## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНГРУЭНТНОГО И ИНКОНГРУЭНТНОГО РАСТВОРЕНИЯ ФЕРБЕРИТА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 500°С, 1 Кбар И БУФЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ АССОЦИАЦИИ *KFSP-MS-QTZ-NI-NIO*.

## А.Ф.Редькин

Институт экспериментальной минералогии РАН, пос. Черноголовка, Московская обл.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 99-05-64106) Вестник ОГГГГН РАН № 5 (15)'2000 т.1 UPL: http://www.sogis.ru/mission/apl/251/h. doggms/5/2000/hydrotorm2

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\_dgggms/5-2000/hydroterm28

Согласно [1, 2, 3, 4] растворимость ферберита зависит как от *m*KCl, так и от *m*HCl, поэтому экспериментальные исследования мы проводили в условиях буфера Kfsp-Ms-Qtz, который в системе должен был поддерживать постоянное отношение активностей *m*KCl/*m*HCl. Учитывая также, что Fe и W -элементы переменной валентности, мы использовали Ni-NiO буфер для задания постоянной величины  $fO_2$  в системе. Длительность опытов была 14-28 суток.

Опыты проводили в Pt ампулах в 5, 15, 25 и 40 мас. % KCl и 0.1-0.01 *m*HCl. В опытах использовали чистый синтетический ферберит, полученный гидротермальным путем из WO<sub>3</sub> и FeO. Отношение навеска (микроклин+мусковит+ +кварц+ферберит):раствор (KCl+(0.01-0.1)*m*HCl)= =1:8. О механизме растворения и о количестве растворенного вещества судили по результатам анализа закаленного раствора. Было установлено, что концентрации Fe и W после опытов различны (*m*KCl/*m*W/*m*Fe:

0.706/0.0058/0.011, 0.706/0.011/0.0022, 2.367/0.016/0.053, 2.367/0.020/0.033, 4.471/0.021/0.10, 4.471/0.042/0.076, 8.942/0.021/0.15, 8.942/0.055/0.090),

т.е. в опытах имело место инконгруэнтное растворение ферберита.

Для оценки растворимости ферберита и определения степени полимеризации растворенных форм вольфрама (для Fe(II)<sub>aq</sub> известны только мономерные частицы) в высококонцентрированных водно-солевых растворах нами использовано уравнение  $S_{\text{FeWO}_4} = \alpha + \sqrt{mW_T^{\alpha} \cdot m\text{Fe}_T}$  для об-

работки результатов параллельных опытов. Это уравнение связывает валовые моляльные концентрации растворенных компонентов  $mW_T$  и  $mFe_T$  с моляльными долями  $\alpha_i$  частиц разной нуклеальности i ( $\alpha = \sum \frac{\alpha_i}{mW_i} \ge \sum \frac{mW_i}{mW_i}$ ). Это уравнение

HOCTU 
$$l'(\alpha) = \sum_{i} \frac{\alpha_i}{i} = \sum_{i} \frac{\alpha_i \cdots \alpha_i}{i \cdot m W_T}$$
). Это уравнение

дает достаточно точное решение в случае, когда соотношение мономерных и полимерных частиц изменялось незначительно. В результате было установлено, что в 5 и 15 % растворе КСІ преобладали мономеры, подкислявшие раствор, а в 25 и 40 % КСІ-димеры, которые напротив подщелачивали раствор при закалке.

