

УДК 550.89

## РАСТВОРИМОСТЬ ПИРОХЛОРА В РАСТВОРАХ NaF ПРИ 800°C И P = 170–230 МПа

© 2022 г. А. Ф. Редькин<sup>1,\*</sup>, Н. П. Котова<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН Ю. Б. Шаповалов<sup>1</sup>

Поступило 15.07.2022 г.  
После доработки 20.07.2022 г.  
Принято к публикации 01.08.2022 г.

Проведены экспериментальные исследования растворимости пироклора (NaCa)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F в системе NaF–H<sub>2</sub>O, охватывающей как гомогенную область гидротермальных растворов, так и область флюидной несмесимости, в интервале концентраций NaF от 0.1 до 16 моль кг<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O при 800°C и давлении 170–230 МПа. Установлено, что содержание ниобия в растворах, насыщенных пироклором и флюоритом находится в пределах от 10<sup>-5</sup> до 10<sup>-3</sup> моль кг<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O. В области флюидной несмесимости при увеличении концентрации NaF наблюдается снижение *m*Nb. Показано, что наиболее вероятными формами ниобия в изученных фторидных растворах могут быть частицы HNbO<sub>3</sub><sup>0</sup>, NbO<sub>2</sub>F<sup>0</sup>. Сравнительный анализ экспериментальных данных указывает на то, что концентрация ниобия, равновесная с пироклором и флюоритом, в 10<sup>-2</sup>–10<sup>-1</sup> м NaF растворах, в 10–50 раз выше, чем концентрация тантала в равновесии с микролитом и флюоритом.

**Ключевые слова:** эксперимент в системе NaF–H<sub>2</sub>O, инконгруэнтная растворимость, пироклор, флюорит, микролит, флюидная несмесимость

**DOI:** 10.31857/S2686739722601405

### ВВЕДЕНИЕ

Пироклор является важнейшим ниобий-содержащим рудным минералом, поэтому исследование его поведения в гидротермальных и магматических системах представляет интерес для генезиса соответствующих редкометальных месторождений. Рудные минералы (пироклор и микролит), содержащие ниобий и тантал, обладают низкой растворимостью в гидротермальных растворах, поэтому считается, что их образование связано с эволюцией фторсодержащих магматических расплавов. Вместе с тем в ряде работ [1–3] было показано, что фторидные растворы способны накапливать значительные концентрации ниобия и участвовать в перекристаллизации редкометальных руд. Преимущественной формой переноса ниобия являются фторидные комплексы [4]. Особый интерес представляют растворы фторида натрия, поскольку натрий является доминирующим катионом большинства гидротермальных растворов магматогенного генезиса и при указанных выше *TR*-параметрах в системе NaF–H<sub>2</sub>O имеет место [3] явление флюидной несмесимости – распад го-

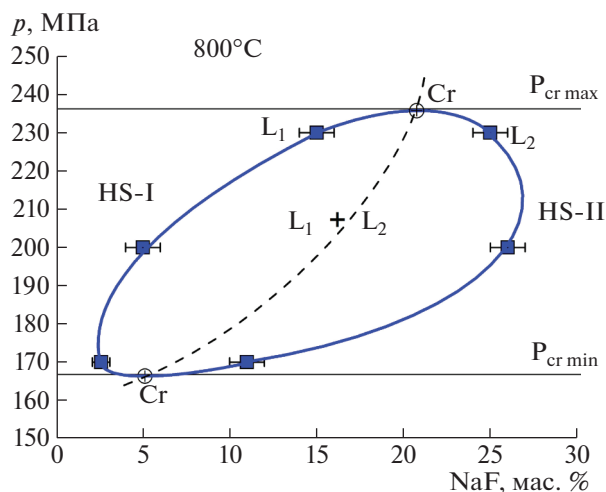
могенного раствора на флюидные фазы, имеющие разную плотность.

### МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Опыты проводили на установке высокого газового давления УВД-10000 с внутренним нагревом (газовый сосуд, ГС) при одновременной загрузке в контейнер 4–5 ампул, а также на гидротермальной установке (УВД-6000) в реакторах диаметром 6–8 мм при 800°C, *p* = 170–230 МПа. Длительность опытов составляла 7–9 сут. Материалами служили пироклор (Pcl), полученный гидротермальным синтезом из тщательно перетертой смеси реагентов NaF + CaCO<sub>3</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, при 800°C и давлении 200 МПа в 1М растворе NaF; NaF в виде реактива марки осч; флюорит (Fl) – CaF<sub>2</sub> и тридистиллированная H<sub>2</sub>O. Флюорит для опытов готовили из реактива CaF<sub>2</sub> особой чистоты путем перекристаллизации в 0.1 *m*Hf при 500°C, 100 МПа в течение 2 нед., с последующей сушкой при 100°C и отжиге на воздухе при 500°C. В Pt-ампулу вводили 10–15 мг Pcl, 0–5 мг Fl, NaF от 0 до 100 мг и 0.15 мл H<sub>2</sub>O. В опытах, где исходная концентрация NaF была ниже 1 моль кг<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O, использовали растворы фторида натрия.

<sup>1</sup> Институт экспериментальной минералогии  
им. Д.С. Коржинского Российской академии наук,  
Черноголовка, Россия

\*E-mail: redkin@iem.ac.ru



**Рис. 1.** Границы флюидной несмесимости ( $L_1 + L_2$ ) в системе NaF–H<sub>2</sub>O по экспериментальным данным (Редькин и др., 2016). HS–I и HS–II области гомогенности раствора NaF–H<sub>2</sub>O в интервале минимального ( $P_{cr \min}$ ) и максимального ( $P_{cr \max}$ ) критического давления флюида.

Процедура разгрузки ампул и анализа продуктов опытов была аналогична ранее описанной в деталях в работе [3].

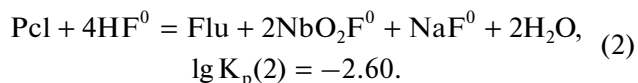
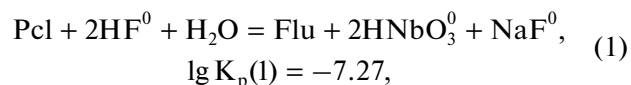
Исследование растворимости пироклора (NaCa)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F проведено в растворах, содержащих 0.1–16 mNaF, охватывающих как гомогенную область растворов (HS–I и HS–II), так и область флюидной несмесимости ( $L_1 + L_2$ ) в системе NaF–H<sub>2</sub>O (рис. 1). В системе NaF–H<sub>2</sub>O при 800°C существует ограниченная область несмесимости растворов [3], в которой проявляется особенность гидролиза NaF, влияющая на растворимость рудного минерала. Область несмесимости ( $L_1 + L_2$ ) оконтурена по результатам исследования растворимости микролита, (NaCa)Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F, в растворах NaF. При 800°C и 170, 200 и 230 МПа содержания NaF в  $L_1$  и  $L_2$  флюидных фазах равны 1 и 11 мас. %, 5 и 26%, 12 и 25% соответственно. Так как пироклор, как это будет показано ниже, также имеет низкую растворимость в солевых NaF-растворах, то границы флюидной несмесимости не должны заметно измениться и все несоответствия могут быть связаны с методикой эксперимента, прежде всего точностью задания температуры и давления в реакционной зоне.

Результаты анализа растворов на содержание ниобия представлены на рис. 2. В опытах, проведенных при давлении 170 и 230 МПа на УВД и ГС, отмечается различие данных по содержанию ниобия. Следует отметить, что в системе NaF–H<sub>2</sub>O при 800°C указанные давления (170 и 230 МПа) близки к критическим давлениям ( $P_{cr \min} = 165 \pm 5$  МПа и  $P_{cr \max} = 236 \pm 5$  МПа). Мы допускаем, что давле-

