

УДК 550.89

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КОЛУМБИТА И ПИРОХЛОРА, ОКСИДОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДАХ ПРИ 300–550°C, 50 И 100 МПа

© 2024 г. Н. П. Котова^{1,*}, В. С. Коржинская¹,
член-корреспондент РАН Ю. Б. Шаповалов¹

Поступило 07.09.2023 г.

После доработки 19.10.2023 г.

Принято к публикации 24.10.2023 г.

Экспериментально изучены концентрационная и температурная зависимости растворимости природных пироклора и колумбита, оксидов тантала и ниобия в щелочных водных растворах NaOH и ($m\text{NaF} + m\text{NaOH}$) при 300–550°C, 100 и 50 МПа и низкой фугитивности кислорода (буферы Co–CoO и Ni–NiO). Исходную концентрацию NaOH варьировали в пределах от 0.01 до 2 *m*, а концентрацию NaF в пределах от 0.01 до 1 *m*. Установлено, что содержание Nb в щелочных растворах во всем изученном диапазоне концентраций выше содержаний Ta примерно на полтора порядка. При этом растворимость пироклора в щелочных натриевых растворах заметно выше растворимости колумбита, что позволяет считать, что Nb обладает большей способностью к образованию комплексов в щелочных растворах, в то время как комплексобразование Ta в основном подавлено. Растворимость пироклора и колумбита с ростом температуры уменьшается. Наличие F-иона в виде малых концентраций NaF оказывает положительное влияние на растворимость минералов и оксидов Ta и Nb в области высоких температур (500–550°C). Установлено, что в растворах NaOH отложению Nb благоприятствует обстановка с понижением фугитивности кислорода (буфер Co–CoO). Исследование влияния давления при 50 и 100 МПа на растворимость пироклора, колумбита и оксидов Ta и Nb в натриевых щелочных растворах показало, что растворимость пироклора с ростом давления увеличивается. Растворимость колумбита при этом мало изменяется. Таким образом, уменьшение давления благоприятствует отложению Nb в виде тантало-ниобатов при растворении пироклора. Для колумбита такая зависимость отсутствует.

Ключевые слова: эксперимент, колумбит, пироклор, оксиды тантала и ниобия, растворимость, щелочные растворы, окислительно-восстановительные буферы, давление, щелочно-фторидный флюид

DOI: 10.31857/S2686739724020102

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность научной проблемы генезиса редкометалльных месторождений тантала и ниобия состоит в необходимости привлечения экспериментальных методов для получения количественных оценок возможности гидротермального транспорта и отложения тантала и ниобия при физико-химических условиях, характерных для образования главных типов эндогенных месторождений этих металлов: связанных

с “апогранитами”, пегматитами, щелочными метасоматитами, щелочными сиенитами и карбонатитами. Основными носителями Ta и Nb в руд этих металлов как магматического, так и метасоматического генезиса, являются колумбит ($(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$) и пироклор $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$. Причем колумбит более характерен для близонейтральных и слабощелочных условий минералообразования, а пироклор — для сильнощелочных условий, в особенности для карбонатитов.

Из более 150 гипогенных минералов тантала и ниобия почти все из них являются сложными окислами. Экспериментальных исследований по растворимости как природных

¹Институт экспериментальной минералогии
Российской Академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: kotova@iem.ac.ru

тантало-ниобатов (танталит-колумбит, микролит-пироклор и др.), так и химических соединений тантала и ниобия (оксиды, гидрооксиды и др.) относительно немного. Известно, что соединения Ta и Nb, по сравнению с другими металлами, очень слабо растворимы в воде и водных растворах. Отмечается, что тантало-ниобаты растворяются только в таких нереальных для природных гидротермальных процессов жидких средах, как высококонцентрированные HF и KOH, которые и используют в промышленности для извлечения Ta и Nb из руд гидрометаллургическим способом [1]. В западной геологической литературе большинством исследователей традиционно считается, что тантал и ниобий практически не мобильны при метаморфических и гидротермально-метасоматических процессах, а их эндогенные месторождения (пегматитовые, “апогранитовые”, связанные с расслоенными ультращелочными интрузиями, карбонатитовые и др.) имеют магматическое происхождение, при котором промышленная минерализация образуется в результате прямой кристаллизации минералов Ta и Nb из алюмосиликатных или карбонатных расплавов.

Однако данные, полученные при изучении различных типов месторождений редких элементов, среди многочисленных геологических и геохимических факторов, определяющих образование промышленных концентраций таких редких элементов, как тантал, ниобий, цирконий и др., позволяют особо выделить роль метасоматических процессов. Достаточно указать на тот факт, что на земном шаре практически нет сколько-нибудь значительных постмагматических месторождений указанных редких элементов, формирование которых не было бы тесно связано с развитием тех или иных метасоматических процессов. То есть можно предположить, что концентрирование редких металлов до промышленного уровня, по-видимому, происходит уже гидротермально-метасоматическим путем [2].

В целом можно заключить, что имеющиеся в литературе данные о возможности транспорта тантала и ниобия водными растворами фрагментарны и недостаточны. Решение этого вопроса потребовало постановки и проведения специальных экспериментальных исследований в условиях температур, давлений, фугитивности кислорода и составов растворов, соответствующих физико-химическим параметрам постмагматических процессов.

В области экспериментального исследования растворимости природных тантало-ниобатов и оксидов тантала и ниобия во фторидных,

хлоридных, смешанных фторидно-хлоридных и карбонатных водных растворах за последние годы авторским коллективом были получены новые результаты [2, 3, 4, 5, 8–11], позволившие впервые 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 редкометалльных месторождений тантала и ниобия, связанных с известково-щелочными, в том числе литий-фтористыми гранитами (апогранитами), о чем свидетельствуют высокие концентрации Ta и Nb в 1 *m* HF-растворах, достигающие 10^{-3} – 10^{-2} *m*.

Вместе с тем участие кислых фторидных растворов в образовании танталониобиевых месторождений, связанных со щелочными гранитами нигерийского типа (плато Джос, Зашихинское, Улуг-Танзек), щелочными метасоматитами зон глубинных разломов (Катугин, Тайкеу, и др.), щелочными сиенитами и карбонатитами (Ильмено-Вишневогорская группа месторождений ниобия на Южном Урале), маловероятно. Вполне очевидно, что эти растворы должны быть щелочными. Однако на основе данных наших экспериментов было установлено, что в щелочных карбонатных и бикарбонатных растворах натрия с концентрацией до 1–2 *m* растворимость танталита-колумбита ничтожна и находится на уровне 10^{-7} – 10^{-5} *m* (по концентрации Ta и Nb) [11]. В то же время, по крайней мере, для месторождений щелочных метасоматитов, достоверно установлен факт массопереноса и отложения минералов Ta и Nb гидротермальными растворами с образованием значительных рудных концентраций. Несомненно, что растворы в этих случаях были щелочными, поскольку с ними связано образование щелочных альбититов, рибекитовых и эгириновых метасоматитов. Кроме того, можно предположить, что по аналогии с кислыми и нейтральными растворами в щелочных гидротермальных растворах массоперенос Ta и Nb мог осуществляться в присутствии в них фтора [9, 11]. Участие фтора в процессах минералообразования на месторождениях Ta и Nb щелочного типа доказывает присутствие в рудах этих месторождений флюорита, криолита, виллиамита, а также вхождение фтора в слюды, амфиболы, пироклоры, апатиты и другие минералы. Поэтому проведение экспериментальных исследований по растворимости тантало-ниобатов в щелочных и смешанных фторидно-щелочных водных растворах приобретает первостепенное значение. Следует отметить, что для ранних карбонатитов

связь танталониобиевой минерализации с F-содержащими растворами маловероятна, так как в этом случае кальцитовые карбонатиты должны были бы заместиться флюоритсодержащими породами, чего в действительности не наблюдается. В карбонатитовых месторождениях участие фтора в растворах устанавливается на стадии более поздних доломитовых и анкеритовых карбонатитов, для которых флюорит является типоморфным минералом, а роль гидротермальных растворов в их образовании несомненна.

