

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН
(ГЕОХИ РАН)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики Земли им. О.Ю.Шмидта (ИФЗ РАН)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН)

Петрофизическая комиссия Межведомственного
Петрографического комитета при Отделении Наук о Земле РАН

**ДВАДЦАТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
"ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПЕТРОФИЗИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ"**

Москва, 23 - 25, Борок, 27 сентября 2019 г.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Москва
2019

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН
(ГЕОХИ РАН)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики Земли им. О.Ю.Шмидта (ИФЗ РАН)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН)

Петрофизическая комиссия Межведомственного
Петрографического комитета при Отделении Наук о Земле РАН

**ДВАДЦАТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
"ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПЕТРОФИЗИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ"**

Москва, 23 - 25, Борок, 27 сентября 2019 г.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Москва
2019

ВАЛЕНТНОСТЬ ВОЛЬФРАМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И РАСЧЕТНЫМ ДАННЫМ

Редькин А.Ф.

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

В решении вопроса о поведении и условиях отложения руд на гидротермальных месторождениях важная роль отводится растворимости рудных минералов и формам существования рудных компонентов в равновесных с ними растворах. Основным компонентом гидротермального флюида на вольфрамитовых месторождениях в грейзенах являются хлориды щелочных металлов, концентрации которых варьируют в широких пределах от 0 до 60 мас. % [Wood, Samson, 2000]. В этих растворах, согласно мнению различных исследователей, вольфрам мог существовать в виде вольфрамовой кислоты H_2WO_4^0 , продуктов ее диссоциации HWO_4^- , WO_4^{2-} и полимеризации $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{H}_7(\text{WO}_4)_6^{5-}$, $\text{H}_{10}(\text{WO}_4)_6^{2-}$, ассоциации с ионами щелочных металлов NaHWO_4^0 , хлором WO_2Cl_2^0 и смешанные формы типа HWO_3Cl^0 , NaWO_3Cl^0 . Выявление реальных форм, как правило, невозможно, поскольку существующих экспериментальных данных для этого недостаточно. Поэтому, актуальность исследований комплексообразования W в гидротермальных системах в связи с проблемой транспорта и отложения минералов вольфрама стоит все также остро.

Для описания растворимости W-содержащих минералов при высоких *T-P* параметрах имеются взаимосогласованные термодинамические данные (константы равновесия и свободные энергии Гиббса) только для 5 частиц W(VI): H_2WO_4^0 , HWO_4^- , WO_4^{2-} , NaHWO_4^0 и NaWO_4^- [Wood, Samson, 2000]. Для частиц KHWO_4^0 и KWO_4^- проведена оценка констант образования. Полностью отсутствуют данные о частицах и комплексах W(V), хотя в экспериментах по растворимости WO_3 и $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ в растворах NaCl происходило образование вольфрамовых синей с переменным содержанием W(VI)/W(V). Эти соединения по составу и рентгеновским данным соответствовали натрий вольфрамовым бронзам, Na_xWO_3 , где $x=0.1-0.4$, и образовывались уже при $f\text{O}_2$ соответствующем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ кислородному буферу [Redkin, 2000]. Влияние $f\text{O}_2$ на растворимость вольфрамита и его крайних членов ферберита (FeWO_4) и гюбнерита (MnWO_4) не рассматривалась.

При определении состава комплексов W нами был использован метод численного моделирования (программа OptimA [Shvarov, 2015] равновесия ассоциации $\text{Mic}+\text{Ms}+\text{Qtz}+\text{Ferb}$ с раствором $\text{KCl-HCl-H}_2\text{O}$ при 400-500 °C и 1 кбар в открытой системе при $f\text{O}_2$,

соответствующей Ni-NiO (NNO) и Fe₂O₃-Fe₃O₄ (Hem-Mgt) буферам. За основу были приняты экспериментальные данные, полученные нами ранее [Редькин, Сайгэн, 2001].

