility in fluoride-chloride aqueous (mHF + mHCl) solutions at 300–550°C and 100 MPa, Co-CoO condition were experimentally studied. The initial concentration of HF varied from 0.01 to 2 m, and HCl concentration remained constant and was 0.5 m. A comparative analysis of the equilibrium contents of Nb and Ta during the dissolution of tantalum, niobium oxides and natural minerals tantalite and pyrochlore in fluoride, chloride and mixed (mHF + mHCl) solutions was carried out.

Keywords: experiment, tantalite, pyrochlore, tantalum and niobium oxides, solubility, fluoride-chloride fluid