Полученные экспериметальные данные использованы для форм были анализа существования вольфрама солянокислом в обратной растворе KCl. Для решения

Для решения обратной термодинамической задачи нами был использован метод численного моделирования по программе Gibbs [5]. Кроме 4 известных частиц W(VI):  $H_2WO_4^{o}$ , HWO<sub>4</sub>,  $KHWO_4^{o}$ , были рассмотрены 10 частиц W(V):  $WO_2^+$ ,  $H_3WO_4^o$ ,  $WO_2Cl^o$ ,  $WOCl_3^o$ ,  $W_2O_6^{-2}$ ,  $HW_2O_6^{-2}$ , KW<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>o</sup>, KHW<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>o</sup>, K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>o</sup>. Проведенный термодинамический анализ показал, что наилучшее согласие расчета с экспериментом при 500°С и 1 кбар может быть достигнуто при использовании частиц H<sub>3</sub>WO<sub>4</sub>° и K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>6</sub>°. Основной частицей железа в растворе, согласно принятым термодинамическим свойствам, была FeCl2°. На рис. 1 представлены результаты расчетов растворимости Ferb на основе экспериментальных данных и по программе GIBBS. Рис. 1 демонстрирует хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Максимальное расхождение величин растворимости не превышает 20 относительных %.

Исследование твердых фаз после опытов показало, что наряду с исходными фазами в продуктах опытов обнаруживались калийвольфрамовые бронзы (РТВ) К<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>. Используя экспериментальные данные и термодинамические свойства WO<sub>3</sub>, нами были рассчитаны свободные энергии для ряда РТВ с содержанием калия от 0 до 0.5. Рис. 2 а, в показывают, какое влияние оказывают РТВ разного состава и магнетит (Mag) на равновесные с ферберитом концентрации W и Fe.

Из рис. 2а видно, что при одновременном растворении ферберита и калий вольфрамовой бронзы, содержание вольфрама в растворе стабилизируется и мало зависит от mKCl. Концентрация W в таких системах зависит от состава PTB и изменяется 0.06-0.05 моль/кг H<sub>2</sub>O для K<sub>0.2</sub>WO<sub>3</sub>, до  $5 \cdot 10^{-4}$  для K<sub>0.5</sub>WO<sub>3</sub>. В наших опытах концентрация вольфрама в растворах была в пределах от 0.005 до 0. 05 моль/кг H<sub>2</sub>O, что соответствует x = 0.21-0.31 в PTB. Концентрация Fe, напротив, существенно зависит от *m*KCl (рис. 2в).

Проведенные исследования показали, что на месторождениях ферберита (вольфрамита) основными формами переноса вольфрама в восстановительной обстановке могли быть соединения W(V): H<sub>3</sub>WO<sub>4</sub>°, K<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>6</sub>°, а их концентрации в гидротермальных растворах зависели от концентрации железа.

1. Широносова Г.П. Исследование взаимоот-

ношений минералов вольфрама и железа в гидротермальных условиях (по экспериментальным и расчетным данным). //Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук, Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1973, 27с.

- Галкин А.В. Растворимость минералов вольфрама, железа и марганца в высокотемпературных хлоридных растворах. //Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук, Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1985, 17с.
- 3. Zaraisky G.P. The influence of acidic fluoride and chloride solutions on the geochemical behavior of Al, Si and W. //In: *Fluids in the*

*Crust:* Equilibrium and transport properties. (Ed. K. I. Shmulovich). Chapman and Hall, London. 1994, p. 139-162.

- Wood S.A. Calculation of the solubility of scheelite and wolframite in hydrothermal brines. //Proc. of 4th International symposium on hydrothermal reactions, Nancy (France), 1993, p. 275-278.
- 5. Шваров Ю.В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной равновесной системе // Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 5, с. 1224-1226.



**Рис. 1.** Растворимость ферберита как функция валовой концентрации KCl в Kfsp-Ms-Qtz буферной системе (показана линией) при 500°С, 1 кбар,  $fO_2=fO_2$ (Ni-NiO). 1-экспериментальные данные, 2-расчетные величины для условий опытов



**Рис. 2.** Влияние *m*KCl на растворимость ферберита и на величины log  $mW_T$  (рис. a) и log  $mFe_T$  (рис. b)для ферберит содержащих ассоциаций (с калий вольфрамовыми бронзами (PTB K<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>) различного состава (x=0.2-0.5) и магнетитом (Mag)) в Kfsp-Ms-Qtz буферной системе при 500°C, 1кбар и  $fO_2=fO_2$ (Ni-NiO)