Таким образом, чтобы охватить практически весь спектр условий образования танталониобиевых месторождений, нашей задачей явилось расширение области исследований растворимости минералов Ta и Nb в щелочных растворах и, соответственно, вовлечение в сферу объектов приложения экспериментальных результатов редкометалльных месторождений, генетически связанных с щелочными гранитами, щелочными метасоматитами, нефелиновыми сиенитами и карбонатитами. В частности, среди наиболее доступных из таких объектов можно выделить Тайкеускую группу танталовых месторождений на Полярном Урале, локализованных в щелочных натриевых метасоматитах [7], и Ильмено-Вишневогорскую группу месторождений ниобия на Южном Урале, генетически связанных с одноименным нефелин-сиенит-карбонатитовым комплексом. На основании изучения пород сделан вывод, что редкометалльные породы Полярного Урала, как и апограниты Восточного Забайкалья, образовались из обогащенного щелочами (K–Na) и летучими (F) компонентами флюида. Однако во всем остальном редкометалльные породы Восточного Забайкалья и Полярного Урала значительно различаются по ряду специфических особенностей.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворимость рудных минералов в гидротермальном флюиде является важной характеристикой геохимического поведения элементов: условий их мобилизации, переноса и отложения. Именно растворимость минерала в первую очередь определяет верхний предел насыщения рудных элементов в природных процессах и позволяет оценить формы их переноса в заданных условиях. Поэтому основным методом экспериментальных исследований был выбран метод растворимости минералов при T – P – X – $f(\text{O}_2)$ -условиях, отвечающих гидротермально-метасоматическим процессам минерало- и рудообразования. Для изучения растворимости

пирохлора $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ и колумбита $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ использовали природные монокристаллы пирохлора из кор выветривания карбонатитового месторождения Татарка (состав по данным анализа на электронном микрозонде CamScan MV2300 (“VEGA” TS5130MM): Na_2O – 7,61%; CaO – 14,28%; Nb_2O_5 – 71,61%; F – 5,18%; TiO_2 – 0,83%; $\text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 1\%$ вес.) и колумбита – из месторождения Улуг Танзек (Восточные Саяны), имеющего следующий состав: MnO – 10,5%; FeO – 10,4%; Nb_2O_5 – 76,5%; Ta_2O_5 – 3,0%; TiO_2 – 0,3% вес.). В экспериментах брали вырезанные из них фрагменты величиной около 2–3 мм и весом 0.02–0.1 грамм, которые предварительно обрабатывали 0.1 М раствором HF, промывали водой и сушили.

Использование в экспериментах колумбита и пирохлора имеет свои преимущества, заключающиеся в возможности прямого приложения экспериментальных данных к оценке условий природного рудообразования в связи с идентичностью в обоих случаях главных минералов-носителей тантала и ниобия. Недостатком выбора колумбита и пирохлора для изучения поведения Ta и Nb в гидротермальных растворах является относительная сложность их составов, что затрудняет термодинамическое описание экспериментальных результатов. Поэтому для повышения информативности экспериментов параллельно с растворимостью природных минералов при тех же условиях была исследована растворимость оксидов Ta и Nb (чистые химические реактивы, предварительно очищенные гидротермальной перекристаллизацией в 0.1 М растворе HF при 550°C, 100 МПа). Щелочные и фторидно-щелочные растворы готовили из соответствующих реактивов NaOH и NaF марки “ос. ч” на основе бидистиллированной воды.

Окислительно-восстановительные условия в опытах задавали буферной парой Co–CoO. Выбор буфера Co–CoO с низкой фугитивностью кислорода $f(\text{O}_2)$ для проведения экспериментальных исследований связан с тем, что ранее нами было обнаружено сильное отрицательное влияние повышения фугитивности кислорода на растворимость колумбита-танталита в растворах HF, HCl и Na_2CO_3 [9, 11]. Для выяснения влияния окислительно-восстановительных условий на растворимость природного пирохлора в щелочных растворах NaOH с концентрацией 0.01–2 м была проведена серия экспериментов при 300–550°C, 100 МПа в присутствии кислотных буферов Co–CoO и Ni–NiO.

Установлено, что в области низких концентраций растворов NaOH (0.01–0.1 *m*) равновесное содержание ниобия в присутствии буфера Co–CoO на 1–2 порядка выше, чем в присутствии буфера Ni–NiO. С ростом исходной концентрации NaOH до 1 *m* и выше равновесное содержание ниобия в присутствии обоих буферов становится практически одинаковым. Все дальнейшие экспериментальные исследования растворимости минералов выполнены в восстановительных условиях в присутствии буфера Co–CoO.

Опыты длительностью 15–30 суток проводили в запаянных электродуговой сваркой платиновых пробирках размером 8 × 0.2 × 50 мм. Твердая навеска составляла 50 мг. Объем растворов, вводимых в пробирку, рассчитывали в соответствии с $T-P-X-f(O_2)$ -параметрами опытов. Для контроля возможной потери веса во время экспериментов пробирки взвешивали до и после опытов на электронных весах “The Ohaus ANALYTICAL Plus Series balances” с точностью ±0.01 мг. Снаряженные пробирки помещали в реакторы экзоклавиной гидротермальной установки высокого давления (УВД-2000). Цилиндрический негерметичный контейнер с буферной смесью помещался в реактор под Pt-пробирками. После опытов реакторы в течение 3–5 минут охлаждались водно-воздушной капельной смесью до комнатной температуры. Продукты опытов переносили в полипропиленовые пробирки и отделяли раствор от твердых фаз центрифугированием при 6000 об/мин. 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. Для контроля

конгруэнтного или инконгруэнтного растворения минералов тантала и ниобия и для определения химического состава новообразованных фаз (в случае их появления) высушенные при 100°C твердые продукты опытов исследовались методом порошковой рентгеновской дифракции XRD и на электронных сканирующих микроскопах “VEGA-TESCAN” и Cam Scan MV2300.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используя современные методы исследования, впервые были получены данные по растворимости оксидов ниобия (β -Nb₂O₅) и тантала (β -Ta₂O₅), а также природных минералов – пирохлора (Ca, Na)₂(Nb, Ta)₂O₆(O, OH, F) и колумбита (Mn, Fe)₂(Nb, Ta)₂O₆ в водных растворах NaOH и (*m*NaOH + *m*NaF) при 300–550°C, давлении 50 и 100 МПа и фугитивности кислорода, соответствующей буферам Co–CoO и Ni–NiO.

