



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИГЕМ РАН)

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ,
ПРОВОДИМАЯ В РАМКАХ МЕРОПРИЯТИЙ,
ПОСВЯЩЁННЫХ 300-ЛЕТИЮ РАН

МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И
ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

ЭЛЕКТРОННОЕ ИЗДАНИЕ

Москва 2023

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

**Всероссийская конференция, проводимая
в рамках мероприятий, посвященных 300-летию РАН**

**МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И
ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Москва, 29 ноября – 1 декабря 2023 г.

Материалы конференции

УДК 553+552+548/549+550.4+550.3+502/504+550.93

ББК 26.3

М61

Минералообразующие системы месторождений высокотехнологичных металлов: достижения и перспективы исследований. Всероссийская конференция, проводимая в рамках мероприятий, посвященных 300-летию РАН. Москва, 29 ноября – 1 декабря 2023 г. Материалы конференции [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. (1 файл: 33.3 Мб). – М.: ИГЕМ РАН, 2023. – 1 Электрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. (Электронная книга). – Систем. требования: Pentium 3; операционные системы: MacOS/Linux/Windows (XP-10); программные средства: Adobe Acrobat Reader или другое программное обеспечение для просмотра pdf-файлов – Загл. с экрана. – ISBN 978-5-88918-073-9.

В сборнике представлены материалы конференции по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии, геохимии, геоэкологии, радиогеоэкологии, изотопной геохимии, геодинамике, рудообразованию, радиогеологии. Предназначен для научных работников и специалистов геологов.

Ответственные редакторы: академик РАН Н.С. Бортников, чл.-корр. РАН В.А. Петров.

Ответственные составители: академик РАН Л.Я. Аранович, чл.-корр. РАН А.В. Волков, д.г.-м.н. Б.Т. Кочкин, д.г.-м.н. А.В. Лаломов, д.г.-м.н. А.А. Носова, д.г.-м.н. А.Н. Перцев, чл.-корр. РАН А.В. Самсонов, академик РАН И.В. Чернышев, чл.-корр. РАН С.В. Юдинцев.

Редакционная коллегия: д.г.-м.н. И.А.Чижова, к.г.-м.н. А.А. Бочнева, к.г.-м.н. Р.М. Чефранов.

ISBN 978-5-88918-073-9

© Коллектив авторов, 2023

© ИГЕМ РАН, 2023

Влияние флюидной несмесимости в растворах NaF-H₂O при 800°C на растворимость минералов группы пироклора

Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б.

ИЭМ РАН, Черноголовка, redkin@iem.ac.ru, kotova@iem.ac.ru, shap@iem.ac.ru

Водно-солевые флюиды играют важную роль в процессах рудогенеза. Особый интерес при температурах, характерных для гранитоидного магматизма, представляют галогенидные растворы щелочных и щелочноземельных элементов. В зависимости от состава солевой фазы существует область T - P параметров, в которой гомогенный раствор (флюид) распадается на флюидные фазы, отличающиеся по плотности, химическому составу и, соответственно, по реакционной способности. В настоящем сообщении представлены результаты исследований растворимости трех пироклоров (микролита (Mic), (CaNa)Ta₂O₆F, пироклора (Pcl), (CaNa)Nb₂O₆F и ромеита (Rom), (CaNa)Sb₂O₆F в растворах NaF. Параметры исследований 800°C, 170 – 230 МПа и область концентраций NaF до 40 мас. % соответствуют области флюидной несмесимости в системе NaF-H₂O (Редькин и др., 2016) P-Q типа (Котельникова, Котельников, 2008; Перетяжко, 2008), в которой проявляется особенность гидролиза NaF, влияющая на растворимость рудного минерала. Область несмесимости (L_1+L_2) на рис. 1 оконтурена по результатам исследования растворимости микролита, (NaCa)Ta₂O₆F, в растворах NaF. При 800°C и 170, 200 и 230 МПа содержания NaF в L_1 и L_2 флюидных фазах равны 1 и 11 мас. %, 5 и 26 %, соответственно.