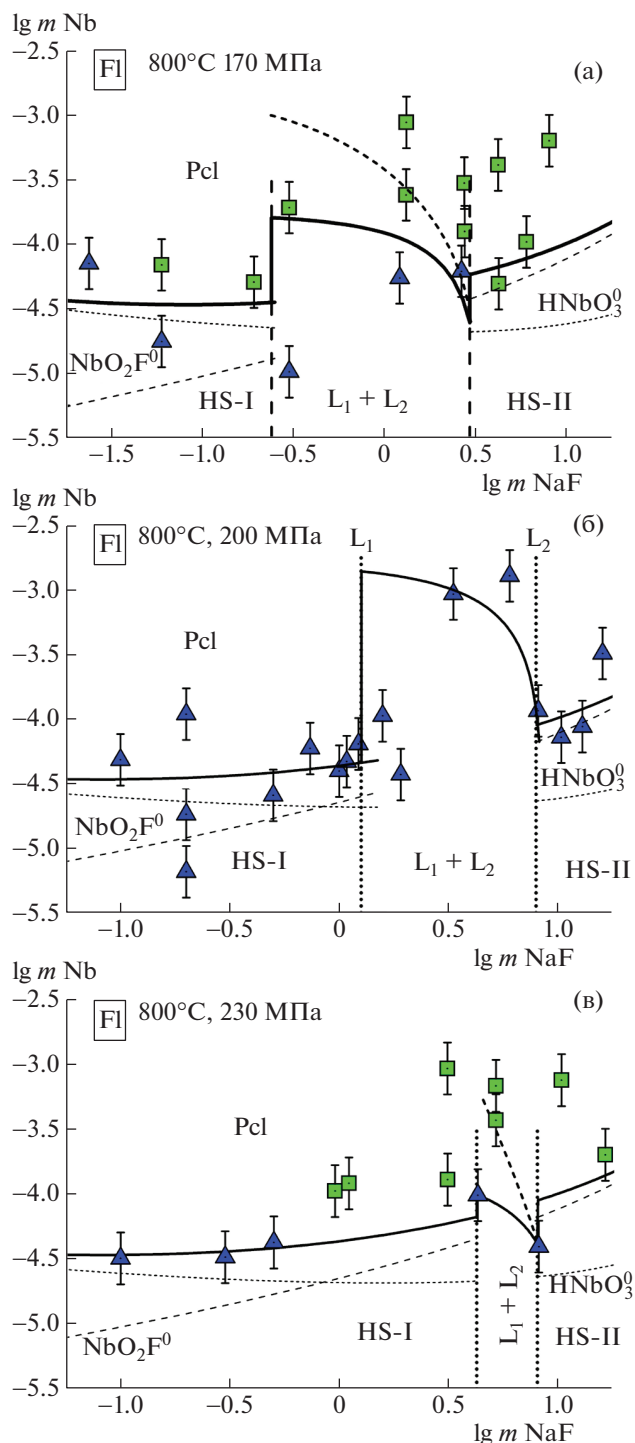
ние в опытах на ГС было за пределами критической области, что могло оказать заметное влияние на результаты исследований. В экспериментах, проведенных на УВД, параметры опытов постоянно поддерживались с точностью ( $T \pm 3^\circ\text{C}$ ,  $p \pm 5$  МПа). Результаты наших исследований удовлетворительно согласуются с данными [5], полученными в опытах по растворению природного пироклора при 650°C, 100 МПа в 1 молярном NaF растворе в присутствии SiO<sub>2</sub>.

Согласно результатам рентгенофазового анализа и исследований на электронном сканирующем микроскопе (CamScan, Vega-II), твердые продукты опытов были представлены двумя минеральными фазами: пироклором (NaCa)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F и флюоритом CaF<sub>2</sub>. В процессе эксперимента, особенно в высококонцентрированных растворах NaF, происходили перекристаллизация и заметное (в десятки раз) укрупнение отдельных кристаллов пироклора.

