

**Экспериментальное исследование концентрационной зависимости растворимости Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в щелочных и карбонатных растворах при T=550°C, P=500 бар и низкой фугитивности кислорода (буфер Co-CoO)**

Н. П. Котова

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка  
kotova@iem.ac.ru, факс: 8 (49652)44425, тел.: 8 (49652)25861

*Ключевые слова: оксид тантала, оксид ниобия, гидротермальная растворимость, щелочные и карбонатные растворы, давление флюида.*

**Ссылка:** Н. П. Котова (2011), Экспериментальное исследование концентрационной зависимости растворимости Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в щелочных и карбонатных растворах при T=550°C, P=500 бар и низкой фугитивности кислорода (буфер Co-CoO), *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6055, doi:10.2205/2011NZ000185.

Данная работа является продолжением многолетних работ по построению количественной модели образования месторождений Ta, Nb, Li, связанных с гранитами. Актуальность проблемы состоит в необходимости привлечения экспериментальных методов для получения отсутствующих в настоящее время количественных оценок возможности гидротермального транспорта и отложения тантала и ниобия при физико-химических условиях, характерных для образования главных типов эндогенных месторождений этих металлов, связанных со щелочными породами. Ранее нами было проведено изучение концентрационной и температурной зависимости растворимости оксидов тантала и ниобия в щелочных натриевых растворах: гидроксидных, карбонатных и фторидных, в широком диапазоне температур, состава и концентрации растворов при P= 1000 бар [Котова и Зарайский, 2009; Зарайский и др. 2009]. Натриевая специфика растворов выбрана в соответствии с отчетливо выраженной связью Ta- Nb оруденения на месторождениях в апогранитах, щелочных гранитах, щелочных метасоматитах, нефелиновых сиенитах и карбонатитах с натриевым метасоматозом – альбитизацией, рибектизацией, эгиринизацией. Чтобы охватить практически весь спектр условий образования тантало-ниобиевых месторождений продолжены эксперименты по определению растворимости Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в щелочных водных растворах при P= 500 бар.

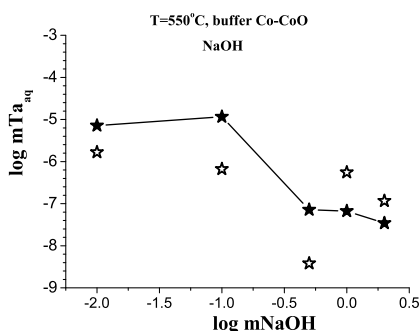
Изучена концентрационная зависимость растворимости оксида тантала (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) - аналога природного минерала тантита и оксида ниобия (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) – аналога природного минерала ниобоксидата при T=550°C, P=500 бар в растворах Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, с концентрациями (0,01; 0,1; 0,5, 1,0 и 2,0 моль/кг H<sub>2</sub>O) в присутствии кислородного буфера Co-CoO. Продолжительность опытов составляла 18 суток. Эксперименты выполнены на гидротермальных установках высокого давления в заваренных платиновых ампулах по двойной ампульной методике, позволяющей использовать твердо-фазовые кислородные буферы, изолированные от реагентов. Эта же методика использовалась при изучении растворимости Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> во фторидных и хлоридных растворах. Твердые продукты опытов отделялись от растворов методом центрифугирования.

Для контроля конгруэнтного или инконгруэнтного растворения и для определения химического состава новообразованных фаз (в случае их появления) твердые продукты опытов изучались с помощью рентгенофазового и микронзондового методов анализа (Cam Scan MV2300(VE GA TS5130MM).

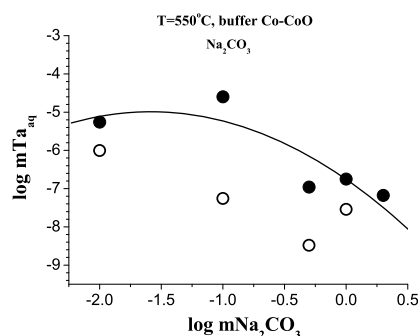
Анализ закалочных растворов на определение концентрации Ta, Nb и элементов примесей проводился наиболее прецизионными и современными методами индукционно связанной плазмы ICP/MS и ICP/AES.

Результаты экспериментов представлены на рис.1, 2, 3 и 4. Обнаружено, что при всех изученных концентрациях при P=1000 бар в растворах Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaOH оксид тантала имеет отрицательную концентрационную зависимость растворимости. Установлено, что при P= 500 бар в растворах NaOH концентрационная зависимость растворимости оксида тантала носит более сложный характер. При изменении концентрации NaOH от 0.01 до 0.5m понижение давления флюида с 1000 до 500 бар приводит к уменьшению растворимости Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на 1 порядок (Рис. 1). При более высоких концентрациях NaOH с понижением давления флюида с 1000 до

500 бар содержание тантала в растворе наоборот увеличивается примерно на один порядок. В растворах Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> понижение давления с 1000 до 500 бар приводит к уменьшению растворимости Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> примерно на 1 порядок (Рис. 2).



