

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.4.02

М.Е. Тарнопольская¹, А.Ю. Бычков²ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ZrF_6^{2-} В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 90–255 °C

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Исследована растворимость флюорита в растворах HCl и HF с переменной концентрацией циркония при 90, 155, 205 и 255 °C и давлении насыщенного пара воды. Результаты показали, что растворимость флюорита увеличивается с ростом концентрации циркония. С использованием программы OptimA по экспериментальным данным определены свободные энергии комплекса ZrF_6^{2-} , по которым рассчитаны константы диссоциации реакции $ZrF_6^{2-} = Zr^{4+} + 6F^-$. Значения pK составили $29,86 \pm 0,13$; $34,03 \pm 0,062$; $38,28 \pm 0,033$; $40,94 \pm 0,079$ при 90, 155, 205 и 255 °C (давление насыщенного пара воды).

Ключевые слова: цирконий, гидротермальные растворы, формы переноса, фторидные комплексы.

The solubility of fluorite in HCl and HF solutions with a variable concentration of Zr at 90, 155, 205 and 255 °C and the pressure of saturated water vapor were investigated. The results showed that the solubility of fluorite increases with increasing concentration of zirconium. Using the OptimA program, the free energies of the ZrF_6^{2-} complex were determined from the experimental data, from which the dissociation constants of the reaction $ZrF_6^{2-} = Zr^{4+} + 6F^-$ were calculated. The pK values were $29,86 \pm 0,13$; $34,03 \pm 0,062$; $38,28 \pm 0,033$; $40,94 \pm 0,079$ at 90, 155, 205 and 255 °C (saturated water vapor pressure).

Key words: zirconium, hydrothermal solutions, species of transport, fluoride complexes.

Введение. Циркон — важный минерал для геохронологических исследований, он устойчив в широком диапазоне природных условий [Краснобаев и др., 2018; Спиридонов и др., 2018; Лубнина, Слабунов, 2017; Тевелев и др., 2017]. Под воздействием флюидов может происходить перераспределение циркона, а также меняться изотопные соотношения. Поэтому важно предсказание форм переноса циркония в гидротермальных растворах. Фтор — важный компонент гидротермальных растворов, особенно в системах, связанных с границами [Попова и др., 2017].

В работе [Ahrland et al., 1963] получены константы для фторидных комплексов Zr с помощью катионообменных измерений при 20 °C. Кроме того, в работе [Connick, Mcvey, 1948] определена стабильность фторидных комплексов циркония путем измерения коэффициента экстракции в зависимости от концентрации плавиковой кислоты при 25 °C. В работе [Noren, 1967] установлены константы устойчивости фторидных комплексов циркония потенциометрическим методом при 20 °C.

При температуре 100–500 °C исследована растворимость бадделита в растворах HF и

определены константы устойчивости комплексов $Zr(OH)_3F(aq)$ и $Zr(OH)_2F_2(aq)$ [Рыженко и др., 2008; Migdisov et al., 2011]. В этих работах получены константы только для гидроксофторидных комплексов циркония, что связано с невысокой растворимостью бадделита, поэтому изучение других фторидных форм в условиях этих экспериментов оказалось невозможным.

Цель нашей работы — экспериментальное определение констант устойчивости фторидных комплексов циркония вида ZrF_n^{4-n} , где $n=1-6$ при 90–255 °C и давлении насыщенного пара воды.

Фторидные комплексы сложны для изучения традиционным методом растворимости, так как многие элементы не образуют твердых фторидов либо они легко гидролизуются. Поэтому была разработана методика изучения устойчивости фторидных комплексов металлов и металлоидов, основанная на определении зависимости растворимости флюорита от концентрации этих элементов [Тарнопольская и др., 2017]. Для исследования устойчивости фторидных комплексов циркония мы провели ряд экспериментов по определению растворимости флюорита в зависимости от разной

¹ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, инженер; e-mail: mashatarnopolskaya@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, профессор; e-mail: andrewbychkov@rambler.ru