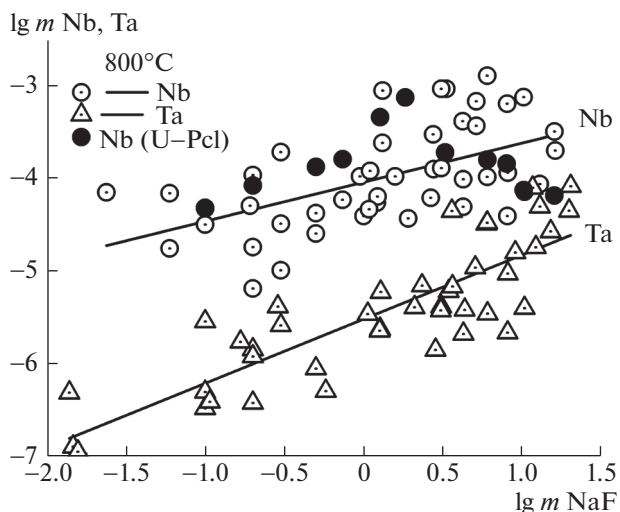
Полученные экспериментальные данные были использованы для определения основных форм переноса Nb<sup>5+</sup> во фторидных растворах. В качестве наиболее вероятных частиц Nb<sup>5+</sup> были рассмотрены гидроксо- и гидроксо-фторидные комплексы, подобные частицам Ta<sup>5+</sup> [3]. Принимая во внимание относительно слабую зависимость  $m\text{Nb}$  от ионной силы раствора ( $\sim m\text{NaF}$ ), можно ожидать, что доля заряженных комплексов Nb<sup>5+</sup> [4, 6] в рассматриваемой системе будет незначительной. Расчеты выполнены по программе OptimA [7]. Установлено, что основными формами ниобия в изученных фторидных растворах могут быть частицы HNbO<sub>3</sub><sup>0</sup>, NbO<sub>2</sub>F<sup>0</sup>. Другие частицы, NbOОНF<sub>2</sub><sup>0</sup>, Na<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub><sup>0</sup>, NaNbO<sub>3</sub><sup>0</sup>, подобные тем, которые установлены для тантала, если и присутствуют, то в подчиненных количествах. В результате проведенных термодинамических расчетов определены константы реакций:



На рис. 2 концентрации частиц HNbO<sub>3</sub><sup>0</sup>, NbO<sub>2</sub>F<sup>0</sup> показаны прерывистыми линиями, а суммарная концентрация ниобия в гомогенных растворах показана сплошной линией. Экспериментальные данные указывают на особенность изменения растворимости в области флюидной несмесимости – кажущаяся растворимость пироклора (т.е. определенная в закаленном растворе, после смешения  $L_1$  и  $L_2$  флюидных фаз) падает с ростом суммарной концентрации NaF.



**Рис. 2.** Результаты опытов по инконгруэнтной растворимости пироклора (Pcl) в растворах NaF при 800°C,  $p = 170$  (а), 200 (б) и 230 (в) МПа (треугольные символы – на УВД, квадратные символы – на ГС). Сплошными линиями показаны тренды изменения  $m\text{Nb}$  от  $m\text{NaF}$ , пунктирными – концентрации преобладающих частиц Nb (по результатам термодинамических расчетов). Условные обозначения: HS-I – гомогенный раствор в области низких концентраций NaF, HS-II – гомогенный раствор в области высоких концентраций NaF,  $L_1 + L_2$  – область несмесимости флюидных фаз в системе NaF–H<sub>2</sub>O.



**Рис. 3.** Влияние  $m\text{NaF}$  на содержание Nb и Ta в растворах равновесных с Pcl+Flu (кружки), U–Pcl + Flu + UO<sub>2</sub> (черные кружки) и Mic + Flu (треугольники) при 800°C,  $p = 170$ –230 МПа (по экспериментальным данным).

На рис. 3 обобщены экспериментальные данные по инконгруэнтной растворимости пироклора (CaNa)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F, микролита (CaNa)Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F и уран-пироклора (Na<sub>1,2</sub>Ca<sub>0,4</sub>U<sub>0,3</sub>)Nb<sub>2</sub>O<sub>6,4</sub>F<sub>0,4</sub> [8] в растворах NaF. Согласно проведенным исследованиям установлено, что концентрация ниобия, равновесная с Pcl + Flu, в 10<sup>-2</sup>–10  $m$  NaF-растворах, в 10–50 раз выше, чем концентрация тантала в равновесии с микролитом и флюоритом. Уран, входящий в восьми координационную позицию А пироклора, замещая Ca<sup>2+</sup>, практически не оказывает влияния на содержание ниобия в равновесном растворе.

