

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ТРАНСПОРТА ТА и NB В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ГЕНЕЗИСА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАНТАЛА В «АПОГРАНИТАХ»

Зарайский Г.П., Коржинская В.С., Соболева Ю.Б. (ИЭМ РАН)

zaraisky@iem.ac.ru, vkor@iem.ac.ru, julia@iem.ac.ru, тел/факс: (8-252-46-205)

Ключевые слова: тантал, фтор, растворимость, апограниты, грейзены, массоперенос

Экспериментальные исследования по растворимости колумбита и моделированию переноса и отложения Ta и Nb при экспериментальной грейзенизации гранита имели целью получение количественной оценки возможной роли гидротермально-метасоматических процессов в генезисе танталовых месторождений «апогранитового» типа в куполах редкометальных литий-фтористых гранитов.

Эксперименты по растворимости природного колумбита (Nb_2O_5 -58,99%, Ta_2O_5 -17,70%) проводили во фторидных растворах NaF, KF и HF с концентрацией 0,01-2,0 моль/кг H_2O и карбонатных растворах NaHCO_3 и Na_2CO_3 0,01-1,0 м при температурах 300, 400 и 500°C, давлении 500 и 1000 бар в присутствии кислородных буферов Ni-NiO и Co-CoO.

Предварительно взвешенный монокристалл колумбита (0,1-0,2 г) помещали на дно платиновой ампулы размером 7x0,2x50 мм, заливали растворами в количестве 1 мл. Опыты длительностью 15-20 суток проводили в заваренных платиновых ампулах на гидротермальной экзоклавной установке высокого давления. Валовую растворимость колумбита определяли по потере веса монокристалла взвешиванием на электронных микровесах “Mettler –H54” с точностью $\pm 0,01$ мг. Закалочный раствор анализировали на спектрофотометре “Specol –11” на ниобий и параллельно ICP/MS и ICP/AES методами анализировали Nb, Ta, Mn, Fe и примесные элементы: Ti, W, Sn, K, Na и др.

Обнаружено сильное отрицательное влияние повышения фугитивности кислорода на растворимость колумбита. В более окислительных условиях (буфер Ni-NiO) концентрация как Ta, так и Nb в растворах оказывается на 1,5-2 порядка ниже, чем в восстановительных (буфер Co-CoO). Исследована зависимость растворимости Ta и Nb от состава раствора, температуры и давления (рис. 1-3). Наиболее высокие значения имеют концентрации Ta и Nb в растворах HF в восстановительных условиях – до 10^{-3} - 10^{-2} моль/кг H_2O . В растворе 1,0 м NaF концентрация ниобия оказывается на 2,5, а тантала на 3 порядка ниже, чем в растворе 1,0 м HF. Промежуточные значения имеет растворимость Ta и Nb в растворах KF. Установлено, что в растворах NaF и KF зависимость растворимости от давления отрицательная: при 500 бар содержание ниобия и тантала в растворе после опыта оказывается на полпорядка выше, чем при $P = 1000$ бар. В растворе 1,0 м HF отрицательная зависимость растворимости от давления для Ta слабо выражена, а для Nb она неотчетливая. Обнаружено, что колумбит, как по Ta, так и по Nb, при всех изученных условиях имеет ясно выраженную отрицательную температурную растворимость в растворах HF, NaF, NaHCO_3 и положительную – в KF. Зависимость растворимости от концентрации HF сильная, положительная, а от концентрации NaF слабо выраженная. В карбонатных и бикарбонатных растворах натрия растворимость колумбита ничтожна. Даже в 1-моляльных растворах NaHCO_3 и Na_2CO_3 она находится на уровне 10^{-5} моль/кг H_2O для ниобия и 10^{-8} моль/кг H_2O для тантала.

Эксперименты по моделированию гидротермального транспорта и отложения тантала, ниобия и других металлов (Li, W, Mo, Sn, Pb, Zn, Cu) в диффузионных метасоматических колонках кварц-топазовых грейзенов и цвиттеров проведены при $T=400$ и 500°C , $P=1,0$ кбар и воздействии кислых фторидных растворов на уплотненный в открытой ампуле порошок гранита. Опыты длительностью 2 недели проводили в автоклавах в герметичных золотых вкладышах ($V=21\text{ см}^3$), в которые помещали ампулу с гранитом, раствор и рудные металлы в отдельных открытых контейнерах. В результате диффузионного взаимодействия с раствором гранит метасоматически преобразовывался в грейзен (цвиттер), содержащий кварц, литиевые слюды и топаз. Полученную в ампуле колонку извлекали, изучали на микрозонде и по ее длине отбира-

ли пробы вещества для ICP/MS-AES анализа на породообразующие и малые (рудные и др.) компоненты. Анализировали также закалочный раствор.