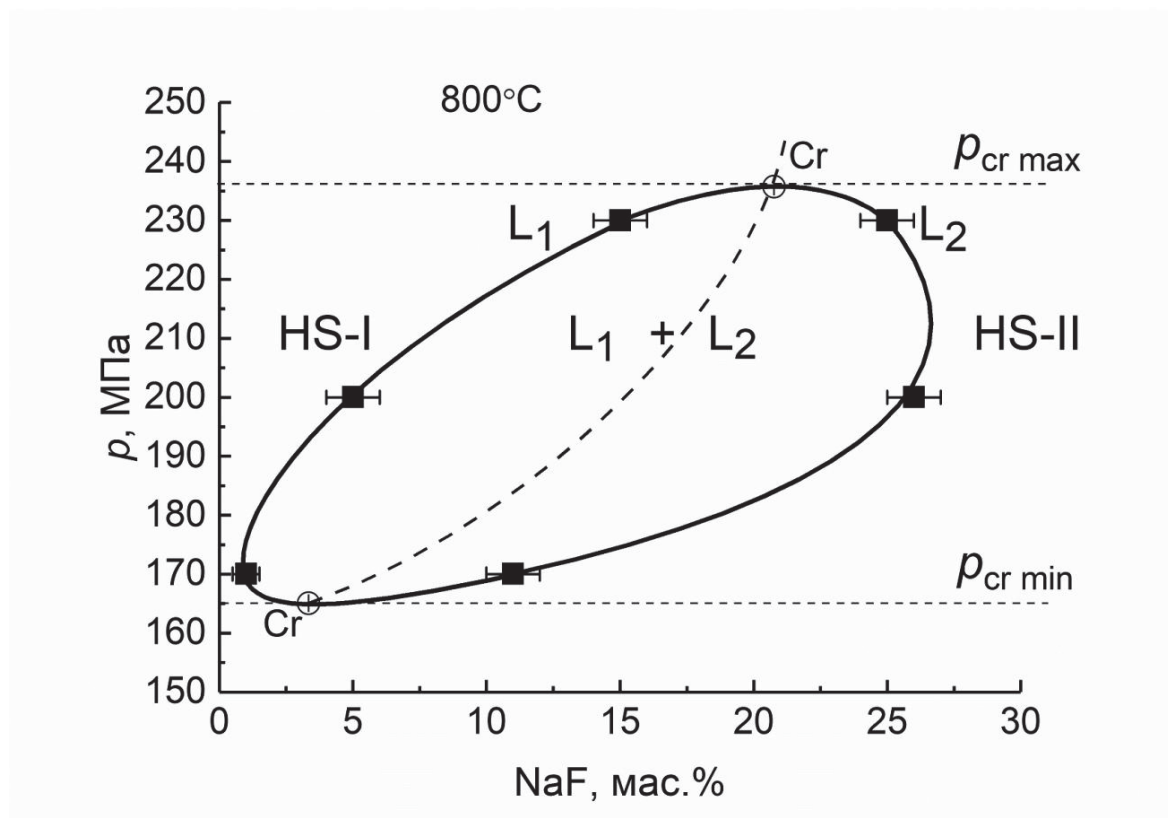


Рис. 1. Границы флюидной несмесимости (L_1+L_2) в системе NaF-H₂O по экспериментальным данным (Редькин и др., 2016). HS-I и HS-II области гомогенности раствора NaF- H₂O в интервале минимального ($P_{cr \min}$) и максимального ($P_{cr \max}$) критического давления флюида.

В природе микролит и пироклор, как правило, находятся в парагенезисе с флюоритом (Flr). Поэтому, все опыты проводились в присутствии флюорита и реакция растворения рудных фаз соответствовала реакции инконгруэнтного растворения с образованием Flr и водорастворимых частиц рудных элементов (Ta, Nb, Sb). В этом контексте, говоря о растворимости рудных минералов группы пироклора, речь идет о концентрации рудного элемента в закалочном растворе. Принимая во внимание тот факт, что в условиях опытов при 800°C раствор был представлен, как минимум, двумя

флюидными фазами L_1 и L_2 , содержания рудных элементов в которых было различным, то закалочный раствор характеризовал кажущуюся растворимость.

Все рудные фазы, использованные в экспериментах по растворимости, получены гидротермальным синтезом при 800°C , $P = 200$ МПа, детально исследованы на электронном микроскопе и рентгенофазовым методом. Флюорит для опытов был предварительно перекристаллизован в 0.1 mHF растворе при 500°C , 100 МПа.

Результаты исследований растворимости Mіс представлены на рис. 2. Согласно полученным данным, концентрация тантала, в равновесии с микролитом и флюоритом в интервале концентраций NaF от 0 до 8 моль/кг H_2O (25 мас. % NaF) не превышает 3×10^{-5} моль/кг H_2O . В области флюидной несмеси L_1+L_2 отмечается падение $m\text{Ta}$ с ростом $m\text{NaF}$. Принимая во внимание низкое содержание Ta и Ca в равновесных с Mіс и Flr растворах, можно с уверенностью утверждать, что растворение микролита не могло существенно повлиять на границы флюидной несмеси в системе $\text{NaF-H}_2\text{O}$.

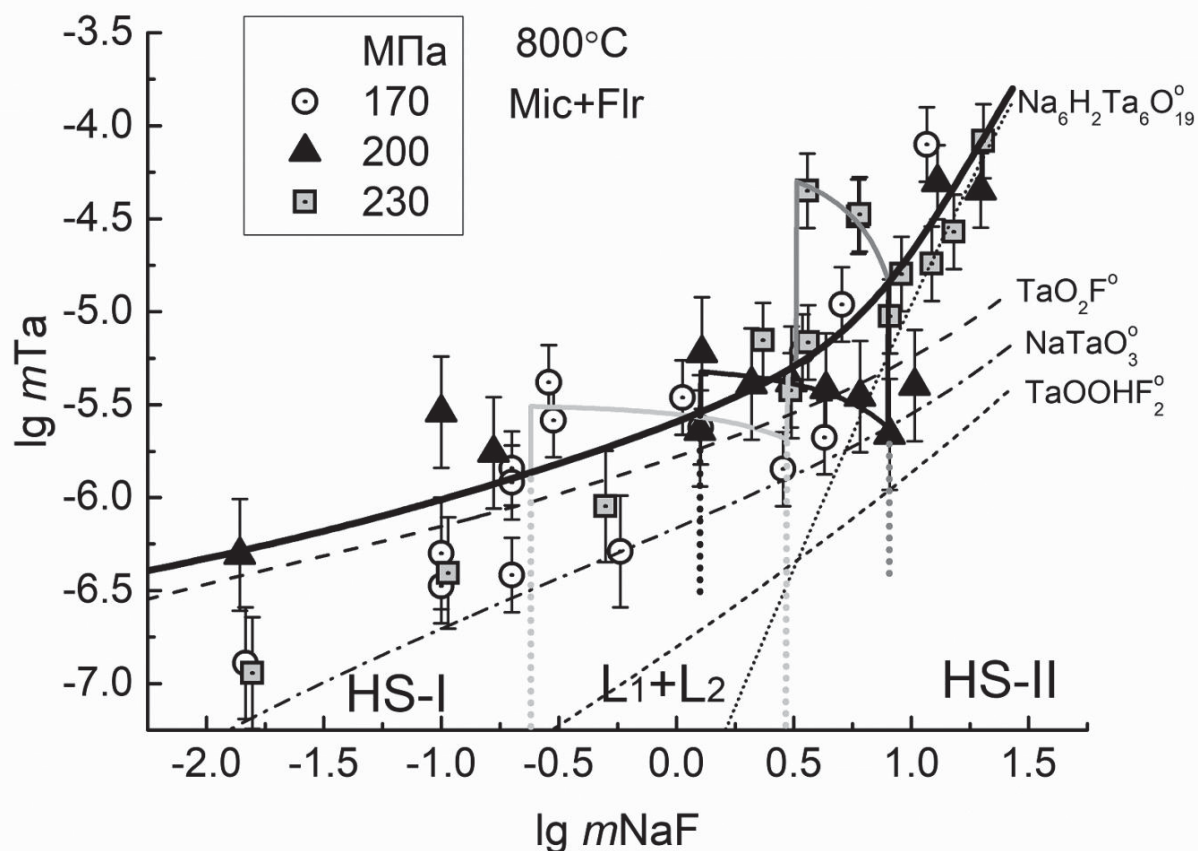


Рис. 2. Влияние концентрации NaF на содержание тантала в растворе (кажущуюся растворимость) в равновесии с Mіс и Flr при 800°C и давлении $170 - 230$ МПа. Область флюидной несмеси L_1+L_2 ограничена вертикальными точечными линиями. Черная линия соответствует результатам расчета равновесной $m\text{Ta}$.

Термодинамическими расчетами с использованием программы *OptimA* (Shvarov, 2015) показано, что данные по растворимости микролита в гомогенной области растворов $\text{NaF-H}_2\text{O}$ могут быть описаны тремя преобладающими частицами HTaO_3° , $\text{TaO}_2\text{F}^\circ$ и $\text{Na}_6\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}^\circ$.

