

ОСОБЕННОСТЬ ПОВЕДЕНИЯ ТАНТАЛА, НИОБИЯ И УРАНА В РАСТВОРАХ ФТОРИДА НАТРИЯ ПРИ 800°C

Редькин А.Ф., Котова Н.П.

redkin@iem.ac.ru, kotova@iem.ac.ru, Институт экспериментальной минералогии (ИЭМ)
РАН, Черноголовка, Россия

Тантал, ниобий и уран, содержащие рудные минералы, обладают низкой растворимостью в гидротермальных растворах, поэтому считается, что их образование связано с эволюцией фторсодержащих магматических расплавов. Вместе с тем в ряде работ (Zaraisky et al., 2010; Коржинская, Котова, 2012; Redkin et al., 2015) было показано, что фторидные растворы способны накапливать значительные концентрации этих редких металлов и участвовать в перекристаллизации редкометальных руд. Основными формами переноса этих рудных элементов являются фторидные комплексы. Особый интерес представляют растворы фторида натрия, поскольку натрий является доминирующим катионом большинства гидротермальных растворов магматогенного генезиса.

В природных условиях тантал ассоциирует с ниобием и редко с ураном. Мольное содержание урана в танталитах, микролитах, пирохлорах на порядок ниже, чем тантала и ниобия. Минералы тантала представляют редкость в уранинитовых рудах. Вместе с тем известны урановые руды, обогащенные ниобием. Для объяснения накопления тантала на редкометальных месторождениях, связанных с литий-фтористыми гранитами нами использованы данные по растворимости микролита (Редькин и др., 2016₁), пирохлора (Редькин и др., 2016₂) и уранинита (Редькин, 2016₃), полученные на основе проведенных экспериментальных и термодинамических исследований при контролируемых T - p - fO_2 параметрах. Экспериментальными исследованиями установлено, что чисто ниобиевый пирохлор лучше растворим, чем микролит, а уранинит больше растворим, чем пирохлор. Известно, что процесс образования редкометальных руд в литий-фтористых гранитах на месторождениях Орловское и Этыкинское в Восточном Забайкалье был достаточно длительным и протекал в несколько этапов. Общепринятыми являются генетические представления В.И. Коваленко (1977), состоящие в том, что редкометальные литий-фтористые граниты, вмещающие танталовые руды, образуются в результате максимально глубоко продвинутого кристаллизационного фракционирования обычной гранитной магмы в специфических условиях, обеспечивающих поэтапное накопление в остаточном гранитном расплаве F, Li, Ta, Nb и других редких металлов. Согласно представлениям Г.П. Зарайского (Зарайский и др., 2008), магматогенный водо-фторидный флюид не в состоянии выщелочить весь тантал у расплава, но такой флюид обладает высокой растворяющей способностью по отношению к минералам тантала и ниобия, что делает возможным последующую мобилизацию и перераспределение Ta и Nb. Очевидно, что раствора, равновесного с расплавом и отложенными в нем рудными минералами, не достаточно для процесса концентрирования танталовых руд. Огромная роль отводится водонасыщенным гранитным магмам, подстилающим эти рудные купола Li-F гранитов. Содержание воды в этих гранитных расплавах достигает 8 мас. %, т.е. в тонне расплава содержится 80 кг H₂O или его раствора. Если предположить, что только 1/10 часть этого раствора может участвовать в процессах гидротермального взаимодействия с высоко дифференцированными расплавами, и рудными минералами, то можно оценить объемы источника раствора, необходимого для выщелачивания урана и ниобия из руд.

В качестве начальных условий было принято, что в исходной рудной породе содержится по 100 г/т (=100 ppm) тантала, ниобия и урана в виде микролита, пирохлора и уранинита, а воздействующим раствором является 0.1 mNaF. Задача состояла в том, какие объемы раствора необходимы, чтобы из указанной смеси рудных минералов вымыть уранинит и пирохлор. Для решения этой задачи были использованы термодинамические свойства частиц Ta⁵⁺ (HTaO₃[°], NaTaO₃[°], TaO₂F[°], TaOONF₂[°]), Nb⁵⁺ (HNbO₃[°], NbO₂F[°]) и U⁴⁺ (U(OH)₄[°], UOONF[°]), рассчитанные из данных по растворимости микролита, пирохлора и уранинита в

растворах NaF при 800°C, давлении 200 МПа, Co-CoO буфере. Оценка термодинамических свойств частиц и их состав проводились с помощью программы OptimA (Shvarov, 2015). Методом последовательных реакторов были оценены зависимости содержания рудных элементов от соотношения линейных размеров (диаметр для круга, сторона для квадрата) магматогенного источника раствора к размеру рудовмещающего редкометального гранита.

В результате модельных расчетов показано, что обогащенные танталом руды, практически не содержащие урана, могут образоваться в случае, если магматогенный источник флюида имеет 3.6 кратный диаметр (или 46 кратный объем). Для извлечения ниобия из редкометальных руд, содержащих изначально по 100 ppm ниобия и тантала, требуются более значительные объемы магматогенных растворов. Таким образом, модельные расчеты показывают, что обогащение руд танталовым компонентом может происходить в результате длительного воздействия гидротермального раствора, перекристаллизации руд с выносом урана и ниобия в недосыщенный ими фторидный раствор.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-05-03393-а и программы ОНЗ РАН.

Литература

1. Зарайский Г.П., Чевычелов В.Ю., Аксюк А.М., Коржинская В.С., Котова Н.П., Редькин А.Ф., Бородулин Г.П. Экспериментальное обоснование физико-химической модели образования месторождений тантала, связанных с литий-фтористыми гранитами. Сборник трудов "Экспериментальные исследования эндогенных процессов". Черноголовка, 2008. С. 86-109.
2. Коваленко В.И. Петрология и геохимия редкометальных гранитоидов. Новосибирск: Наука СО, 1977, 207 с.
3. Коржинская В.С., Котова Н.П. Экспериментальное моделирование возможности гидротермального транспорта ниобия фторидными растворами // Вестник ОНЗ РАН, 2012. Т. 4. NZ9001.
4. Редькин А.Ф., Котова Н.П., чл.-корр. РАН Шаповалов Ю.Б. Жидкостная несмешимость в системе NaF-H₂O и растворимость микролита при 800°C. ДАН. 2016. Т. 469. № 2. С. 210-214.
5. Редькин А.Ф., Котова Н.П. Жидкостная несмешимость в системе NaF-H₂O и её влияние на растворимость микролита при 800°C, 200-230 МПа // Материалы 15-ой межд. Конференции Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. Москва: ГЕОХИ-ИФЗ-ИГЕМ РАН. 2014. С. 199-202.
6. Редькин А.Ф. Влияние жидкостной несмешимости в системе NaF-H₂O на растворимость уранинита и уранпирохлора при 800°C, 200 МПа. В Кн.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19-20 апреля 2016 г. М: ГЕОХИ РАН. 2016. С. 140-141.
7. Redkin A.F., Kotova N.P., Shapovalov Y.B. Liquid immiscibility in the system NaF-H₂O at 800 °C and 200-230 MPa and its effect on the microlite solubility // Journal of Solution Chemistry. 2015. V. 44 (10). P. 2008-2026.
8. Shvarov Yu.V. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. Applied Geochemistry. 2015. V. 55. P. 17-27.
9. Zarskiy G., Korzhinskaya V., Kotova N. Experimental studies of Ta₂O₅ and columbite-tantalite solubility in fluoride solutions from 300 to 550°C and 50 to 100 MPa. Mineral. Petrol. 2010. V. 99. P. 287-300.