

УДК: 550.8.014

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОВЕДЕНИЕ Ta И Nb ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПИРОХЛОРА, ТАНАЛИТА, Ta_2O_5 И Nb_2O_5 В РАСТВОРАХ (HF+HCl)**Коржинская В.С., Котова Н.П.***Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (vkor@iem.ac.ru, kotova@iem.ac.ru)***TEMPERATURE EFFECT ON THE BEHAVIOR OF Ta AND Nb DURING THE DISSOLUTION OF PYROCHLORE, TANTALITE, β - Ta_2O_5 AND β - Nb_2O_5 IN (HF+HCl) SOLUTIONS****Korzhinskaya V.S., Kotova N.P.***D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (vkor@iem.ac.ru, kotova@iem.ac.ru)*

Abstract. The solubilities of tantalum and niobium oxides, as well as the natural minerals of pyrochlore $(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(O,OH,F)$ and tantalite $(Mn,Fe)_2(Ta,Nb)_2O_6$ in (HF+HCl) mixed fluids were experimentally studied. The data obtained made it possible to estimate the equilibrium contents of niobium and tantalum in (HF+HCl) solutions at 300 - 550 °C and 100 MPa in the presence of Co-CoO oxygen buffer. The initial HF concentration varied from 0.01m to 2 m, and the HCl concentration remained constant at 0.5 m. The effect of temperature on the solubility of Ta and Nb oxides, as well as pyrochlore and tantalite minerals, has been established. A comparative analysis of the equilibrium contents of Nb and Ta is carried out.

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

Получены температурные зависимости равновесных содержаний Ta и Nb при растворении оксидов ниобия (β - Nb_2O_5) и тантала (β - Ta_2O_5), а также природных минералов пироклора $(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(O,OH,F)$ и танталита $(Mn,Fe)_2(Ta,Nb)_2O_6$ в смешанных растворах (HF+HCl) при 300-550°C и 1000 бар (буфер Co-CoO). Исходная концентрация HF изменялась от 0.01 m до 2 m, а концентрация HCl оставалась постоянной и составляла 0.5 m. Опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики. Закалочный раствор анализировали ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) методом на ряд элементов (Nb, Ta, Na, Ca, Mn, Fe, Ti и др.). Твердую навеску анализировали рентгенофазовым и микрозондовым методами. Для проведения экспериментов брали предварительно очищенные гидротермальной перекристаллизацией химические реактивы оксида тантала Ta_2O_5 и ниобия Nb_2O_5 , а также монокристаллы пироклора - из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка (состав по микрозондовским определениям: Na_2O -7,61%; CaO -14,28%; Nb_2O_5 -71,61%; F-5,18%; TiO_2 -0,83%; Ta_2O_5 ≤1% вес.) и танталита - из кварц-амазонит-слюдистых пегматоидов Этыкинского танталового месторождения, имеющие следующий состав по данным анализа на электронном микрозонде CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM): Nb_2O_5 58.99%, Ta_2O_5 -17.70%, MnO -13.51%, FeO -4.42%, TiO_2 -2.59%, SnO_2 -1.54%, WO_3 -1.24% (среднее из семи анализов). В экспериментах использовали вырезанные из них фрагменты величиной около 2 - 3 мм и весом 0.1-0.2 г. Кристаллы предварительно обрабатывали 0.1 М раствором HF, промывали водой и сушили. Длительность опытов составляла 15-30 суток.

Результаты экспериментов по растворимости танталита в (HF+HCl) растворах при 300-550°C и 1000 бар (буфер Co-CoO) представлены на рис. 1а, б. Анализ полученных данных показал, что для низких концентраций фторидов: (0.01m HF+0.5 mHCl) и (0.1m HF+0.5 m HCl), равновесное содержание тантала (Рис. 1а) при 300, 500 и 550°C не превышает значения 10^{-7} моль/кг H_2O , а при 400°C m_{Ta} еще ниже. В области высоких концентраций HF: (2mHF+0.5mHCl) содержание Ta в растворе уже при 300°C возрастает до $n \cdot 10^{-4}$ моль/кг H_2O , а при 500 °C достигает величины $n \cdot 10^{-2}$ моль/ кг H_2O . При 550 °C для всех выбранных концентраций (mHF+0.5mHCl) содержание тантала составляет $n \cdot 10^{-7}$ моль/кг H_2O , что связано с образованием в растворе твердой фазы Mn_2TaO_3 . На рис. 1б показана температурная зависимость содержания ниобия при растворении танталита. Для растворов (0.01mHF+0.5mHCl) и (0.1mHF+0.5mHCl) температурная зависимость имеет такой же вид, как и для тантала, но содержание ниобия на 2 порядка выше. Для раствора (1mHF+0.5mHCl) наблюдается обратная температурная зависимость: с ростом температуры содержание ниобия уменьшается, а для (2mHF+0.5mHCl) раствора она мало заметна. При этом содержание ниобия имеет максимальное значение – $n \cdot 10^{-1}$ моль/кг H_2O .