Результаты исследований растворимости Pcl представлены на рис. 3. Установлено, что Pcl имеет более высокую растворимость в растворах NaF , чем Mіс . В области флюидной несмеси также отмечается обратная зависимость $m\text{Nb}$ от $m\text{NaF}$. Согласно термодинамическим расчетам, в NaF растворе преобладали частицы HNbO_3° и $\text{NbO}_2\text{F}^\circ$, стабильные при более низких P - T условиях (Akinfiev et al., 2020).

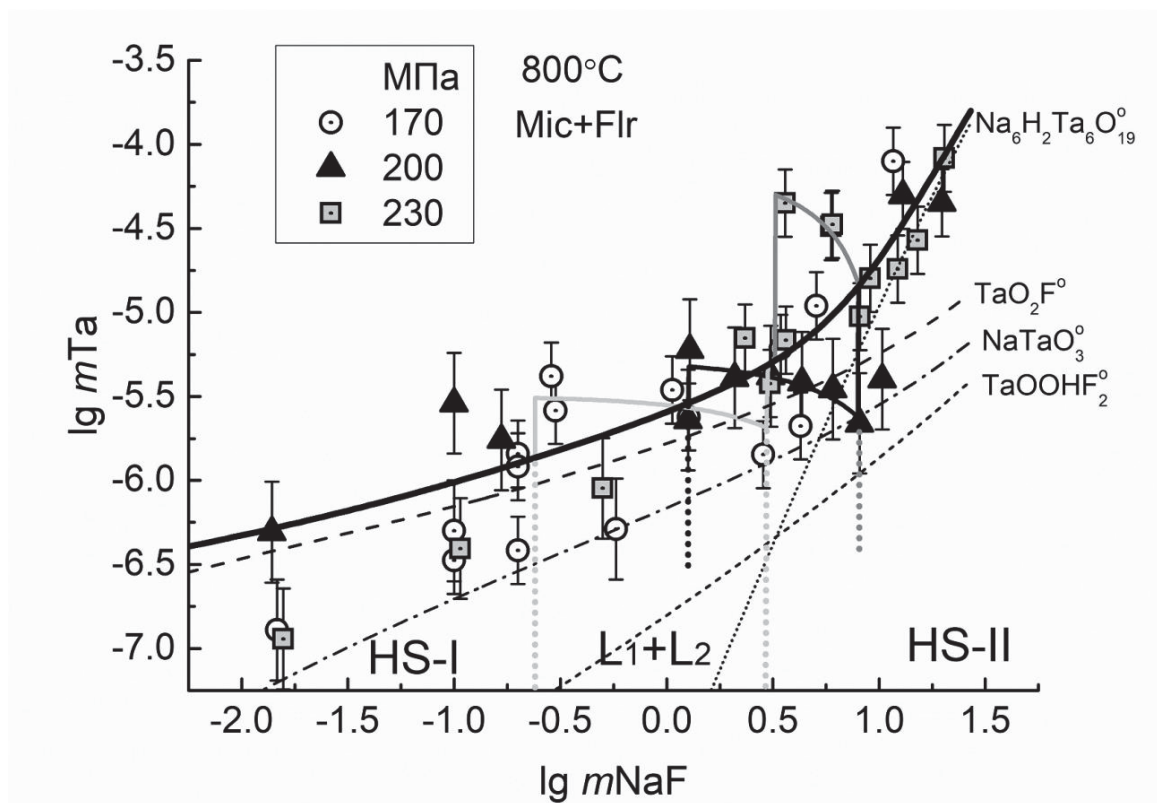


Рис. 3. Влияние концентрации NaF на содержание Nb в растворе (кажущуюся растворимость) равновесном с Pcl и Flr при 800°C и давлениях 170 – 230 МПа. Ломанные линии соответствуют m_{Nb} в области флюидной несмешиваемости L_1+L_2 .