Для согласования расчетных и экспериментальных данных конгруэнтной и инконгруэнтной растворимости ферберита, с образованием калий вольфрамовой бронзы (PTB-02), нами были рассмотрены более 15 частиц W(V) содержащих от 1 до 3 атомов вольфрама и имеющими заряд от +1 до -3, а также 5 анионных частиц с зарядом от -1 до -3, содержащие одновременно W(V) и 20-66 моль % W(VI). Мы опустили из рассмотрения частицы KHWO₄⁰ и KWO₄⁻, предложенные в работе [Wood, Samson, 2000], которые по результатам расчетов вносили доминантный вклад в растворимость ферберита в крепких растворах KCl, но не отражали влияние fO₂.

Величина конгруэнтной растворимости ферберита в растворе хлорида калия, при кислотности заданной буфером Mic-Ms-Qtz, рассчитана по уравнению

$$m\text{FeWO}_4 = \sqrt{(mW_{\text{total}} \times m\text{Fe}_{\text{total}})} \quad (1),$$

представляющим собой средне геометрическую величину концентраций вольфрама и железа. На рисунке 1 символами представлены величины растворимости ферберита, рассчитанные по уравнению 1 для NNO и Hem-Mgt буферов. За величину ошибки определения $m\text{FeWO}_4$ приняты крайние величины концентраций W_{total} и Fe_{total} .

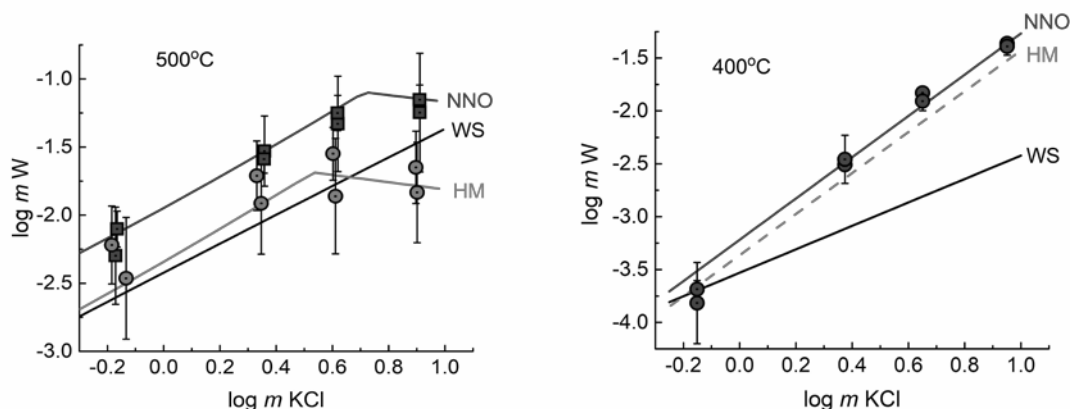


Рис. 1. Влияние m KCl на содержание m W в растворе, равновесном с ферберитом в условиях, контролируемых кварц-микроклин-мусковитовым буфером, при фугитивности кислорода заданной никель-бунзенитовым (NNO) и гематит-магнетитовым (HM) буферами при 500 и 400 °С, 100 МПа по экспериментальным (символы) и расчетным (линии) данным. Линия WS – расчеты по данным [Wood, Sampson, 2000].

Наилучшее согласие экспериментальных и расчетных данных при 500 °С и 1000 бар было достигнуто для двух нововведенных частиц: WO_3^- (или $\text{H}_2\text{W}^{\text{V}}\text{O}_4^-$) и $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7^-$ ($\text{H}_2\text{W}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_4^-$). Согласно расчетам, преобладающей частицей железа в растворе была частица FeCl_2^0 при обеих NNO и НМ кислородных буферах во всем изученном интервале концентраций KCl. Состав преобладающих комплексов вольфрама, напротив, зависел, как от $f\text{O}_2$, так и от $m\text{KCl}$.

При НМ буфере содержание W(VI) составляло от 32 до 43.5 % от mW_{total} в интервале $m\text{KCl}$ от 0.3 до 7.7. При низких концентрациях KCl превалировали частицы WO_3^- , HWO_4^- , $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7^-$ (в порядке значимости), а в концентрированных растворах KCl доминировала частица $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7^-$.

При NNO буфере, согласно расчетам, в изученном интервале $m\text{KCl}$ преобладали частицы WO_3^- и $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7^-$. Содержание W(VI) в растворе увеличивалось с 12 до 34.8 % с ростом $m\text{KCl}$ с 0.3 до 5.3. Далее имело место инконгруэнтное растворение Ferb с образованием РТВ и снижение как mW_{total} , так и доли W(VI) в растворе.

