

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТИТАНА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Рыженко Б.Н., Коваленко Н.И., Присягина Н.И., Старшинова Н.П. (ГЕОХИ РАН)

факс: (095) 938-20-54; тел.: (095) 137-58-37

---

Ключевые слова: рутил, титан, растворимость, хлор, фтор, летучесть водорода, комплексы, константы равновесия

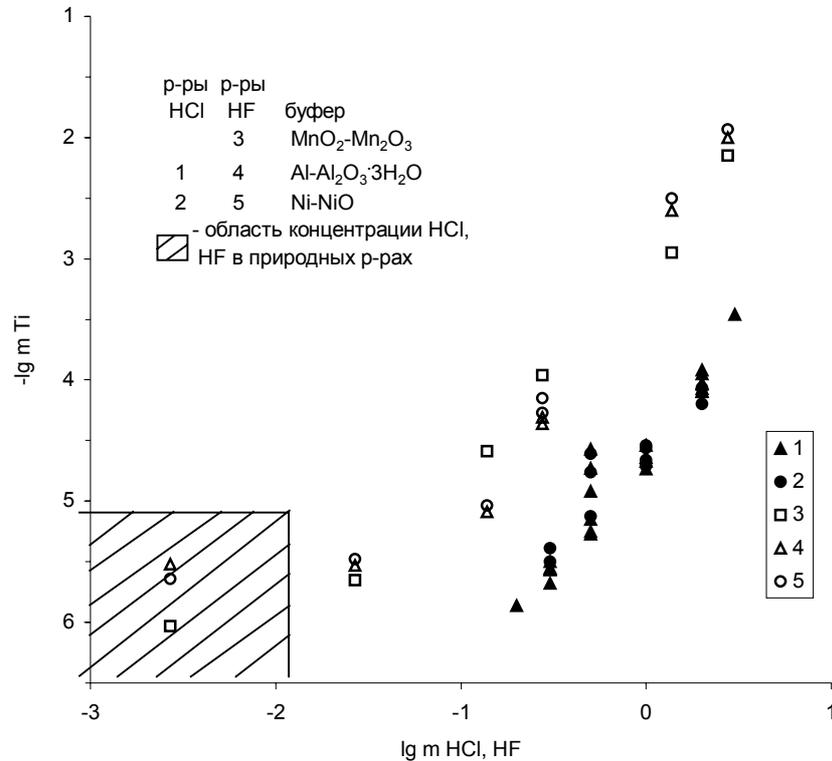
Задача исследования – определение форм существования титана в надкритических флюидах в расширенном [1] интервале летучести водорода, получение термодинамических констант вероятных равновесий и выяснение условий миграции титана в постмагматических процессах. Для определения растворимости  $TiO_2$  использовали выращенные расплавленным методом «були» рутила розово-желтого и черного цветов, любезно предоставленные нам М.Л. Барсуковой и Е. Ефемовой (лаборатория В.А. Кузнецова, ИК РАН). Разница в их окраске зависит от кислородного режима при выращивании кристаллов. Изучение растворимости проводили ампульным методом при  $500^\circ C$ , 1000 атм в интервале летучести водорода от  $8 \times 10^{-12}$  до 10.3 бар в растворах соляной и плавиковой кислот.

Определение титана в экспериментальных растворах выполнялось атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на 48 канальном спектрометре ICAP 9000 (USA). Были выбраны оптимальные условия определения титана, введены коэффициенты корреляции аналитического сигнала и коррекции фона. Для калибровки использовали раствор сравнения, содержащий 10 гамма титана/мл. Минимальная определяемая концентрация титана 0.1 гамма титана/мл.

Установлено, что рутил после опытов *обратно* меняет окраску от розовой в опытах с буфером  $MnO_2-Mn_2O_3$  до черной в опытах с буфером  $Ni-NiO$  и навеской Al. Интенсивно черный цвет рутила в опытах при восстановительных буферах свидетельствует о появлении вакансий кислорода в структуре кристалла и частичном восстановлении титана (+4) до (+3). Наличие титана (+3) отмечено в синтетических и природных титансодержащих слюдах с фиолетовой окраской. Изменение окраски связывается с интенсивным взаимодействием пар ионов титан (+3) и (+4) [2]. Таким образом, в изучаемой системе титан (+3), по-видимому, присутствует в твердой фазе. Не обнаружено изменения растворимости рутила при возрастании восстановительного потенциала буферов. Не установлено присутствие титана (+3) в водном растворе после опытов.

Результаты выполненных определений приведены на рисунке и свидетельствуют о следующем. В растворах соляной кислоты концентрации 0.01-0.1 м растворимость рутила ниже чувствительности использованных аналитических методов (0.01 гамма Ti/мл раствора) при всех окислительно-восстановительных буферах. В экспериментальных растворах установлено присутствие титана в концентрациях, пропорциональных концентрации растворителя (соляной или плавиковой кислот): в растворах HCl 0.2-3.0 м концентрация титана  $n \times 10^{-6}$ - $10^{-4}$  м, в растворах HF 0.003-2.74 м концентрация титана  $n \times 10^{-6}$ - $10^{-2}$  м. Из экспериментальных данных определены константы реакций  $TiO_2(\text{рутил}) + 2HCl^0 = Ti(OH)_2Cl_2$  ( $pK = 4.51$ ) и  $TiO_2(\text{рутил}) + 2HF^0 = Ti(OH)_2F_2$  ( $pK=2.99$ ) при  $500^\circ C$  и давлении 1 кбар. Экспериментальные исследования растворимости рутила, выполненные нами и другими специалистами [1,3], охватывают довольно широкий диапазон параметров гидротермального процесса и свидетельствуют о низкой растворимости рутила (порядка  $n \times 10^{-5}$  м) и, следовательно, низкой подвижности титана в гидротермальных системах. С другой стороны, присутствие титана в природных водах зоны окисления [4] свидетельствует о существовании других (помимо хлорид - и фторид-ионов) агентов переноса титана водными растворами. Их поиск будет предметом дальнейших исследований.

Растворимость  $TiO_2$  в растворах HCl и HF  
при 500°C и 1000 ат



Финансовая поддержка РФФИ (проект 02-05-65003)

## Литература

1. Пуртов В.К., Котельникова А.Л. О миграционных свойствах титана в хлоридных и фторидных гидротермальных растворах по экспериментальным данным // ГРМ. 1992. Т.34. №6. СС. 61-69.
2. Марфунин А.С. Введение в физику минералов // М.: Недра. 1974, 324 с.
3. Барсукова М.Л., Кузнецов В.А., Дорофеева В.А., Ходаковский И.Л. Экспериментальное исследование растворимости рутила  $TiO_2$  во фторидных растворах при повышенных температурах // Геохимия. 1979. №7. СС.1017-1027.
4. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах // М.: Недра. 1973. 296 с.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2004/informbul-1/hydroterm-10.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/hydroterm-10.pdf)

Опубликовано 1 июля 2004 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна