

Сравнение данных по растворимости колумбита, пирохлора и оксидов Ta и Nb в щелочных водных растворах при T=550°C, P=1000 бар (буфер Co-CoO)

В. С. Коржинская, Н. П. Котова

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

vkor@iem.ac.ru, факс: 8 (496 52)44425, тел.: 8 (496) 5225861

kotova@iem.ac.ru, факс: 8 (496 52)44425, тел.: 8 (496) 5225861

Ключевые слова: эксперимент, пирохлор, колумбит, оксиды тантала и ниобия, растворимость, натриевые щелочные растворы

Ссылка: Коржинская, В. С., Н. П. Котова (2011), Сравнение данных по растворимости колумбита, пирохлора и оксидов Ta и Nb в щелочных водных растворах при T=550°C, P=1000 бар (буфер Co-CoO), *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6043, doi:10.2205/2011NZ000173.

Имеющиеся в литературе данные по поведению тантала и ниобия в щелочных водных растворах недостаточны для понимания роли гидротермально-метасоматических процессов в генезисе тантало-ниобиевых месторождений. Поэтому нами проводятся систематические экспериментальные исследования растворимости стабильных в природных условиях минеральных фаз тантало-ниобатов сложного состава (колумбит, пирохлор и др.), а также простых оксидов Ta и Nb [Korzhinskaya and Zaraisky, 2009; Котова и Зарайский, 2009].

Изучена концентрационная зависимость растворимости природных минералов колумбита, пирохлора и оксидов Ta₂O₅ и Nb₂O₅ в растворах Na₂CO₃ и NaOH в широком диапазоне концентраций 0.01-2m при T = 550°C, P = 1000 бар и низкой фугитивности кислорода (буфер Co-CoO). Проведенные эксперименты позволяют сравнить растворимость природных минералов с оксидами Nb и Ta и тем самым расширить область исследований поведения этих металлов в щелочных растворах, что актуально для месторождений Ta и Nb, генетически связанных со щелочными гранитами.

Полученные данные показали, что во всем изученном диапазоне концентраций Na₂CO₃ и NaOH колумбит, пирохлор и оксиды Ta и Nb растворяются инконгруэнтно с образованием новых фаз. При растворении колумбита в Na₂CO₃ растворах в качестве новой фазы образуется ниобат натрия (структурный тип перовскита – ABO₃, где A – это Na; B - Nb, есть немного Ta, Mn и Fe). При растворении пирохлора в натриевых карбонатных растворах на исходном кристалле образуются осажденные из раствора новые кристаллики кубической формы размером до 30 мкм, представляющие собой осажденные из раствора пирохлоры, но практически чисто натриевые следующего состава: Na₂O-18%; CaO-3,12%; Nb₂O₅-71,17%; TiO₂-1,17%; SrO-2,87%; FeO-0,60%; MgO-0,85%, а также другие фазы - CaNb₂O₆, CaF₂, NaF.

В растворах NaOH колумбит растворяется с образованием микролита, а присутствие примесей фосфора, кальция и кремния в природном колумбите благоприятствует образованию тефроита (Mn₂SiO₄) с примесью кальция, и частично апатита – Ca₅(PO₄)₃(OH). Пирохлор растворяется в NaOH растворах с образованием ниобата натрия NaNbO₃, игольчатых кристаллов сложного состава (Na₂O-1,58%; CaO-43,97%; SrO-1,39%; Nb₂O₅-21,08%; Ta₂O₅-3,15%; SiO₂-25,82%; F-2,52%; MgO-0,24%) и кристаллов CaMgSiO₄. Во всех исследуемых щелочных и карбонатных растворах оксиды тантала и ниобия растворяются с образованием новых фаз: Na₂Ta₄O₁₁, Na₂Nb₄O₁₁, NaTaO₃ и NaNbO₃.

