

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЦИРКОНИЯ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ****Коваленко Н.И., Рыженко Б.Н., Присягина Н.И., Старшинова Н.П. (ГЕОХИ РАН),
Крупская В.В. (ИГЕМ РАН)**

ryzhenko@geokhi.ru; Факс: (495) 938-20-54, тел.: (495) 939-70-40

Ключевые слова: Циркон, бадделит, хлор, фтор, константа равновесия, комплексы

Для оценки форм миграции циркония в гидротермальных флюидах необходимо знание констант устойчивости его комплексов при параметрах гидротермального процесса. В качестве исследуемого материала был выбран бадделит из Ковдора, любезно предоставленный в наше распоряжение Н.В.Владыкиным. Помимо циркония в бадделеите имеются примеси Hf -0,7 вес.%, Nb – 0,3 вес.%, Y < 0,3 вес.%, Fe < 0,02 вес.% (рентгено-флюоресцентный анализ, Рощина И.А.) и менее 0,01 – 0,05 вес.% каждого из породообразующих окислов (Na₂O, MgO, SiO₂, K₂O, CaO, Ni). Бадделит предпочтителен для эксперимента тем, что имеет наиболее простой состав по сравнению с другими циркониевыми минералами. Хотя циркон и бадделит минералы преимущественно магматического генезиса, но под воздействием метаморфогенных (и богатых фтором) флюидов, связанных с остаточными магматическими расплавами, может происходить ремобилизация циркония и переотложение его с образованием обогащенных цирконием пород [1,2,3].

Наша задача состояла в изучении растворимости бадделеита при температуре 500°C, 1000 атм в водных растворах HCl, HF с концентрациями, близкими к наблюдаемым в природе. Измерение растворимости ZrO₂(бадделит) было выполнено при 500°C, 1000 бар в водном растворе HCl и HF классическим ампульным методом с анализом жидкой фазы на спектрометре ICAP 9000 (чувствительность 0.05 мкг/мл).

Система ZrO₂ – H₂O – HCl. Результаты выполненных определений растворимости бадделеита в растворах соляной кислоты во всем изученном интервале концентраций (0,01–1 m HCl) показали, что растворимость бадделеита находится на пределе чувствительности аналитического метода. Кристаллики бадделеита несколько освещаются, но не затрагиваются растворением, сохраняются острые углы, ребра, штриховка на гранях. Осветление кристаллов происходит вследствие удаления в раствор примесных элементов. Поскольку в опытах использовали природные образцы бадделеита, в экспериментальных растворах обнаружены Na, K, Ca, Mg, Fe, Ni в концентрациях $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-4}$ m. Не наблюдается зависимости концентраций примесных компонентов от концентрации HCl. Установленные величины концентрации циркония свидетельствуют о том, что в надкритических солянокислых флюидах, как и в подобных растворах при стандартных условиях, Cl-комплексов циркония не образуется.

Система ZrO₂ – H₂O – HF. В растворах HF в интервале концентраций от 0,0027 до 2,74 m HF наблюдается высокая растворимость бадделеита: от $5 \cdot 10^{-6}$ до $6,8 \cdot 10^{-2}$ m (табл.1, рис.1) Используя экспериментальные данные, мы рассчитали константы равновесия $ZrO_2(кр) + (2-n)H_2O + nHF^0 = Zr(OH)_{4-n}F_n^0$ в интервале концентраций HF⁰ по постоянству величины константы (табл.2).

Рентгенофазовый анализ показывает, что преобладающей фазой во всех опытах является бадделит. Его параметры и свойства (твердость) изменяются в незначительных пределах (на грани чувствительности метода). Незвестная фаза (1- 2 %) начинает слабо проявляться при исходной концентрации HF в растворе 0,273 m, количество ее увеличивается при 1,73 m HF, а при концентрации HF 2,74 m становится возможным определить видовую принадлежность новообразованных фаз. Основная примесная фаза представлена Zr₃O₂F₈ и Zr₃OF₁₀, а также в малых количествах – Zr₇O₉F₁₀.

Таким образом, в надкритических флюидах, как и в растворах при стандартных условиях, для циркония не характерны хлор-комплексы. В кислых фторидных растворах при 500°C и 1 кбар образуются фторкомплексы циркония Zr(OH)₂F₂⁰ и Zr(OH)₃F⁰. Аналогично, предпочти-

тельное образование фтор-комплексов для Ti по сравнению с хлор-комплексами было установлено при изучении растворимости рутила в надкритических флюидах [4].

