

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ
ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ ПИРОХЛОРА И КОЛУМБИТА****В NaOH РАСТВОРАХ ПРИ T = 550°C И P = 1000 БАР****Коржинская В.С., Зарайский Г.П. (ИЭМ РАН)**

vkor@iem.ac.ru, zaraisky@iem.ac.ru; тел. / факс: (8-496-52-44425)

Ключевые слова: *эксперимент, пироклор, колумбит, растворимость, натриевые щелочные растворы, фтор*

Для количественной оценки возможной роли постмагматических процессов в генезисе редкометалльных месторождений тантала и ниобия, генетически связанных с щелочными гранитами, щелочными сиенитами и карбонатитами, необходимы экспериментальные исследования по растворимости минералов тантала и ниобия в щелочных растворах.

Ранее нами было проведено экспериментальное исследование зависимости растворимости пироклора и колумбита от концентрации натриевых карбонатных растворов Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaF}$ при $T = 550^\circ\text{C}$ и $P = 1000$ бар в восстановительных условиях (буфер Co-CoO) [1]. Было отмечено, что эти два минерала растворяются инконгруэнтно, причем растворимость пироклора на 1-1,5 порядка выше растворимости колумбита. Присутствие в растворе небольших количеств ионов F повышает растворимость этих минералов в карбонатных растворах [1]. В этой связи нами были продолжены исследования по поведению минералов Ta и Nb в щелочных натриевых растворах: $\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}$.

Изучена концентрационная зависимость растворимости природных минералов: пироклора $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ и колумбита $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ от концентрации растворов NaOH при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар в условиях различной фугитивности кислорода (буферы Co-CoO и Ni-NiO). Часть опытов проведена в растворах $\text{NaOH}+\text{NaF}$. Проведение экспериментов с NaF обусловлено положительным влиянием фтора на растворимость тантало-ниобатов в кислых, нейтральных и карбонатных растворах. Участие фтора в процессах минералообразования на месторождениях Ta и Nb щелочного типа доказывается присутствием в рудах этих месторождений флюорита, криолита, виллиомита, а также вхождением его в слюды, амфиболы, пироклоры, апатиты и другие минералы.

В экспериментах использовали монокристаллы пироклора из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка (состав по микронзондовским определениям: $\text{Na}_2\text{O}-7,61\%$; $\text{CaO}-14,28\%$; $\text{Nb}_2\text{O}_5-71,61\%$; $\text{F}-5,18\%$; $\text{TiO}_2-0,83\%$; $\text{Ta}_2\text{O}_5\leq 1\%$ вес.) и колумбита - месторождения Улуг Танзек (Восточные Саяны) (состав по микронзондовским определениям: $\text{MnO}-10,5\%$; $\text{FeO}-10,4\%$; $\text{Nb}_2\text{O}_5-76,5\%$; $\text{Ta}_2\text{O}_5-3,0\%$; $\text{TiO}_2-0,3\%$ вес.). Для опытов брались вырезанные фрагменты величиной 2-3 мм весом 0,1–0,2 грамма. Концентрация растворов NaOH и $\text{NaOH}+\text{NaF}$ варьировала в пределах 0,01-2м. Предварительно взвешенный монокристалл минерала помещали на дно платиновой ампулы размером 8x0,2x50 мм, заливали раствором в количестве 1 мл. Опыты длительностью 15-20 суток проводили в заваренных платиновых ампулах на гидротермальной экзоклавной установке высокого давления. 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 микронзондовым методами.

Проведенные эксперименты показали, что колумбит и пироклор при выбранных параметрах в присутствии окислительно-восстановительных буферов Co-CoO и Ni-NiO растворяются в NaOH и $\text{NaOH}+\text{NaF}$ растворах инконгруэнтно. Изучение кристаллов природного колумбита после опытов микронзондовым и рентгенофазовым методами показало, что колумбит растворяется с образованием микролита. Наличие примесей фосфора, кальция и кремния в природном колумбите благоприятствует образованию тефроита $(\text{Mn}_2\text{SiO}_4)$ с примесью кальция, и частично апатита – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. На фото 1 представлены кристаллы, образовавшиеся при растворении колумбита в 0,1м NaOH растворе при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар и буфере Co-CoO . Пироклор растворяется в NaOH растворах с образованием ниобата натрия NaNbO_3 , игольчатых кристаллов сложного состава и кристаллов CaMgSiO_4 . На фото 2 показаны кристаллы, образовавшиеся при растворении пироклора в 0,1м NaOH растворе в присутствии буфера Co-CoO .

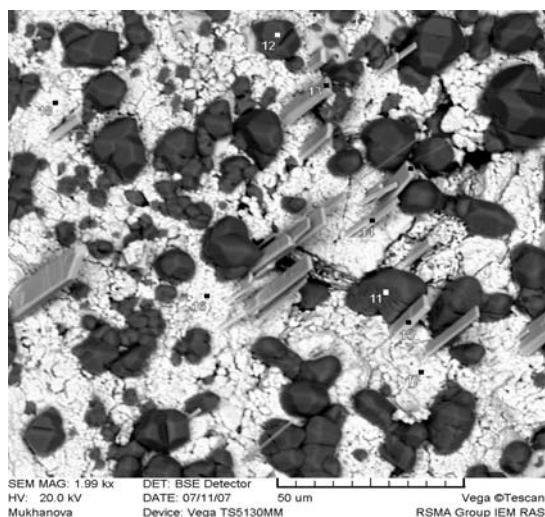


Фото 1. Продукты инконгруэнтного растворения колумбита $(\text{Mn,Fe})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ в растворе $0,1\text{m NaOH}$, $T=550^\circ\text{C}$, $P=1000$ бар, буфер Co-CoO. Темные кристаллы – минерал тейфroit Mn_2SiO_4 с небольшой примесью кальция; серые пластинчатые кристаллы в виде “досок” - Mn- колумбит; белая масса – минерал микролит (пирохлор) с содержанием $\text{Ta} > \text{Nb}$)

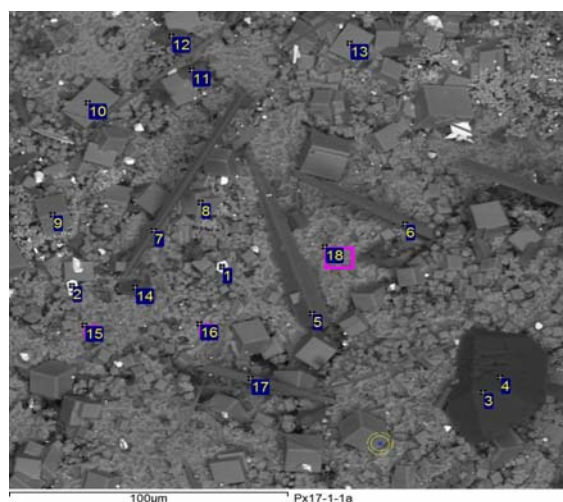


Фото 2. Продукты инконгруэнтного растворения пирохлора $(\text{Ca, Na})_2(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6(\text{O, OH, F})$ в растворе $0,1\text{m NaOH}$, $T=550^\circ\text{C}$, $P=1000$ бар, буфер Co-CoO (т.3,4 - CaMgSiO_4 ; т.5,6,7 – игольчатые кристаллы сложного состава: $\text{Na}_2\text{O}-1,58\%$; $\text{CaO}-43,97\%$; $\text{SrO}-1,39\%$; $\text{Nb}_2\text{O}_5-21,08\%$; $\text{Ta}_2\text{O}_5-3,15\%$; $\text{SiO}_2-25,82\%$; $\text{F}-2,52\%$; $\text{MgO}-0,24\%$; т.8,9,10,13 – кристаллы кубической формы – NaNbO_3)