На рис. 1 а, б представлены результаты экспериментов по изучению концентрационных зависимостей равновесных содержаний Nb и Ta при растворении пирохлора, колумбита и оксидов ниобия и тантала в растворах NaOH в диапазоне концентраций от 0.01 до 2 *m* при $T = 550^\circ\text{C}$ и $P = 100$ МПа в присутствии кислородного буфера Co–CoO. Анализ полученных данных показал, что при растворении пирохлора (рис. 1 а) равновесное содержание ниобия в растворе с ростом концентрации NaOH уменьшается с $n \cdot 10^{-4}$ *m* в 0.01 *m* NaOH до $n \cdot 10^{-7}$ *m* в 2 *m* NaOH. При растворении колумбита равновесное содержание Nb в растворе с ростом концентрации NaOH остается практически неизменным и составляет $n \cdot 10^{-6}$ *m* в 0.01 *m* и 1 *m*

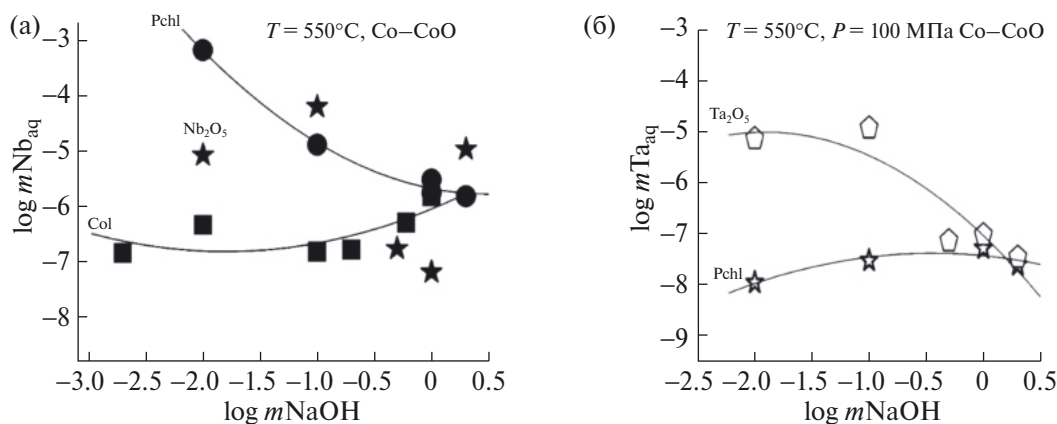


Рис. 1. Концентрационные зависимости равновесного содержания: а) ниобия при растворении пирохлора (Pchl), колумбита (Col) и Nb₂O₅ в NaOH растворах; б) тантала при растворении пирохлора (Pchl) и Ta₂O₅ в NaOH растворах ($T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа, буфер Co–CoO).

NaOH-растворах. При растворении оксида ниобия максимальные концентрации ниобия ($n \cdot 10^{-4} m$) наблюдаются в $0.1m$ NaOH-растворе. С ростом концентрации NaOH равновесное содержание Nb уменьшается и в $1m$ NaOH составляет всего $n \cdot 10^{-7.5} m$, а потом вновь возрастает. В логарифмическом масштабе зависимость растворимости оксида ниобия от концентрации щелочи имеет вид ломаной линии, что, вероятно, связано со скачкообразной сменой образующихся комплексных соединений.

Данные, представленные на рис. 1 б, показывают, что при растворении оксида тантала в щелочных растворах максимальное равновесное содержание тантала ($n \cdot 10^{-5} m$) наблюдается в $0.01m$ NaOH-растворе, а минимальное ($n \cdot 10^{-8} m$) в $2m$ раствора NaOH. В логарифмическом масштабе равновесная концентрация тантала имеет обратную линейную зависимость от концентрации NaOH. При растворении пирохлора в растворах NaOH равновесное содержание Ta очень мало, практически не зависит от концентрации NaOH и находится на уровне величины $n \cdot 10^{-8} m$.

Участие в экспериментах фтора, вводимого в раствор щелочи в виде NaF, положительно влияет на растворимость пирохлора и колумбита. На рис. 2 а приведены результаты экспериментов по изучению концентрационных зависимостей равновесного содержания ниобия при растворении пирохлора и колумбита в гидротермальных флюидах сложного состава ($1mNaOH + mNaF$), где концентрация NaF меняется от 0.01 до $0.1m$.

Анализ полученных данных показал, что при добавлении к щелочным растворам NaOH малых концентраций NaF (до $0.1m$) равновесное

содержание ниобия линейно возрастает как для пирохлора, так и для колумбита. Однако положительное влияние F-иона на растворимость пирохлора выражено более сильно, чем для колумбита.

Кривые, полученные при изучении концентрационной зависимости растворимости оксида ниобия в щелочных растворах, обладают экстремумами и сложны для интерпретации (рис. 2 б). Введение NaF в раствор щелочи с концентрациями 0.1 ; 0.5 ; $1m$ NaOH в эквимольном соотношении существенно увеличивает растворимость оксида ниобия: на 2 порядка для $0.1 m$ NaOH; на 4 порядка для $0.5m$ NaOH; на 1 порядок для $1m$ NaOH. В то же время при введении NaF в раствор NaOH низкой концентрации ($0.01m$) равновесная концентрация ниобия практически не изменяется, оставаясь на уровне ($n \cdot 10^{-5} m$).

В ходе экспериментов по растворимости оксида тантала в смешанных ($1mNaOH + mNaF$) растворах (рис. 3) установлено, что при добавлении $0.01m$, $0.1m$, $0.5m$ и $1m$ растворов NaF к $1m$ NaOH-раствору равновесное содержание тантала увеличивается. Аналогичный эффект наблюдался в кислых и нейтральных растворах [4]. Обнаружено, что при $550^\circ C$ и 100 МПа во фторидно-щелочных растворах ($1mNaOH + mNaF$) оксид тантала имеет четко выраженную положительную зависимость растворимости от концентрации F-иона. Однако с ростом концентрации NaF равновесное содержание Ta в растворах ($1mNaOH + mNaF$) увеличивается лишь на один порядок: от $n \cdot 10^{-7} m$ в растворе ($1m NaOH + 0.01m NaF$) до $n \cdot 10^{-6} m$ в растворе ($1m NaOH + 1m NaF$), оставаясь на низком уровне.