Таблица 1
Растворимость
бадделеита в растворах HF
при 500°C, 1000 бар

Исходная концентрация HCl, m	Концентрация Zr(aq), $m \cdot 10^{-4}$
0.0027	0.0801
	0.0536
	0.088
0.01	0.057
	0.0426
0.027	0.113
	0.114
0.05	0.315
	0.0757
0.137	0.822
	2.74
	1.41
0.274	9.76
	7.45
	5.26
1.37	301
2.74	682

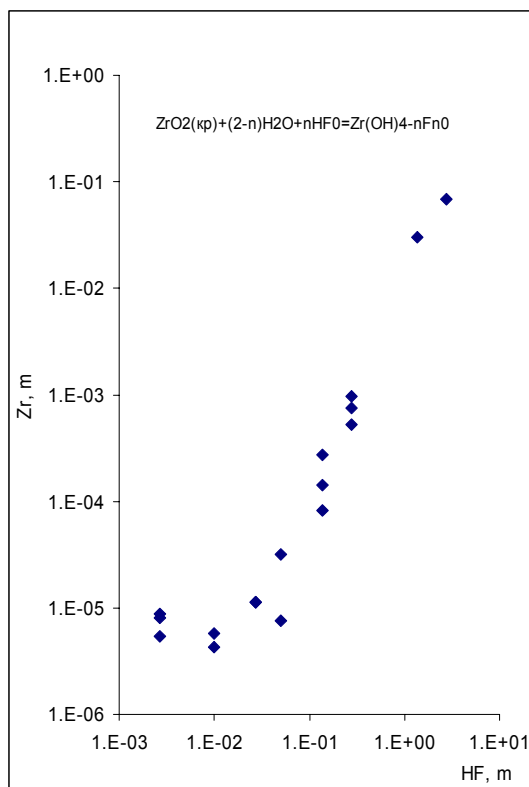


Рис.1. Растворимость ZrO_2 в растворах HF

Таблица 2
Расчет константы равновесия $ZrO_2(кр) + (2-n)H_2O + nHF^0 = Zr(OH)_{4-n}F_n^0$ при 500°C, 1000 бар

Концентрация HF (исходная), m	Концентрация HF^0 (равновесная), m	Концентрация Zr (aq) в растворе (эксперимент), $m \cdot 10^{-4}$	$K = Zr(aq)/aHF^0 \cdot 10^{-5}$	$K = Zr(aq)/a^2HF^0 \cdot 10^{-5}$	$K = Zr(aq)/a^3HF^0 \cdot 10^{-5}$
0.0027	0.0027	0.074	-	-	-
0.01	0.01	0.050	-	-	-
0.027	0.027	0.114	42.2	1564	57920
0.05	0.05	0.20	40.0	800	16000
0.137	0.137	1.66	121	884	6456
0.274	0.272	7.49	274	1006	3697
1.37	1.03	301	2922	2837	2755
2.27	1.44	682	4736	3289	2284

Для реакции $ZrO_2(кр) + (2-n)H_2O + nHF^0 = Zr(OH)_{4-n}F_n^0$ выбранные значения выделены жирным шрифтом: при $n=0$ имеем $K=5 \cdot 10^{-6}$, $pK=5.30$, при $n=1$ (комплекс $Zr(OH)_3F^0$) $K=4.11E-04$, $pK=3.39$, при $n=2$ (комплекс $Zr(OH)_2F_2^0$) $K=8.42E-03$, $pK=2.075$, при $n=3$ (комплекс $ZrOHF_3^0$) $K=2.912E-02$, $pK=1.535$

Литература

1. Некрасов И.Я., Коржинская В.С. Кинетика реакции дегидратации $Zr(OH)_4$ в гидротермальных условиях (200 – 400°C) // ДАН СССР. 1991. Т. 319. №4. СС. 970-974.
2. Макрыгина В.А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма умеренных и низких давлений // Новосибирск: Наука. 1981. С. 198.
3. Скосырева М.В., Солодов Н.А. Геохимия и минералогия циркония и гафния // Сер. Геохимия. Минералогия. Петрография. 1983. Т. 13. С. 212.
4. Рыженко Б.Н., Коваленко Н.И., Присягина Н.И. Комплексообразование титана в гидротермальных системах // Геохимия (в печати).

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/hydroterm-6.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006*

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