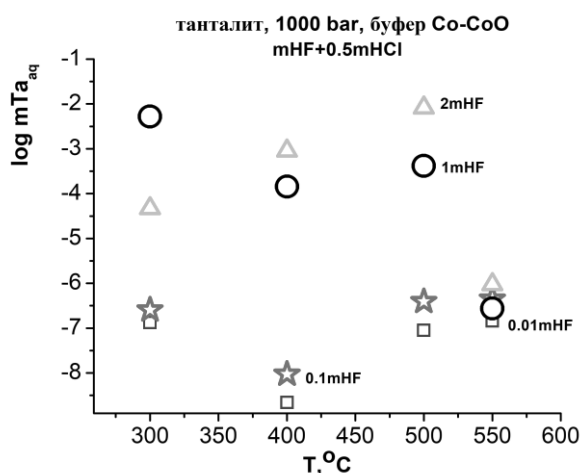


Рис. 1а. Температурная зависимость равновесного содержания тантала при растворении танталита в (mHF+0.5mHCl) растворах (буфер CO-CoO).

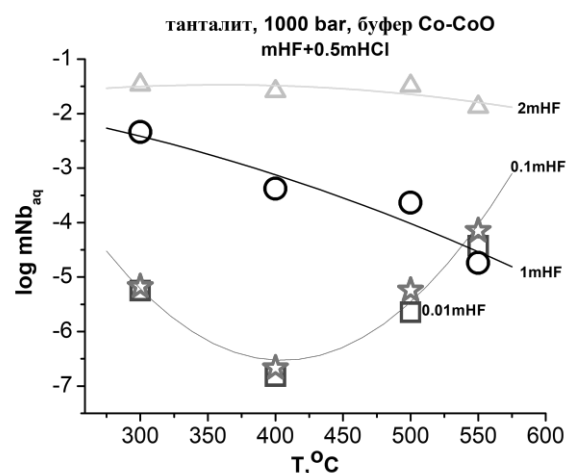


Рис. 1б. Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении танталита в (mHF+0.5mHCl) растворах (буфер CO-CoO).

На рис. 2 представлена температурная зависимость равновесного содержания тантала при растворении Ta_2O_5 и танталита в (0.1mHF+0.5mHCl) и (1mHF+0.5mHCl) растворах. Для Ta_2O_5 содержание тантала в обоих растворах на порядок выше, чем для танталита. Но при этом с ростом температуры содержание тантала практически не зависит от температуры. Сравнение результатов экспериментов по растворимости оксида тантала и природного танталита в смешанных растворах (HF + HCl) ранее показало (Korzhinskaya, Kotova; 2017), что при низких концентрациях фторидов (0.01m HF+0.5mHCl) растворимости оксида тантала и танталита совпадают. Но с ростом концентрации HF равновесное содержание Ta для Ta_2O_5 резко возрастает и в растворе (2 m HF +0.5 m HCl) достигает значений 10^{-2} моль/кг H_2O , что на 4 порядка выше по сравнению с танталитом.

При растворении Nb_2O_5 в растворе (0.1mHF+0.5mHCl) при $300^\circ C$ (Рис. 3а) содержание ниобия на 1,5 порядка выше, чем у пироклора. Изменение температуры не оказывает существенного влияния на растворимость оксида ниобия в растворах, а для пироклора и танталита наблюдается положительная температурная зависимость.

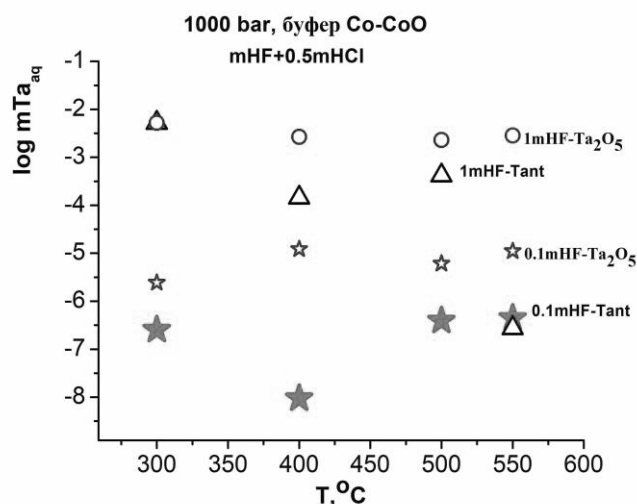


Рис. 2. Температурная зависимость равновесного содержания тантала при растворении Ta_2O_5 , и танталита в (0.1mHF+0.5mHCl) и (1mHF+0.5mHCl) растворах.

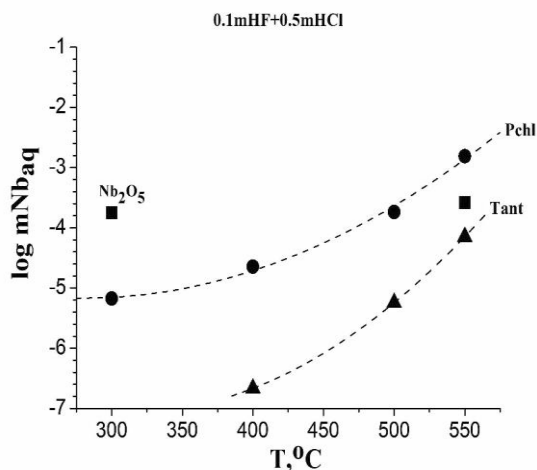


Рис. 3а. Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении Nb₂O₅, пирохлора и танталита в (0.1mHF+0.5mHCl) растворе.

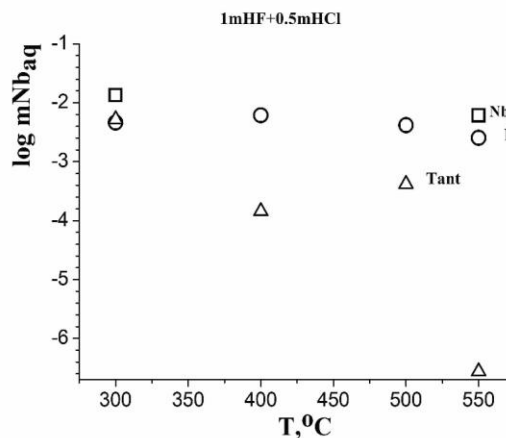


Рис. 3б. Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении Nb₂O₅, пирохлора и танталита в (1mHF+0.5mHCl) растворе.

В растворах с высоким содержанием F-иона (1mHF+0.5mHCl) (Рис. 3б) растворимость оксида ниобия повышается на 1,5 порядка и составляет $n \cdot 10^{-2}$ моль/кг H₂O, что практически совпадает с содержанием ниобия при растворении пирохлора при тех же условиях. (Коржинская, Котова, 2016). Рост температуры не оказывает заметного влияния на изменение растворимости минералов.

Экспериментальные результаты показали, что концентрации Ta и Nb, полученные при изучении растворимости пирохлора, танталита, оксидов Ta и Nb в смешанных флюидах (HF+HCl) достаточны для реального массопереноса тантала и ниобия гидротермальными растворами.

Работа выполнена при поддержке темы АААА-А18-118020590151-3 и гранта РФФИ:15-05-03393.

Литература

- 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°C, P = 1000 бар (буфер Co-CoO). В кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19–20 апреля 2016 года. М: ГЕОХИ РАН, с.с. 132 – 134. <http://www.geokhi.ru/rasempg/Shared Documents/ 2016/Труды ВЕСЭМПГ-2016.pdf>
- Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. Behavior of niobium and tantalum oxides, pyrochlore and tantalite in mixed aqueous solutions (HF + HCl) at T = 550°C and P = 1000 bar// Experiment in Geosciences, 2017, Volume 23, N 1, p.p.110-111.