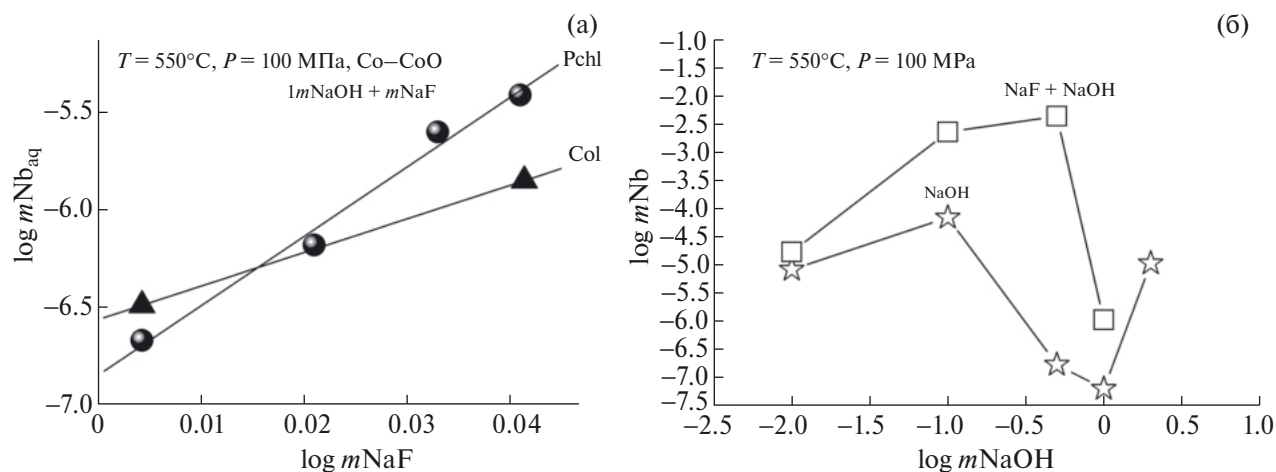


Рис. 2. Концентрационные зависимости равновесного содержания ниобия при растворении: а) пирохлора (Pchl) и колумбита (Col) в ($1mNaOH + mNaF$) растворах; б) Nb_2O_5 в NaOH растворах и ($mNaOH + mNaF$) растворах с эквимольными содержаниями NaOH и NaF ($T = 550^\circ C$, $P = 100$ МПа (буфер Co—CoO)).

При введении NaF в раствор щелочи с концентрациями 0.01; 0.1; 0.5; 1*m* NaOH в эквимольном соотношении (рис. 3) равновесное содержание тантала увеличивается на порядок в растворе (0.1*m* NaOH + 0.1*m* NaF), на 2 порядка в растворе (0.5*m* NaF + 0.5*m* NaOH) и на порядок в растворе (1*m* NaOH + 1*m* NaF). Введение 0.01*m* NaF в раствор 0.01*m* NaOH не влияет на изменение концентрации тантала. Равновесное содержание тантала остается на уровне $n \cdot 10^{-5} m$. В логарифмической шкале растворимость оксида тантала в смешанных эквимольных растворах имеет максимум ($n \cdot 10^{-4} m$) в растворе (0.1*m* NaF + 0.1*m* NaOH).

Экспериментальные данные по изучению температурных зависимостей равновесных содержаний *ниобия и тантала* при растворении Nb₂O₅, Ta₂O₅, пироклора и колумбита в щелочных водных растворах NaOH с концентрацией 0.1; 1*m* и в гидротермальных флюидах сложного состава (1*m*NaOH+0.1*m*NaF), (1*m*NaOH+0.5*m*NaF) в интервале температур 300–550°C, *P* = 100 МПа (буфер Co–CoO) представлены на рис. 4 а, б и 5 а, б.

Установлено, что при растворении пироклора в 0.1*m* NaOH растворе (рис. 4 а) наблюдается четко выраженная отрицательная зависимость растворимости пироклора от температуры, близкая к линейной, то есть при повышении температуры равновесное содержание ниобия линейно уменьшается с $n \cdot 10^{-5} m$ при 300°C до $n \cdot 10^{-6.5} m$ при 550°C, что связано с образованием мало растворимых ниобиевых фаз. При растворении пироклора в 1*m* NaOH-растворе с ростом температуры равновесное содержание ниобия (mNb) практически не изменяется, оставаясь

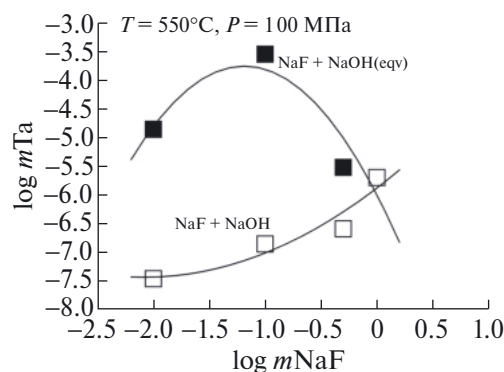


Рис. 3. Концентрационная зависимость растворимости Ta₂O₅ в растворах (*m*NaOH + *m*NaF): незаштрихованные квадраты – в (1*m*NaOH + *m*NaF)-растворах; заштрихованные квадраты – в (*m*NaOH + *m*NaF)-растворах с эквимольными содержаниями NaOH и NaF (*T* = 550°C, *P* = 100 МПа, буфер Co–CoO).

на уровне $n \cdot 10^{-5.5} - 10^{-5.8} m$. Введение в раствор NaOH небольших концентраций фторида натрия (0.1*m* NaF) в области низких температур (300–400°C) практически не влияет на растворимость пироклора, а в области высоких температур (500–550°C) увеличивает растворимость минерала на 0.5–1.5 порядка.

При растворении колумбита в NaOH и гидротермальных флюидах сложного состава (1*m*NaOH + *m*NaF) никаких четко выраженных закономерностей изменения равновесного содержания ниобия с температурой не обнаружено.

Исследования показали, что температурная зависимость растворимости Nb₂O₅

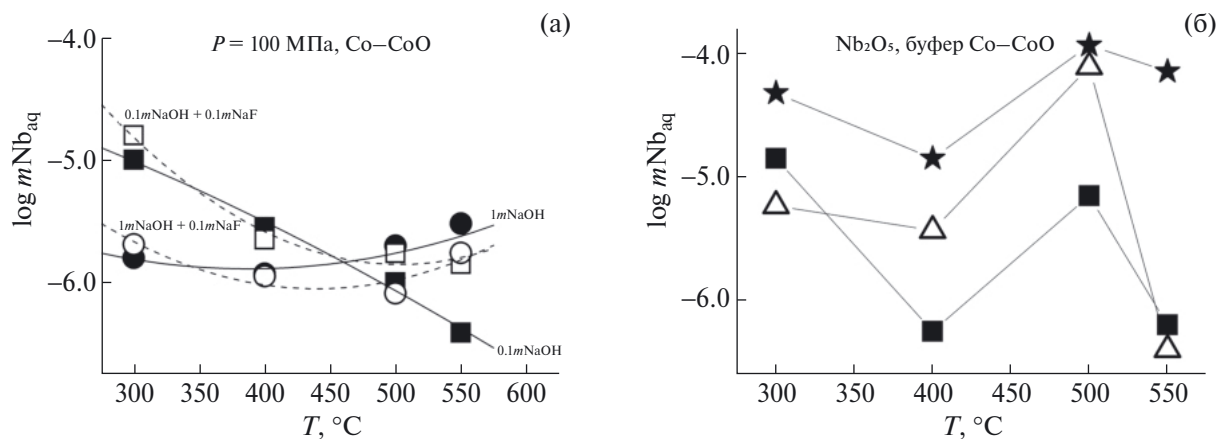


Рис. 4. Температурные зависимости равновесных содержаний ниобия в NaOH и (*m*NaOH + *m*NaF)-растворах при давлении 100 МПа: а) для пироклора: заштрихованные фигуры – растворы 0.1*m* и 1*m* NaOH; незаштрихованные фигуры – (*m*NaOH + 0.1*m* NaF); б) для Nb₂O₅: звездочки – 0.1*m* NaOH; квадраты – 1*m* NaOH; треугольники – (1*m* NaOH + 0.5*m* NaF)-раствор.

в растворах $0.1m$ и $1m$ NaOH, а также в смешанных ($1m$ NaOH + $0.5m$ NaF)-растворах носит однотипный экстремальный характер (рис. 4 б). При 300°C и 100 МПа равновесное содержание ниобия составляет $n \cdot 10^{-4.8} m$ в $1m$ NaOH, $n \cdot 10^{-4.2} m$ в $0.1m$ NaOH и $n \cdot 10^{-5.2}$ в смешанных ($1m$ NaOH + $0.5m$ NaF)-растворах. При 400°C и 100 МПа равновесное содержание ниобия минимально и составляет $n \cdot 10^{-6.2} m$ в $1m$ NaOH, $n \cdot 10^{-4.6} m$ в $0.1m$ NaOH и $n \cdot 10^{-5.4} m$ в смешанных ($1m$ NaOH + $0.5m$ NaF)-растворах. При 500°C и 100 МПа равновесное содержание ниобия возрастает примерно на порядок и составляет $n \cdot 10^{-5} m$ в $1m$ NaOH, $n \cdot 10^{-4} m$ в $0.1m$ NaOH и $n \cdot 10^{-3.8} m$ в смешанных ($1m$ NaOH + $0.5m$ NaF)-растворах. При повышении температуры до 550°C равновесное содержание ниобия вновь уменьшается, что указывает на неоднозначное влияние температуры на растворимость оксида ниобия в щелочных растворах.

В ходе экспериментов установлено, что в щелочных растворах в области температур 300 – 550°C как при низких ($0.1m$), так и при высоких концентрациях ($1m$) NaOH растворимость оксида тантала очень мала и находится в пределах $n \cdot 10^{-7}$ – $10^{-5} m$. При повышении температуры от 300 до 550°C содержание тантала в растворах NaOH слабо растет, достигая величины $10^{-5} m$, что менее чем на 1 порядок превышает концентрацию тантала при 300°C (рис. 5 а). Участие в экспериментах фтора, вводимого в виде небольших концентраций NaF ($0.1m$ и $0.5m$) в растворы $1m$ NaOH, не оказывает заметного влияния на изменение растворимости Ta_2O_5 . Однако характер зависимости растворимости Ta_2O_5 от температуры изменяется. В логарифмическом масштабе для оксида тантала наблюдается обратная температурная зависимость растворимости. При 300°C , 100 МПа равновесное содержание тантала в ($1m$ NaOH + $0.5m$ NaF)-растворах составляет $n \cdot 10^{-5} m$, а при 550°C – $n \cdot 10^{-6.5} m$ (рис. 5 б).

Изучены концентрационная и температурная зависимости растворимости природных минералов: колумбита и пирохлора, оксидов тантала и ниобия в водных растворах NaOH и (m NaF + m NaOH) при 300 – 550°C , давлении 50 МПа и низкой фугитивности кислорода (буфер Co–CoO).

Установлено, что в растворах NaOH во всем изученном интервале температур и давлений растворимость пирохлора с ростом давления увеличивается (рис. 6 а). При растворении пирохлора в $0.1m$ NaOH-растворе равновесное содержание ниобия при $P = 100$ МПа почти на порядок выше, чем при $P = 50$ МПа. При 300°C и 100 МПа $m\text{Nb}$ составляет $n \cdot 10^{-6} m$, а при 50 МПа – $n \cdot 10^{-7} m$; при 400°C и 100 МПа – $n \cdot 10^{-6} m$, а при 50 МПа – $n \cdot 10^{-7} m$. При повышении температуры зависимость равновесного содержания ниобия от давления уменьшается. В более концентрированных растворах ($1m$ NaOH) зависимость растворимости пирохлора от давления носит обратный характер: при 300°C равновесное содержание ниобия практически одинаково для обоих давлений и составляет $n \cdot 10^{-6} m$. Но с ростом температуры от 400 до 550°C повышение давления флюида с 50 до 100 МПа приводит к повышению растворимости пирохлора примерно на порядок.

На рис. 6 б представлена концентрационная зависимость растворимости колумбита и пирохлора в растворах NaOH при $T = 550^\circ\text{C}$ и $P = 50$ МПа, 100 МПа. Влияние давления флюида наблюдается только в области низких концентраций NaOH (0.01 ; $0.1 m$), где понижение давления флюида с 100 до 50 МПа приводит к понижению растворимости колумбита. При более высоких концентрациях NaOH растворимость колумбита не изменяется при уменьшении давления флюида, то есть, по сравнению с пирохлором, при растворении колумбита

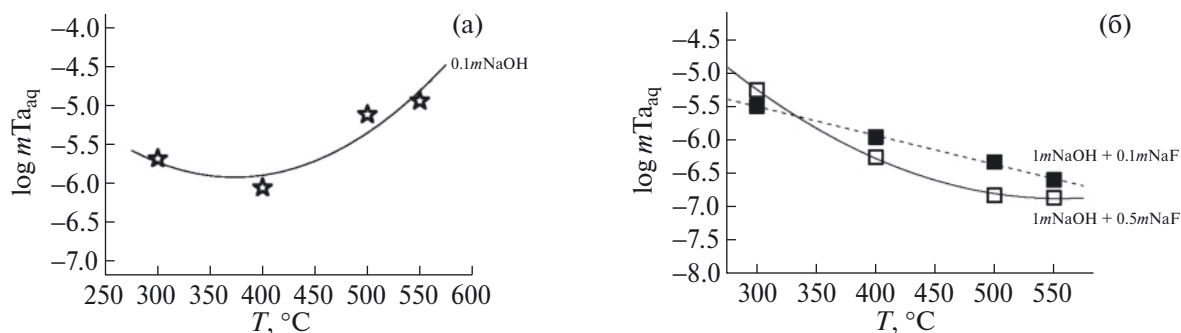


Рис. 5. Температурная зависимость растворимости Ta_2O_5 : а) в $0.1m$ NaOH; б) в растворах (m NaOH + m NaF) ($T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа (буфер Co–CoO)).

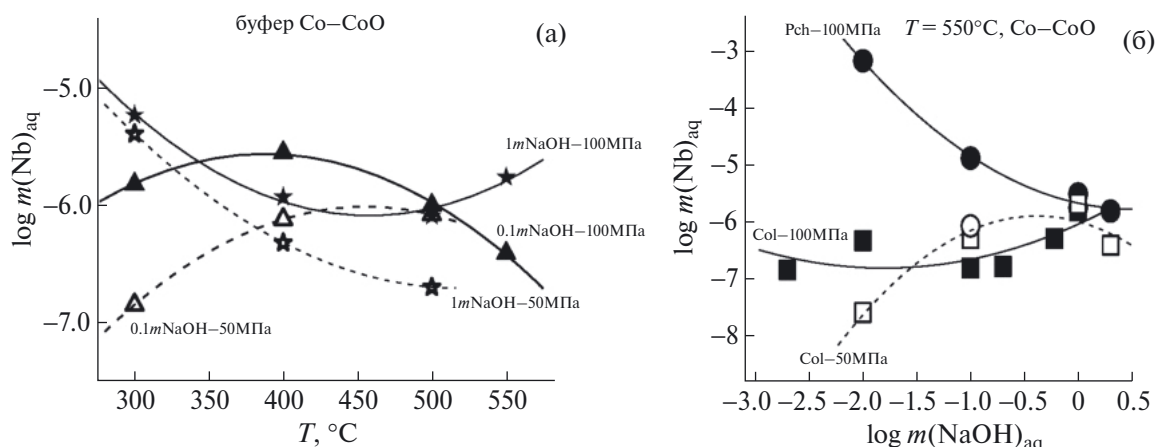


Рис. 6. а) Температурная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении пироксена в 1*m* и 0.1*m* NaOH при разных давлениях (заштрихованные фигуры при 100 МПа; незаштрихованные фигуры при 50 МПа); б) концентрационная зависимость равновесного содержания ниобия при растворении колумбита и пироксена в NaOH-растворах при разных давлениях (заштрихованные фигуры – 100 МПа; незаштрихованные фигуры – 50 МПа) ($T = 550^\circ\text{C}$, буфер Co–CoO).

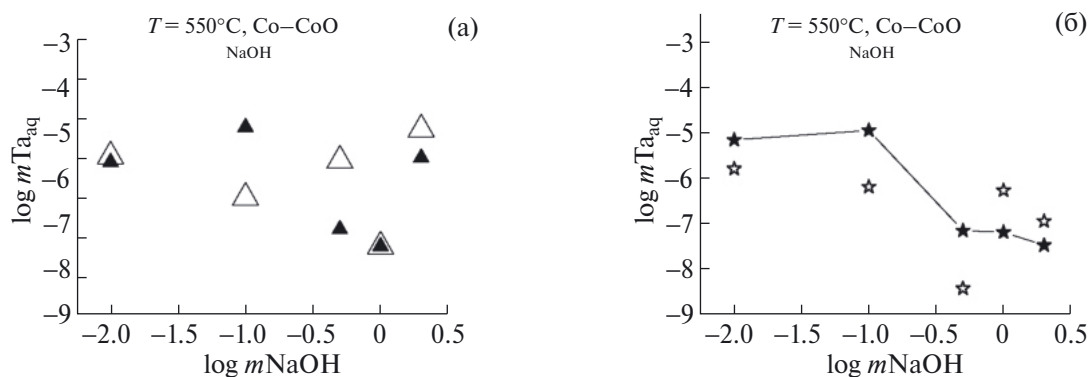


Рис. 7. Влияние концентрации NaOH и давления флюида на растворимость: а) Nb_2O_5 при разных давлениях (заштрихованные фигуры при 100 МПа; незаштрихованные фигуры при 50 МПа); б) Ta_2O_5 при разных давлениях (заштрихованные фигуры при 100 МПа; незаштрихованные фигуры при 50 МПа) ($T = 550^\circ\text{C}$, буфер Co–CoO).

в растворах NaOH изменение давления практически не влияет на растворимость минерала.

Экспериментальные исследования не обнаружили четко выраженных однозначных закономерностей влияния давления флюида на растворимость оксида ниобия в щелочных растворах разной концентрации (рис. 7 а). Но независимо от этого можно уверенно заключить, что в целом во всех изученных щелочных растворах как при низких концентрациях (0.1*m* NaOH), так и при высоких (1*m* NaOH) растворимость оксида ниобия низкая и составляет $n \cdot 10^{-7} - 10^{-4} m$.

Как уже отмечалось выше, в растворах NaOH разной концентрации при 550°C и 100 МПа в растворах NaOH оксид тантала имеет отрицательную концентрационную зависимость растворимости. Экспериментально установлено, что при давлении флюида 50 МПа

концентрационная зависимость растворимости оксида тантала в растворах NaOH носит более сложный характер. С ростом концентрации NaOH от 0.01 до 0.5*m* понижение давления флюида с 100 до 50 МПа приводит к уменьшению растворимости Ta_2O_5 на 1 порядок (рис. 7 б). При более высоких концентрациях NaOH с понижением давления флюида со 100 до 50 МПа содержание тантала в растворе наоборот увеличивается примерно на один порядок. Однако растворимость оксида тантала в щелочных растворах остается на очень низком уровне и находится в пределах $n \cdot 10^{-7} - 10^{-5} m$.

На основании полученных данных можно заключить, что при повышении давления растворимость пироксена увеличивается, в то время как влияние давления на растворимость

колумбита и окислов Ta и Nb играет второстепенную роль.

Проведенные эксперименты показали, что при всех выбранных параметрах опытов во всем изученном диапазоне концентраций NaOH природные минералы колумбит и пирохлор, а также оксид тантала растворяются инконгруэнтно, с образованием новых фаз. Согласно XRD- и SEM-анализам, при растворении колумбита наличие даже небольших примесей кальция и фосфора приводит к образованию минерала апатита — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, а присутствие примеси кремния — к образованию минерала тефрита — Mn_2SiO_4 . Наличие в колумбите тантала приводит к образованию минерала микролита. Основная же масса растворенного минерала замещается на ниобат натрия — NaNbO_3 . На фото (рис. 8 а) представлены кристаллы, образовавшиеся при растворении колумбита в 0.1*m* NaOH при $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа и восстановительном буфере Co—CoO. Темные кристаллы представляют собой ниобат натрия NaNbO_3 , а белая трещиноватая натечность — это микролит-пирохлор, имеющий в своем составе до 8.34% Na, 1.18% Ca, 1.29% Mn, 13.20% Nb, 54.51% Ta. Пирохлор растворяется в NaOH-растворах с образованием ниобата натрия NaNbO_3 , игольчатых кристаллов сложного состава ($\text{Na}_2\text{O} - 1,58\%$; $\text{CaO} - 43,97\%$; $\text{SrO} - 1,39\%$; $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 21,08\%$; $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 3,15\%$; $\text{SiO}_2 - 25,82\%$; $\text{F} - 2,52\%$; $\text{MgO} - 0,24\%$) и кристаллов CaMgSiO_4 (рис. 8 б).

При растворении оксида тантала в 0.01 и 0.1 *m* растворах NaOH в качестве твердых фаз образуются прекрасно огранные кристаллы натротантита $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, имеющие типичную для пирохлора гексаоктаэдрическую форму. При более высоких концентрациях щелочных растворов образуются кристаллы натрийтанталового оксида NaTaO_3 , относящегося к псевдокубической сингонии (рис. 9 а, б). Оксид ниобия в растворах 0.01 и 0.1 *m* NaOH растворяется конгруэнтно. При более высоких концентрациях щелочных растворов образуются кристаллы натрий-ниобиевого оксида NaNbO_3 .