**Рис. 1** Влияние концентрации NaOH и давления флюида на растворимость Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при T=550°C (звездочки -при P=0.5 кбар, заштрихованные кружки -при 1 кбар)



**Рис. 2** Влияние концентрации Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и давления флюида на растворимость Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при T=550°C (кружки -при P=0.5 кбар заштрихованные звездочки -при 1 кбар)

Принципиально важным для понимания генезиса месторождений тантала является экспериментально установленный факт очень слабой растворимости Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в щелочных и карбонатных растворах. Исследования показали, что в растворах Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaOH во всем диапазоне изученных условий концентрация тантала очень низкая и находится в пределах 10<sup>-7</sup> - 10<sup>-5</sup> м. При таких низких концентрациях, близких к пределу обнаружения, трудно судить о возможности гидротермального транспорта тантала в щелочных и карбонатных растворах. Во всех исследуемых щелочных и карбонатных растворах оксид тантала растворяется инконгруэнтно, то есть с изменением состава. В качестве твердых фаз в 0,01 и 0.1м растворах NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> образуются прекрасно ограниченные кристаллы натротантита Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, имеющие типичную для пироклора гексооктаэдрическую форму. При более высоких концентрациях щелочных и карбонатных растворов образуются кристаллы натрий-танталового оксида NaTaO<sub>3</sub>, относящегося к псевдокубической сингонии.

Исследования показали, что в щелочных растворах четкой закономерности влияния концентрации NaOH и давления флюида на растворимость оксида ниобия не наблюдалось. Полученные кривые обладают экстремумами и сложны для интерпретации (Рис. 3). Но независимо от этого, можно уверенно заключить, что в целом во всех изученных щелочных растворах как при низких концентрациях (0,1м NaOH), так и при высоких (1м NaOH) растворимость оксида ниобия очень мала и находится в пределах 10<sup>-7</sup> - 10<sup>-4</sup> м.

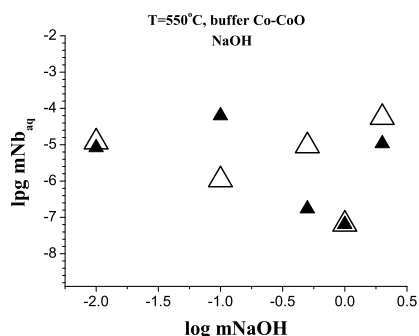
В растворах Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> растворимость Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> также очень мала и практически не изменяется с увеличением концентрации Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, оставаясь на уровне 10<sup>-6</sup> м. Однако в отличие от щелочных растворов, в карбонатных растворах оксид ниобия имеет четко выраженную концентрационную зависимость растворимости, в логарифмическом масштабе близкую к линейной (Рис. 4). Влияние давления флюида наблюдается только в области низких концентраций Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,01; 0,1 м), где понижение давления флюида с 1000 до 500 бар приводит к понижению растворимости Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> примерно на 1 порядок. При более высоких концентрациях Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> растворимость оксида ниобия не изменяется при уменьшении давления флюида.

Аналогично Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, оксид ниобия растворяется инконгруэнтно. В качестве твердых фаз в растворах 0.01 и 0.1м NaOH и 0.01 и 0.1мNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при всех изученных условиях образуются кристаллы натрониобата Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, который является аналогом натротантита, а во всех остальных случаях и в щелочных и карбонатных растворах образуются кристаллы натрий-ниобиевого оксида NaNbO<sub>3</sub>.

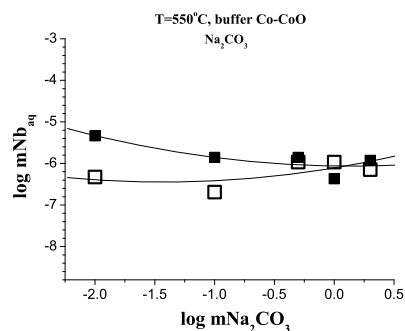
Проведенные исследования позволяют сделать общий вывод о том, что во всех изученных щелочных и карбонатных растворах натриевой специфики во всем исследуемом интервале температур, давлений, состава и концентрации растворов растворимость оксидов тантала и ниобия низкая и находится в пределах 10<sup>-7</sup> - 10<sup>-5</sup> м для Ta и 10<sup>-7</sup> - 10<sup>-4</sup> м для Nb. При таких

## КОТОВА: РАСТВОРИМОСТЬ Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> И Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

низких концентрациях трудно говорить о сколько-нибудь заметной роли комплексообразования тантала и ниобия в натриевых щелочных и карбонатных растворах в природных условиях.



**Рис. 3** Влияние концентрации NaOH и давления флюида на растворимость Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при T=550°C (треугольники – при P=0.5 кбар, заштрихованные квадраты – при 1 кбар)



**Рис. 4** Влияние концентрации Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и давления флюида на растворимость Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при T=550°C (квадраты – при P=0.5 кбар заштрихованные треугольники -при 1 кбар)

Грант РФФИ 08-05-00835-а.

### Литература

Kotova\_N.P., G.P. Zaraisky “Experimental study of concentration dependence of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solubility in the alkaline solutions at T=550°C, P=1000 bar and low oxygen fugacity (Co-CoO buffer) // Electron. Scien. - Inform. J. "Vestn. Otd. nauk Zemle RAN", No 1(27)'2009 ISSN 1819-6586

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-1\\_2009/hydroterm-21e.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-21e.pdf)

Zaraisky . G., V. Korzhinskaya, N. Kotova “Experimental study of Ta and Nb oxides, pyrochlore, and columbite solubility in the sodium alkaline aqueous solutions at temperature 550°C and pressure 1000 bar” - IX International conference “New ideas in earth sciences”, M, 2009, (274 S-XXXI), P. 274