Угол наклона mW/mK при 400 °С круче, чем при 500 °С. Это указывает на то, что в растворах присутствуют частицы вольфрама, содержащие более 2-х атомов W. Наилучшее согласие экспериментальных и расчетных данных получено при введении частицы $\text{W}_5\text{O}_{16}^{3-}$ (или $\text{W}^{\text{V}}\text{W}_4^{\text{VI}}\text{O}_{16}^{3-}$) ранее предложенной в работе [Редькин, Костромин, 2010]. Согласно расчетам, доля частицы $\text{W}_5\text{O}_{16}^{3-}$ резко возрастает при $m\text{KCl} > 0.05$ достигая 99% в растворе содержащем 0.7 m KCl. Вместе с тем, доля W(V) составляет 20 % в частице $\text{W}_5\text{O}_{16}^{3-}$.

Особое внимание заслуживает исследование влияние температуры и минералов боковых пород на растворимость ферберита. Согласно расчетам, снижение температуры гидротермального рудоносного раствора и его взаимодействие, как с полевыми шпатами, так и с магнетитом, ведет к осаждению 99 % вольфрама. Причем, принимая во внимание высокую растворимость ферберита при 500 °С и 1000 бар в 0.1 $m\text{Cl}$ растворе ($6.5 \times 10^{-4} mW$), можно такие растворы рассматривать в качестве рудоносных.

Работа выполнена по программе ФНИ ГАН: АААА-А18-118020590151-3.

Литература

1. Редькин А.Ф., Костромин Н.П. К вопросу о формах переноса вольфрама гидротермальными растворами // Геохимия. 2010. 10. С. 1049-1061.

2. Редькин А.Ф., Сайгэн Г.Л. Экспериментальное и термодинамическое моделирование конгруэнтного и инконгруэнтного растворения ферберита в хлоридных растворах при 400-500 °С, 200-1000 бар и буферном воздействии ассоциации Kfsp-Ms-Qtz-Ni-NiO // Тезисы докладов XIV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Богородский Вестник. 2001. С. 197.
3. Redkin A.F. Experimental study of the behavior ore-forming components in the system WO_3 - SnO_2 - UO_2 - H_2O at 400-500 °C, 200-1000 bars and the hematite-magnetite buffer // *Geochemistry International*. 2000. 38, Suppl. 2. P. 227-236.
4. Shvarov Yu. 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. *Appl. Geochem.* 2015. 55. P. 17-27.
5. Wood S.A., Samson I.M. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T , P , pH, and m_{NaCl} // *Econ. Geol.* 2000. 95, 143-182.

TUNGSTEN VALANCY IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS BY EXPERIMENTAL AND CALCULATED DATA

Redkin A.F.

Institute of experimental mineralogy (IEM) RAS, Chernogolovka,
redkin@iem.ac.ru

Ferberite dissolution in KCl solutions under pH and $f\text{O}_2$ buffered conditions (Qtz-Mic-Ms, and NNO or HM) at 400-500 °C proceeds as congruently as well as incongruently with accompanying potassium tungsten bronzes formation (PTB), K_xWO_3 , ($x=0.2-0.3$).

Thermodynamic calculations shows that at $P=100$ MPa, the predominant aqueous species of tungsten in KCl-HCl solutions at $f\text{O}_2=f\text{O}_2(\text{NNO})$ may be W(V, VI) species: WO_3^- , HWO_4^- , $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7^-$ at 500 °C and HWO_4^- , $\text{W}_5\text{O}_{16}^{3-}$ at 400 °C.

The total $m\text{W}$ in equilibrium with ferberite in the aluminosilicate buffered systems depends upon $m\text{Cl}$, T and $f\text{O}_2$. Deposition of tungsten from ore-bearing solutions is due to interaction with wall rocks containing feldspars, and iron oxides and decrease of temperature. In the magnetite bearing system, the equilibrium tungsten concentration does not exceed $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ at the temperature of 400 °C. Therefore, tungsten mobility should decrease sharply in iron-enriched rocks.