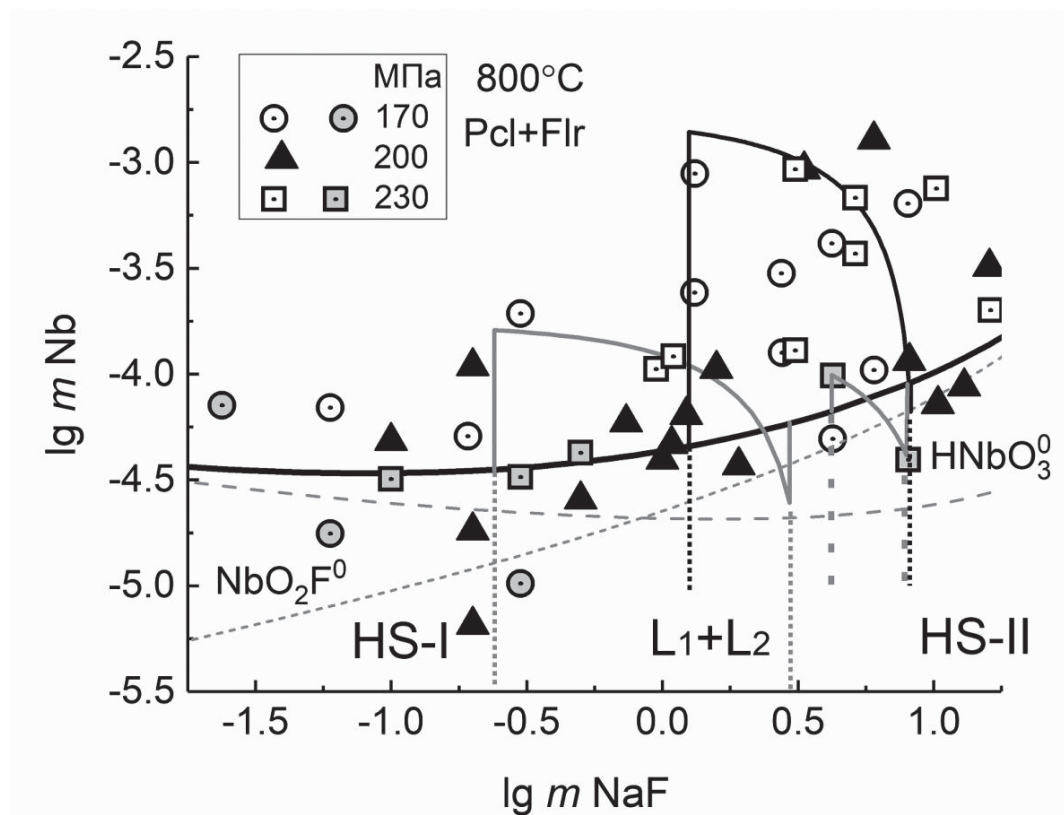


Рис. 4. Влияние концентрации NaF на содержание Sb в растворе (кажущуюся растворимость) равновесном с Rom и Flr при 800°C и давлении 200 МПа.

Опыты по растворимости ромеита выполнены при 800°C и 200 МПа. Так как сурьма, входящая в позицию $^{[6]}\text{B}$ пироклоровой структуры, способна менять валентное состояние, эксперименты проводили при $f(\text{O}_2) = 50$ Па, заданной $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ буфером. Длительность опытов была 24 час.

Результаты исследований представлены на рис. 4. Растворимость $R_{\text{om}} (m\text{Sb})$, согласно полученным данным значительна (0.03 в L_1 и 0.24 моль/кг H_2O в L_2 фазе), в отличие от Nb и Ta проявляет прямую зависимость $m\text{Sb}$ от $m\text{NaF}$ в области флюидной несмесимости. Высокое содержание Sb в растворах NaF может изменить границы флюидной несмесимости. Изменение окислительно-восстановительной среды приводит к разрушению ромеита и восстановлению Sb^{5+} .

Работа выполнена по теме FMUF-2022-0003 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант 20-05-00307.

1. Котельникова З.А., Котельников А.Р. NaF-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500-800°C и $P=2000$ бар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия. 2008. № 1. С. 54-68.

2. Перетяжко И.С. Свойства флюидных включений с растворами P-Q типа. RMS DPI 2008-1-30-0. 2008. С. 124-127. <http://www.minsoc.ru/2008-1-30-0>

3. Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. Жидкостная несмесимость в системе NaF– H_2O и растворимость микролита при 800°C // Доклады академии наук. 2016. Т. 469. № 2. С. 210–214.

4. Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б. Растворимость пирохлора в растворах NaF при 800°C и $P=170\text{--}230$ МПа // Доклады академии наук. 2022. Т. 507. № 1. С. 42–45.

5. Akinfiyev N.N., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P., Redkin A.F., Zotov A.V. Niobium and tantalum in hydrothermal fluids: Thermodynamic description of hydroxide and hydroxofluoride complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2020. V. 280. P. 102–115.

6. 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. *Applied Geochemistry*. 2015. V. 55. P. 17-27.