Согласно полученным экспериментальным данным по растворимости природных минералов — пирохлора, колумбита — и оксидов ниобия и тантала во всех изученных щелочных растворах натриевой специфики и во всем исследуемом интервале температур, давлений, состава и концентрации растворов установлено, что растворимость ниобия выше (примерно на полтора порядка) по сравнению с растворимостью тантала и находится в интервале концентраций $n \cdot 10^{-7} - 10^{-4}$ *m* для Nb и $n \cdot 10^{-7} - 10^{-5.5}$ *m* для Ta. Это позволяет считать, что Nb в большей степени обладает способностью к образованию комплексов с Na и Ca в щелочных растворах, в то время как комплексобразование Ta в основном подавлено, что согласуется с избирательной приуроченностью месторождений Nb к щелочным изверженным породам и карбонатитам.

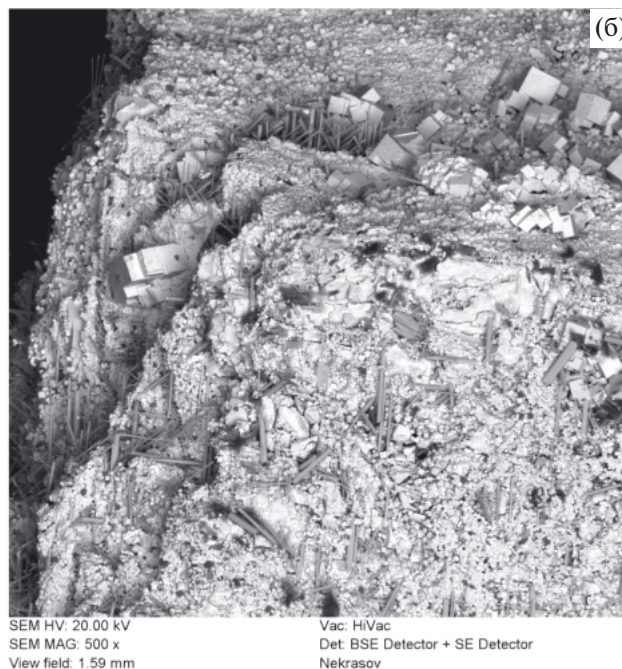
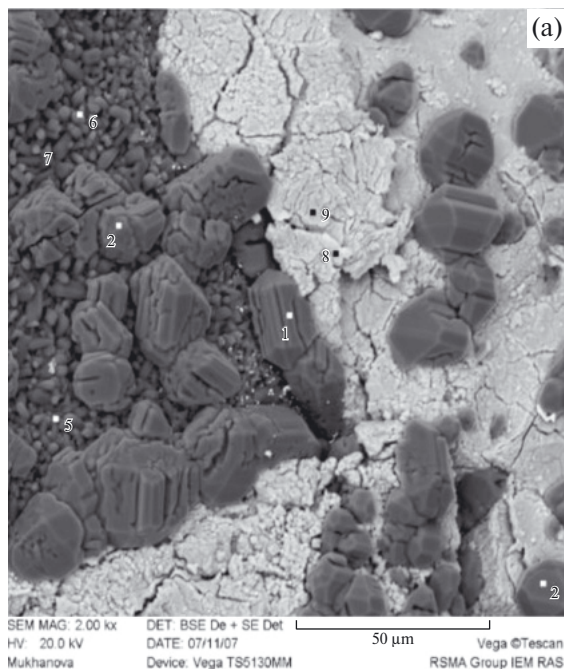


Рис. 8. Кристаллы, образовавшиеся при растворении: а) колумбита в 0.1*m* NaOH-растворе; б) пирохлора в 1*m* NaOH-растворе ($T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа, буфер Co—CoO).

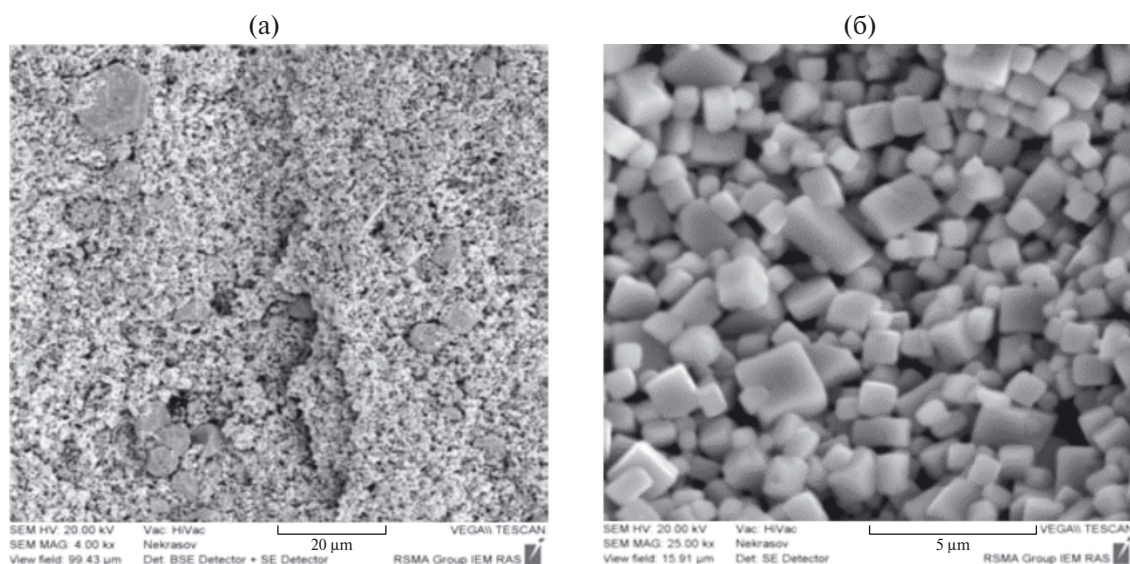


Рис. 9. а) Кристаллы натротантита $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, образовавшиеся при растворении Ta_2O_5 в растворе $0.01m$ NaOH ; б) кристаллы NaTaO_3 , образовавшиеся при растворении Ta_2O_5 в растворе $0.5m$ NaOH ($T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа, буфер Co-CoO).

Проведенные нами ранее исследования показали, что перенос Ta и Nb возможен только достаточно высококонцентрированными фторидными растворами, главным образом, растворами HF и KF . Хлоридные, карбонатные и щелочные гидротермальные растворы, вследствие очень низкой растворимости тантало-ниобатов, близкой к пределу обнаружения, по-видимому, не способны транспортировать эти металлы в количествах, необходимых для образования их промышленных концентраций [10]. Однако полученные нами экспериментальные результаты по растворимости тантало-ниобатов в щелочных флюидах смешанного состава ($m\text{NaOH} + m\text{NaF}$) имеют первостепенное значение и позволяют нам сделать уверенный вывод о том, что существенный массоперенос Ta и Nb щелочными гидротермальными флюидами может происходить только в присутствии фтора.