Результаты опытов представлены на рис. 1-4. В ходе экспериментов установлено, что растворимость оксида ниобия практически не изменяется с ростом концентрации Na₂CO₃ и находится в пределах 10⁻⁶ -10⁻⁵m (рис.1). Для колумбита и пирохлора концентрационная зависимость растворимости имеет минимум в 0.1m Na₂CO₃ и составляет n*10^{-7.5}m для колумбита и n*10^{-6.5}m для пирохлора. При увеличении концентрации Na₂CO₃ содержание Nb растет и достигает величины 10⁻⁵m для колумбита и 10⁻⁴m для пирохлора, что на порядок выше растворимости колумбита. Сравнение данных по растворимости пирохлора, колумбита и оксида ниобия показало, что в области низких концентраций Na₂CO₃ (0.01и 0.1m) содержание ниобия в растворе максимально для оксида ниобия, а в области высоких концентраций Na₂CO₃ (1 и 2m) оно максимально для пирохлора.

Данные, приведенные на рис.2 показывают, что в растворах Na_2CO_3 наблюдается отрицательная концентрационная зависимость растворимости Ta_2O_5 . Содержание Ta в растворе находится в пределах $n \cdot 10^{-5} \text{m}$ для 0.1m Na_2CO_3 и $n \cdot 10^{-7} \text{m}$ для 1m Na_2CO_3 . Для колумбита и пирохлора концентрационная зависимость растворимости имеет минимум в 0.1m Na_2CO_3 и составляет $n \cdot 10^{-7.5} \text{m}$ для колумбита и $n \cdot 10^{-6.5} \text{m}$ для пирохлора. Концентрация тантала в растворе Na_2CO_3 также на порядок выше для пирохлора, чем колумбита. Содержание тантала в карбонатном растворе максимально для оксида тантала вплоть до 1m Na_2CO_3 . В области высоких концентраций Na_2CO_3 содержание тантала остается одинаковым для всех трех минералов.

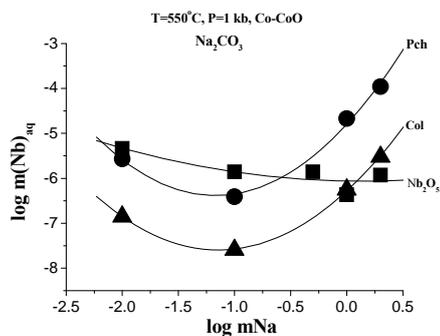


Рис.1 Концентрационная зависимость содержания ниобия при растворимости пирохлора, колумбита и Nb_2O_5 в растворах Na_2CO_3 при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар (буфер Co-CoO)

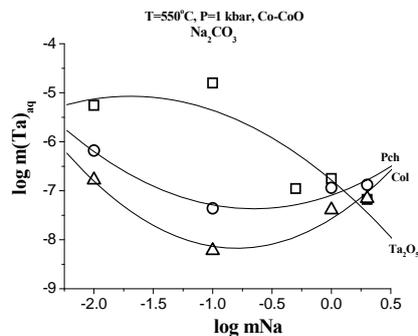


Рис.2 Концентрационная зависимость содержания тантала при растворимости пирохлора, колумбита и Ta_2O_5 в растворах Na_2CO_3 при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар (буфер Co-CoO)

Данные, представленные на рис. 3 показывают, что растворимость оксида ниобия в области низких концентраций NaOH (до 0.1m) составляет $n \cdot 10^{-4} \text{m}$. При более высоких концентрациях NaOH содержание Nb в растворе для Nb_2O_5 резко падает до величины порядка 10^{-7}m . Для пирохлора содержание ниобия в растворе с ростом концентрации NaOH уменьшается: в 0.01m растворе концентрация Nb имеет максимальное значение и составляет $6.6 \cdot 10^{-4} \text{m}$, а в 2m растворе NaOH – $4.37 \cdot 10^{-7} \text{m}$. Для колумбита содержание ниобия в растворе с ростом концентрации NaOH остается практически одинаковым и составляет для 0.01m NaOH – $7.21 \cdot 10^{-7} \text{m}$, а для 1m NaOH – $1.51 \cdot 10^{-6} \text{m}$.