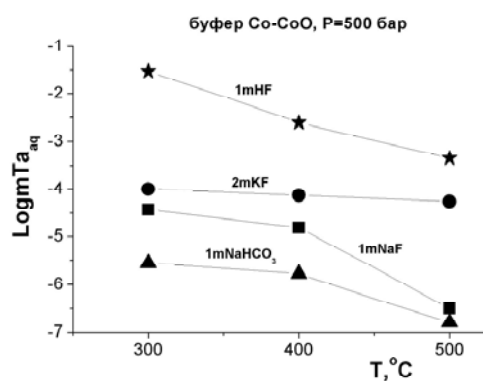


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации тантала в равновесных растворах

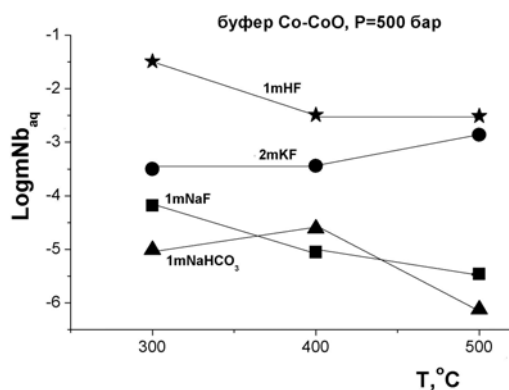


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации ниобия в равновесных растворах

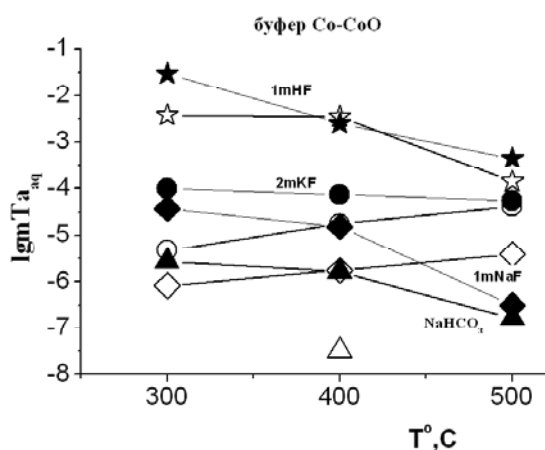


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации Та в равновесных растворах при 500 бар (темные значки) и 1000 бар (светлые значки)



Рис. 4. Образование танталита (т.т. 10, 13, 14) и плюмбомикролита (т. 9) в тыловой кварц (т.11) - циннвальдитовой (т.т. 3-8) зоне грейзеновой экспериментальной колонки

Экспериментально воспроизведены кварц-топазовая и кварц-циннвальдитовая фации грейзенов и цвиттеров. Присутствие в гидротермальном растворе даже невысоких концентраций лития сильно сокращает область устойчивости кварц-топазовых грейзенов и расширяет область развития их кварцево-литийслюдистых фаций. Воспроизведено одновременное отложение тантала и других рудных металлов в зонах грейзеновой колонки. Показано, что Та и Nb в условиях опытов могут привноситься в колонку растворами HF и отлагаться в тыловой зоне грейзена в виде собственных минералов (танталита-колумбита и микролита-пироклора), хотя и в небольших количествах и не далее 1 мм от контакта с раствором. Новообразованные танталониобаты присутствуют в тыловой зоне кварц-циннвальдитового грейзена в виде кристалликов округло-изометричной формы, имеющих размеры 1-5 микрон (рис.4). Содержание Та в них выше, чем Nb. В тесных срастаниях с танталониобатами часто обнаруживаются мельчайшие выделения фторидов – хиолита, криолита, эльпасолита и флюорита, что может свидетельствовать о переносе тантала и ниобия в растворах в виде сложных фторкомплексов. Несколько глубже от начала колонки (3 мм) транспортируется W и значительно дальше – до 27 мм – Pb и Zn. Остальные рудные металлы, присутствовавшие в опыте, не обнаруживают ощутимого транспорта и

отложения при грейзенизации гранита под действием кислых фторидных растворов. Содержание Sn, Mo и Cu во всех зонах грейзеновой колонки остается на исходном уровне их содержания в граните.

Полученные результаты впервые позволили 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, достигающие 10^{-3} - 10^{-2} моль/кг H₂O. Гидротермальному переносу Ta и Nb благоприятствует участие кислых фторидных растворов высокой концентрации (0,5-1,0 m) и восстановительная обстановка. Отложение Ta и Nb в виде танталониобатов с образованием их месторождений может происходить в результате нейтрализации кислых фторидных растворов, понижения концентрации HF и KF, повышения химического потенциала кислорода. Обычный для многих других металлов фактор понижения температуры и давления не может служить причиной отложения Ta и Nb из гидротермальных растворов в изученном Т-Р диапазоне условий 500-300°C и 1000-500 бар.

Грант РФФИ № 02-05-64413 и Научная школа НШ-1644.2003.05

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/hydroterm-18.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна