

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ Ta₂O₅ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ T=550°C, P=1000 БАР И НИЗКОЙ ФУГИТИВНОСТИ КИСЛОРОДА (БУФЕР Со-СоО)

Котова Н.П., Зарайский Г.П. (ИЭМ РАН)

kotova@iem.ac.ru; факс: 8 (496-52) 4-44-25; тел.: 8 (496-52) 2-58-61

Ключевые слова: *оксид тантала, гидротермальная растворимость, щелочные растворы, "апограниты", гидротермальный массоперенос*

С целью количественной оценки возможной роли постмагматических процессов в генезисе редкометальных месторождений тантала и ниобия нами проводятся систематические экспериментальные исследования по растворимости минералов Ta и Nb в гидротермальных условиях, так как имеющиеся в литературе экспериментальные данные явно недостаточны для решения этого вопроса. Ранее нами было проведено исследование растворимости оксида тантала во фторидных и хлоридных растворах, что актуально для месторождений тантала, связанных с известково-щелочными, в том числе литий-фтористыми гранитами ("апогранитами") [1, 2]. Данная работа посвящена исследованию растворимости Ta в щелочных растворах, характерных для месторождений тантала, генетически связанных с щелочными гранитами, щелочными сиенитами и карбонатитами. В качестве исходного материала в опытах использовался оксид тантала-химический реагент Ta₂O₅, являющийся аналогом редко встречающегося в природе минерала тантита. Выбор простого оксида Ta связан с тем, что его растворимость ограничивает верхний предел концентрации этого элемента в гидротермальных растворах, поскольку стабильные в природных условиях минеральные фазы тантало-ниобатов более сложного состава (колумбит, пирохлор и другие) имеют меньшую растворимость, чем окислы.

Изучена концентрационная зависимость растворимости оксида тантала (Ta₂O₅) при T=550°C, P=1000 бар в растворах Na₂CO₃, NaOH с концентрацией (0,01; 0,1; 0,5, 1,0 и 2,0 моль/кг H₂O) и в растворах NaF+NaOH, NaF+Na₂CO₃ с концентрацией (0,01; 0,1; 0,5, 1,0 моль/кг H₂O) в присутствии кислородного буфера Со-СоО. Продолжительность опытов составляла 21 сутки, что как было показано ранее [1], достаточно для установления равновесия. Опыты проводились на гидротермальных установках высокого давления в заваренных платиновых пробирках с применением ампульной методики, позволяющей использовать твердо-фазовые кислородные буферы, изолированные от реагентов. Эта же методика использовалась при изучении растворимости Ta₂O₅ во фторидных и хлоридных растворах. Твердые продукты опытов отделялись от растворов методом центрифугирования. Анализ растворов на тантал и элементы примесей проводился наиболее прецизионными и современными методами индукционно связанной плазмы ICP/MS и ICP/AES. Для контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения оксида тантала и для определения химического состава новообразованных фаз (в случае их появления) исходные материалы и твердые продукты опытов изучались с помощью рентгенофазового и микронзондового методов анализа (Cam Scan MV2300(VE GA TS5130MM).

В ходе экспериментов обнаружено, что во всех изученных щелочных и карбонатных растворах как при низких концентрациях (менее 10⁻² моль/кг H₂O), так и при высоких (выше 1,0 моль/кг H₂O) растворимость оксида тантала очень мала и находится в пределах n·10⁻⁷-n·10⁻⁵ моль/кг H₂O. В логарифмическом масштабе равновесная концентрация тантала имеет обратную линейную зависимость от концентрации NaOH и Na₂CO₃. Участие в экспериментах фтора, вводимого в виде NaF (эквиволяльные растворы NaF+NaOH, NaF+Na₂CO₃), положительно влияет на растворимость оксида тантала. Аналогичный эффект наблюдался в кислых и нейтральных растворах. Однако растворимость тантала увеличивается лишь на 1 порядок, оставаясь достаточно низкой. В логарифмической шкале она имеет максимум (10⁻⁴ моль/кг H₂O) в 0,1м растворах NaF+NaOH и NaF+Na₂CO₃. С повышением концентрации фторидов концентрация тантала уменьшается, достигая минимума (n·10⁻⁷ моль/кг H₂O) в 1м растворах NaF+NaOH и NaF+Na₂CO₃ (рис. 1). При добавлении 0,01м, 0,1м, 0,5м растворов NaF к 1м раствору NaOH концентрация Ta₂O₅ увеличивается. Причем, в отличие от эквиволяльных растворов NaF+NaOH, наблюдается четко выраженная положительная концентрационная зависимость растворимости Ta₂O₅ от концентрации NaF. Концентрация тантала увеличивается от 10⁻⁷