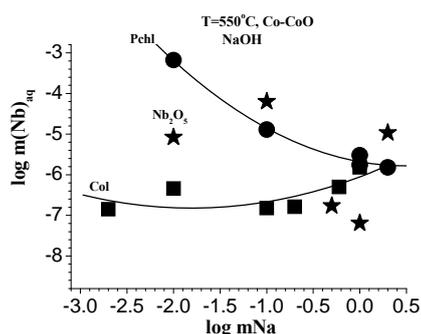


Рис.3 Концентрационная зависимость содержания ниобия при растворимости пирохлора, колумбита и Nb_2O_5 в растворах NaOH при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар (буфер Co-CoO)

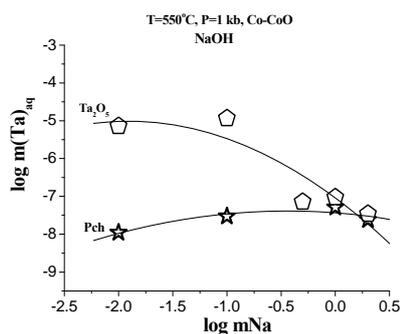


Рис.4 Концентрационная зависимость содержания тантала при растворимости пирохлора и Ta_2O_5 в растворах NaOH при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар (буфер Co-CoO)

В ходе экспериментов обнаружено (рис. 4), что концентрационная зависимость содержания тантала для Ta_2O_5 аналогична концентрационной зависимости в растворах Na_2CO_3 . Содержание тантала находится в пределах $n \cdot 10^{-5} \text{m}$ для 0.01m NaOH и $n \cdot 10^{-8} \text{m}$ – для 2m

КОРЖИНСКАЯ И КОТОВА: ЩЕЛОЧНЫЕ ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

раствора NaOH. Содержание Ta в растворах NaOH при растворимости пирохлора очень мало, практически не зависит от концентрации NaOH и находится на уровне величины $n \cdot 10^{-8} \text{m}$, а для колумбита оно ниже предела обнаружения ($\leq 10^{-8} \text{m}$).

Из полученных экспериментальных данных по растворимости природных минералов колумбита, пирохлора и оксидов ниобия и тантала в щелочных водных растворах при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар можно сделать вывод о том, что пирохлор растворяется намного лучше, чем колумбит как в карбонатных, так и в щелочных натриевых растворах. Растворимость ниобия во всем изученном диапазоне концентраций выше (примерно на полтора порядка) по сравнению с растворимостью тантала. Таким образом, полученные данные позволяют считать, что ниобий более способен к образованию комплексов в щелочных растворах, в то время как комплексообразование тантала в основном подавлено. Это имеет принципиальное значение для понимания генезиса редкометальных месторождений ниобия и тантала, связанных со щелочными гранитами, сиенитами и карбонатитами, для которых ведущим рудным минералом является пирохлор.

Гранты РФФИ – 08-05-00835, 10-05-00292

Литература

Korzhinskaya V. S., G. P. Zaraisky (2009) Experimental study of concentration dependence of pyrochlore and columbite solubility in NaOH solutions at $T = 550^\circ\text{C}$ $P = 1000$ bar // Vestn. Otd. Nauk Zemle RAN, № 1(27)'2009, Moscow, IPE RAS.

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-15.pdf.

http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-15e.pdf

Котова Н. П., Г. П. Зарайский (2009). Экспериментальное исследование концентрационной зависимости растворимости Ta_2O_5 в щелочных растворах при $T=550^\circ\text{C}$, $P=1000$ бар и низкой фугитивности кислорода (буфер Co-CoO) // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(27)'2009. ISSN 1819-6586
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-18.pdf.

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-18e.pdf