Проведенные исследования показали, что высокотемпературные (магматогенные) растворы, содержащие значительные концентрации фторидных солей, способны растворять и переносить ниобий в количествах ~10 ppm и участвовать в формировании гидротермальных рудных месторождений.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.К. Карандашеву (ИПТМ РАН), А.Н. Некрасову, О.Л. Самохваловой и Н.И. Кузнецову (ИЭМ РАН) за помощь в проведении исследований.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zaraisky G.P., Korzhinskaya V., Kotova N.* Experimental studies of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and columbite-tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa // *Mineral. Petrol.* 2010. V. 99. № 3–4. P. 287–300. <https://doi.org/10.1007/s00710-010-0112-z>
2. *Korzhinskaya V.S., Kotova N.P.* Experimental modeling of possibility of hydrothermal transferring niobium by fluoride // *Experiment in Geosciences.* 2012. V. 18. № 1. P. 119–121.
3. *Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б.* Жидкостная несмесимость в системе NaF–H<sub>2</sub>O и растворимость микролита при 800°C // *ДАН.* 2016. Т. 469. № 2. С. 210–214. <https://doi.org/10.7868/S0869565216200196>
4. *Akinfiev N.N., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P., Redkin A.F., Zotov A.V.* Niobium and tantalum in hydrothermal fluids: Thermodynamic description of hydroxide and hydrofluoride complexes // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2020. V. 280. P. 102–115. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.04.009>
5. *Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Kotelnikova Z.A., Suk N.I.* Influence of Silicate Substance on Pyrochlore and Tantalite Solubility in Fluoride Aqueous Solutions (Experimental Studies). In: Litvin Y., Safonov O. (eds.) *Advances in Experimental and Genetic Mineralogy. Springer Mineralogy.* Springer, Cham. 2020. P. 49–68. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-42859-4\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-42859-4_3)
6. *Timofeev A., Migdisov Art.A., Williams-Jones A.E.* An experimental study of the solubility and speciation of niobium in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 158. P. 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.015>
7. *Shvarov Yu.V.* A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // *Applied Geochemistry.* 2015. V. 55. P. 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.021>
8. *Redkin A.F., Kotova N.P., Shapovalov Y.B., Velichkin V.I.* Experimental study and thermodynamic modeling of niobium, tantalum, and uranium behaviour in supercritical fluoride hydrothermal solutions. In: *Solution Chemistry Advances in Research and Applications*: (Ed.: Yongliang Xiong) Published by Nova Science Publishers, Inc. New York. 2018. P. 1–46. ISBN: 978-1-53613-101-7

## PYROCHLORE SOLUBILITY IN NaF SOLUTIONS AT 800°C AND 170 TO 230 MPa

**A. F. Redkin<sup>a,#</sup>, N. P. Kotova<sup>a</sup>, and Corresponding Member of the RAS Yu. B. Shapovalov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: redkin@iem.ac.ru*

The pyrochlore (NaCa)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F solubility was studied in NaF–H<sub>2</sub>O system, covering both the homogeneous region of hydrothermal solutions and the region of fluid immiscibility, in the range of NaF concentrations from 0.1 to 16 m at 800°C and 170 to 230 MPa. It was found that the niobium content in solutions saturated with pyrochlore and fluorite ranges from 10<sup>–5</sup> to 10<sup>–3</sup> m. In the fluid immiscibility region, with an increase in NaF concentration, a decrease in mNb is observed. It is shown that the most probable forms of niobium in the studied fluoride solutions may be HNbO<sub>3</sub><sup>0</sup> and NbO<sub>2</sub>F<sup>0</sup> species. Comparative analysis of experimental data indicates that niobium concentration in equilibrium with pyrochlore and fluorite in 10<sup>–2</sup>–10 mNaF solutions is 10–50 times higher than tantalum concentration in equilibrium with microlite and fluorite.

*Keywords:* experiment in NaF–H<sub>2</sub>O system, incongruent solubility, pyrochlore, fluorite, microlite, fluid immiscibility