На рис. 1. представлена концентрационная зависимость равновесного содержания Nb при растворимости пирохлора и колумбита в NaOH растворах различной концентрации для $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар. Растворимость пирохлора и колумбита имеет инконгруэнтный характер. Для пирохлора равновесное содержание ниобия в растворе с ростом концентрации NaOH уменьшается: в $0,01\text{m NaOH}$ концентрация $m(\text{Nb})$ имеет максимальное значение и составляет $(6,60 \cdot 10^{-4})$ моль/кг H_2O , а в 2m NaOH – $m(\text{Nb})$ имеет минимальную концентрацию $(4,37 \cdot 10^{-7})$ моль/кг H_2O . Для колумбита $m\text{Nb}$ с ростом концентрации NaOH остается практически одинаковой и составляет: для $0,01\text{m NaOH}$ – $7,21 \cdot 10^{-7}$, для 1m NaOH – $1,51 \cdot 10^{-6}$ моль/кг H_2O . На рис. 2. представлена диаграмма зависимости равновесного содержания ниобия в щелочном растворе, содержащем 1m NaOH и $m\text{NaF}$, где концентрация NaF составляла $0,01$; $0,05$; $0,08$ и $0,1$ моль/кг H_2O .

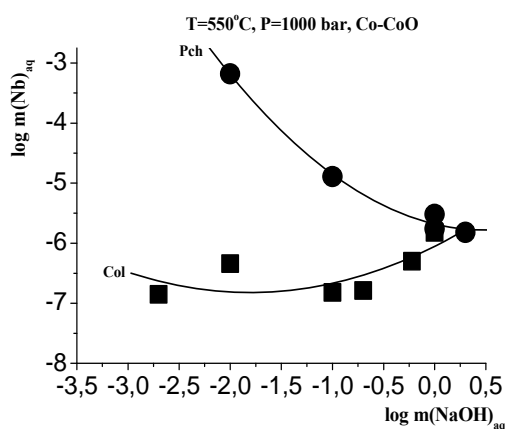


Рис.1. Концентрационная зависимость равновесного содержания ниобия при растворимости пирохлора и колумбита в NaOH растворах для $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар, буфер Co-CoO

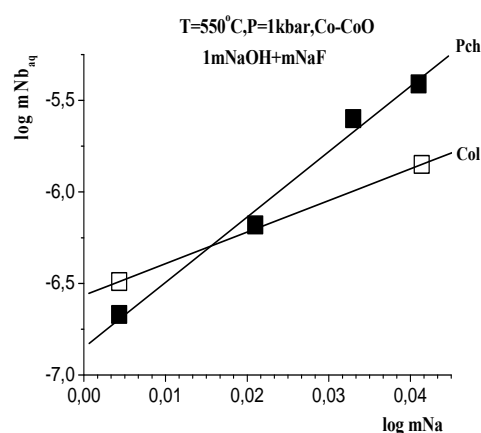


Рис.2. Зависимость изменения равновесной концентрации ниобия от содержания NaF в растворе для пирохлора и колумбита

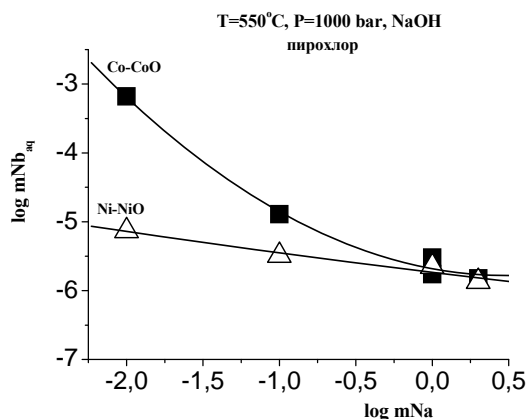


Рис.3. Концентрационная зависимость равновесного содержания ниобия при растворимости пирохлора в NaOH растворах для различных окислительно-восстановительных условий. T = 550°C, P = 1000 бар (буферы Co-CoO и Ni-NiO)

Как видно из рис. 2, при добавлении к щелочным растворам малых содержаний NaF (до 0.1m), равновесное содержание ниобия линейно возрастает как для пирохлора, так и для колумбита. Только влияние F-иона для пирохлора выражено более сильно. На рис. 3. представлена концентрационная зависимость равновесного содержания ниобия при растворимости. F-иона в виде малых концентраций NaF оказывает положительное влияние на растворимость обоих минералов, причем для пирохлора это выражено более заметно. Более восстановительная обстановка также благоприятна для растворимости этих минералов.

Грант РФФИ № 08-05-00835; Научная школа НШ-3763.2008.05

Литература

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

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/hydroterm-15.pdf

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-19.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

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