моль/кг H_2O в растворе 0,01m NaF+1m NaOH до 10^{-6} моль/кг H_2O в растворе 0,5m NaF+1m NaOH (рис. 2). Во всех изученных щелочных и карбонатных растворах оксид тантала растворяется инконгруэнтно, то есть с изменением состава. В качестве твердых фаз образуются прекрасно ограненные кристаллы натротантита $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, имеющие типичную для пироксена гексаоктаэдрическую форму, и кристаллы натрий-танталового оксида NaTaO_3 , относящегося к псевдокубической сингонии (рис. 3, 4).

Исследования показали, что при таких низких концентрациях тантала (10^{-6} - 10^{-7} моль/кг H_2O), близких к пределу обнаружения, трудно судить о возможности гидротермального транспорта тантала в щелочных и карбонатных растворах.

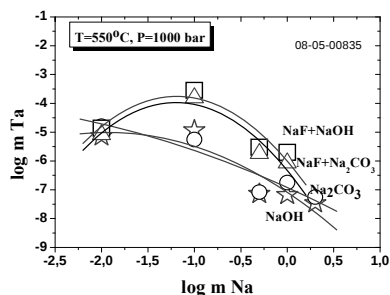


Рис.1. Концентрационная зависимость растворимости Ta_2O_5 при $T=550^\circ\text{C}$, $P=1000$ бар в растворах NaOH, Na_2CO_3 , NaF+NaOH, NaF+ Na_2CO_3 (буфер Co-CoO)

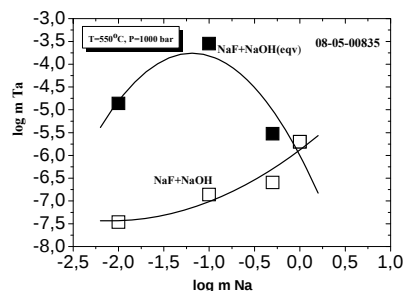


Рис.2. Концентрационная зависимость растворимости Ta_2O_5 при $T=550^\circ\text{C}$, $P=1000$ бар в растворах NaF+NaOH (буфер Co-CoO) (заштрихованные квадраты-эквиволяльные растворы)

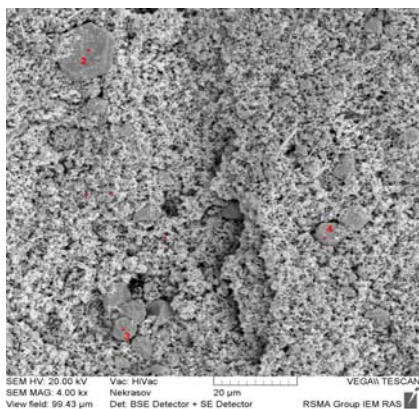


Рис.3. Кристаллы натротантита $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, образующиеся в 0,01 m NaOH при $T=550^\circ\text{C}$ $P=1000$ бар (буфер Co-CoO)

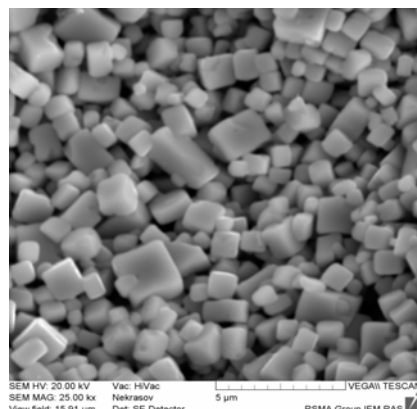


Рис.4. Кристаллы натрий-танталового оксида NaTaO_3 , образующиеся в 0,5 m NaOH при $T=550^\circ\text{C}$, $P=1000$ бар (буфер Co-CoO)

Грант РФФИ 08-05-00835-а и Научная школа грант НШ-3763.2008.05

Литература

1. Котова Н.П., Зарайский Г.П. // Электр. науч.-информ. журн. "Вестник Отделения наук о Земле РАН", № 1'(25) 2007, М.: ИФЗ РАН, 2007.

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/hydroterm-28.pdf

2. Kotova N.P., Zarsky G.P. // Electron. Scien. - Inform. J. "Vestn. Otd. nauk Zemle RAN", No 1(26)'2008, Moscow, IPE RAS, 2008.

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/hydroterm-18e.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-21.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