Это подтверждается и результатами термодинамического моделирования наших экспериментальных данных [6, 8], которое позволило описать растворимость оксидов Nb и Ta в широком диапазоне температур и давлений с использованием гидроксо- и гидроксофторидных комплексов. В этих работах было установлено, что важнейшим фактором, контролирующим концентрацию растворенных Nb и Ta, является присутствие F^- -иона: при низких концентрациях F^- -иона происходит образование нейтрального гидроксо-комплекса $\text{Me}(\text{OH})_5(\text{aq})$; увеличение содержания F^- -иона приводит к росту концентрации $\text{Me}(\text{OH})_4\text{F}_2(\text{aq})$ - и $\text{Me}(\text{OH})_3\text{F}_2(\text{aq})$ -фторидных комплексов. В кислых растворах доминирующим является смешанный нейтральный

комплекс $\text{Me}(\text{OH})_3\text{F}_2(\text{aq})$. В щелочных фторсодержащих флюидах растворимость Nb и Ta определяется оксофторидным анионом $\text{Me}(\text{OH})_5\text{F}^-$, при этом устойчивость $\text{Ta}(\text{OH})_5\text{F}^-$ значительно выше, чем устойчивость $\text{Nb}(\text{OH})_5\text{F}^-$. Для более детального моделирования природного рудообразования необходимо определить термодинамические свойства Nb и Ta-содержащих минералов (колумбит, пирохлор).

Данные ключевых экспериментов при соответствующих условиях опытов и составах экспериментальных растворов, позволяющих избежать образования вторичных фаз, послужат основой для разработки внутренне согласованной базы термодинамических свойств водных компонентов Nb и Ta, необходимой для предсказания поведения этих элементов в широком диапазоне составов, температур и давлений гидротермальных флюидов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме: FMUT-2022-0003 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: гранты: 08-05-00835-а; 14-05-00424-а; 15-05-03393-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Welham J.* Enhanced dissolution of tantalite/columbite following milling // *International Journal of Mineral Processing*. 2001. V. 61. N3. 145–150.
2. *Зарайский Г.П., Чевычелов В.Ю., Аксюк А.М., Коржинская В.С., Котова Н.П. Редькин А.Ф., Бороду-*

- лин Г.П. Экспериментальное обоснование физико-химической модели генезиса месторождений тантала, связанных с литий-фтористыми гранитами // Экспериментальные исследования эндогенных процессов: Памяти академика В.А. Жарикова. Черноголовка: РИО ИПХФ РАН, 2008. С. 86–109.
3. Коржинская В.С., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование растворимости манган-танталита и Ta_2O_5 в хлоридных растворах // ДАН. 2014. Т. 459. № 2. С. 194–197.
 4. Коржинская В.С., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование растворимости природного пирохлора и оксида ниобия в щелочных гидротермальных растворах // ДАН. 2017. Т. 475. № 2. С. 191–194.
 5. Котова Н.П., Коржинская В.С., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование растворимости природных танталита и пирохлора, оксидов тантала и ниобия в гидротермальных фторидно-хлоридных растворах // Доклады Российской Академии наук. Наука о Земле. 2022. Т. 505. № 1. С. 30–37. DOI: 10.31857/S2686739722070106
 6. Лукьянова Е.В., Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., Расс И.Т., Котова Н.П., Коржинская В.С. Ниобий в гидротермальных системах: термодинамическое описание гидроксо- и гидроксофторидных комплексов // Геология рудных месторождений. 2017. Т. 59. № 4. С. 308–318.
 7. Удоротина О.В., Зарайский Г.П. Проблема генезиса редкометалльных месторождений Полярного Урала (Тайкеуский рудный узел) // Петрология и минералогия севера Урала и Тимана. Сыктывкар. 2005. Вып. 3. С. 140–153.
 8. Akinfiev N., Korzhinskaya V., Kotova N., Redkin A., Zotov A. Niobium and tantalum in hydrothermal fluids: Thermodynamic description of hydroxide and hydroxofluoride complexes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2020. V. 280. P. 102–105 (IF-4.659).
 9. Zارايسкий G.P., Korzhinskaya V.S., Soboleva Yu.B. Experimental estimation of hydrothermal transport of Ta and Nb in connection with the problem of tantalum deposits genesis in “apogranites.” *Electr Sci Inform J “Herald of the Department of Earth Sciences RAS”* № 1(22) 2004. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1_2004/hydroterm-18e.pdf
 10. Zارايسкий G.P., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. The problem of hydrothermal transport of tantalum and niobium in “apogranites” on experimental data // Understanding the genesis of ore deposits: To meet the demand of the 11th century. 12th quadrennial IAGOD Symposium, Moscow, 21–24 August, 2006. CD-043.
 11. Zارايسкий G.P., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P. Experimental studies of Ta_2O_5 and columbite-tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa // *J. Mineral Petrol*. 2010. V. 99. № 3/4. P. 287–300.

EXPERIMENTAL STUDY OF SOLUBILITY OF COLUMBITE AND PYROCHLORE, TANTALUM AND NIOBIUM OXIDES IN ALKALINE HYDROTHERMAL FLUIDS AT 300–550°C, 50 AND 100 MPa

N. P. Kotova^{a, #}, V. S. Korzhinskaya^a, Corresponding Member of the RAS Yu. B. Shapovalov^a

^a*Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation*

[#]*E-mail: kotova@iem.ac.ru*

The concentration and temperature dependences of the solubility of natural pyrochlore and columbite, tantalum and niobium oxides in alkaline aqueous solutions of NaOH and (mNaF + mNaOH) at 300–550°C, 100 and 50 MPa and low oxygen fugacity (Co-CoO and Ni-NiO buffers) were experimentally studied. The initial concentration of NaOH varied from 0.01 to 2 m, and the concentration of NaF from 0.01 to 1 m. It has been established that the content of Nb in alkaline solutions in the entire studied range of concentrations is higher than the content of Ta by approximately one and a half orders of magnitude. At the same time, the solubility of pyrochlore in alkaline sodium solutions is noticeably higher than the solubility of columbite, which suggests that Nb is more capable of forming complexes in alkaline solutions, while Ta complexation is mainly suppressed. The solubility of pyrochlore and columbite decreases with increasing temperature. The presence of the F-ion in the form of NaF low concentrations has a positive effect on the solubility of minerals and oxides of Ta and Nb at high temperatures (500–550°C). It has been established that in NaOH solutions, the deposition of Nb is favored by a situation with a decrease in oxygen fugacity (Co-CoO buffer). The study of pressure effect at 50 and 100 MPa on the solubility of pyrochlore, columbite, and oxides of Ta and Nb in sodium alkaline solutions showed that the solubility of pyrochlore increases with increasing pressure. The solubility of columbite does not change much in this case. Thus, a decrease in pressure favors the deposition of Nb in the form of tantalum niobates upon dissolution of pyrochlore. For columbite, there is no such dependence.

Keywords: experiment, columbite, pyrochlore, tantalum and niobium oxides, solubility, alkaline solutions, redox buffers, pressure, alkaline-fluoride fluid