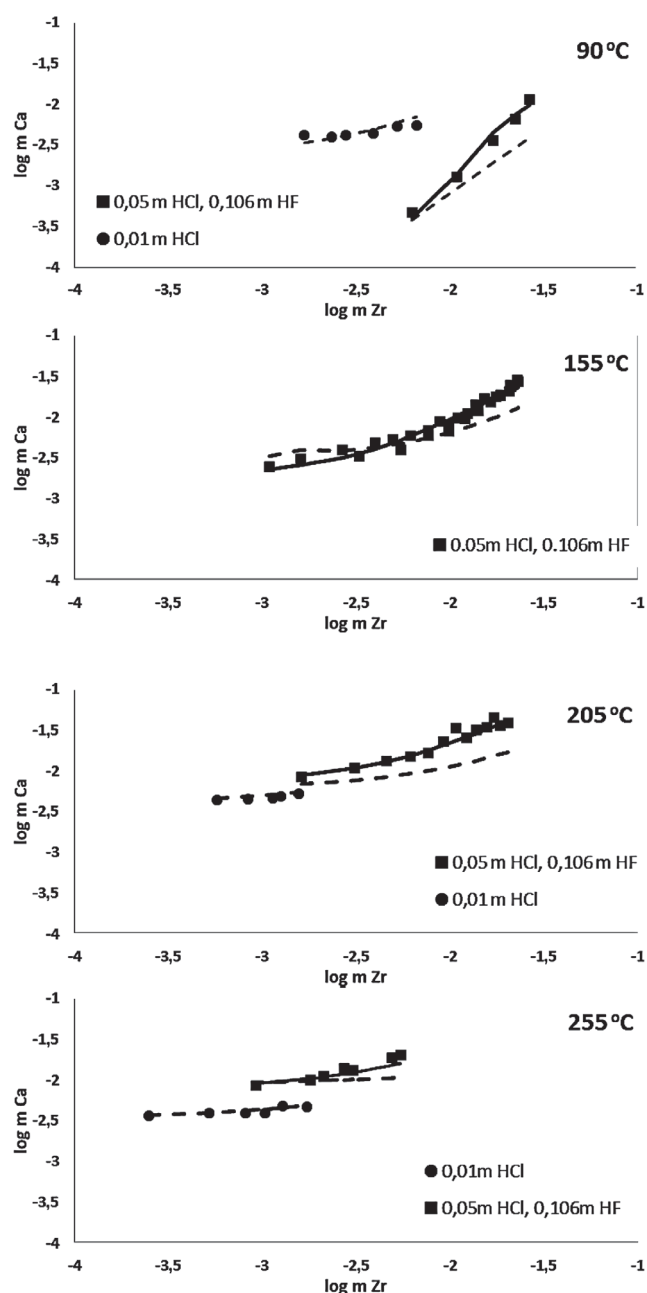


Рис. 1. Растворимость флюорита при разной температуре в зависимости от концентрации циркония при давлении насыщенного пара воды (точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчеты по оптимизированным термодинамическим данным, штриховые линии — расчеты по [Migdisov et al., 2011])

концентрации циркония в экспериментальном растворе.

Материалы и методика исследования. Экспериментальное исследование форм переноса циркония изучалось в системе $\text{ZrOCl}_2\text{--HCl}\pm\text{HF--CaF}_2$ при 90, 155, 205 и 255 °C и давлении насыщенного пара воды. Эксперименты проводились в зависимости от концентрации ZrOCl_2 , HF и HCl. Экспериментальный раствор приготовлен путем разбавления кислот. Исходный раствор HCl был приготовлен из стандарт-титра, а HF — из концентрированной кислоты классификации х.ч., концентрация которой определена титрованием.

Цирконий вводился в виде навесок твердой фазы $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ квалификации х.ч. Ряд экспериментов проведен без добавления HF.

Флюорит вводили в опыт в виде цилиндров диаметром 8 мм, высотой 5 мм и массой около 0,7 г, изготовленных из монокристаллов (Калангуйское месторождение). Цилиндры до и после опытов взвешивали на весах «Mettler Toledo AG204» (DeltaRange) после приведения к постоянной массе в эксикаторе. По изменению массы рассчитывали растворимость флюорита в растворе. Растворимость флюорита увеличивается при повышении концентрации циркония. С ростом температуры растворимость флюорита также увеличивается (в среднем на 0,4 логарифмические единицы с увеличением температуры на 60 °C). Результаты обработаны при помощи программы OptimA [Shvarov, 2015].

Результаты исследований и их обсуждение. Ранее в работе [Migdisov et al., 2011] определены константы устойчивости комплексов $\text{Zr}(\text{OH})_3\text{F}(\text{aq})$ и $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{F}_2(\text{aq})$. Эти данные использованы для описания полученной растворимости флюорита без учета других фторидных комплексов циркония (рис. 1, штриховая линия). Но эти два комплекса позволяют описать только серию экспериментов, проведенных без добавления HF в растворе.

Эксперименты, проведенные в смешанном растворе HCl и HF, описать с помощью данных [Migdisov et al., 2011] не удалось. Для таких экспериментов были введены фторидные комплексы циркония ZrF_n^{4-n} , где $n=1\div 6$, согласно работам [Noren, 1967; Буслаев, 1962]. Предварительные расчеты с помощью программы NCh с использованием разных комплексов с $n=1\div 6$ показали, что наклон зависимости растворимости флюорита от концентрации циркония в растворе, обнаруженный в эксперименте, может обеспечить только ZrF_6^{2-} . Пример для расчета при 205 °C приведен на рис. 2. Этот комплекс позволяет описать раство-

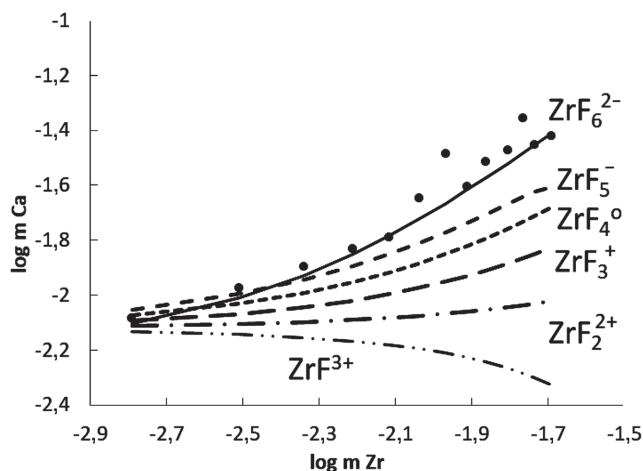


Рис. 2. Расчет растворимости флюорита с использованием различных фторидных форм циркония при 205 °C и давлении насыщенного пара воды

Свободные энергии образования ZrF_6^{2-} и pK реакции $\text{ZrF}_6^{2-} = \text{Zr}^{4+} + 6\text{F}^-$

$T, ^\circ\text{C}$	90	155	205	255
pK	$29,86 \pm 0,13$	$34,03 \pm 0,062$	$38,28 \pm 0,033$	$40,94 \pm 0,079$
$g_T^\circ, \text{кДж/моль}$	$-2418,28 \pm 0,93$	$-2440,46 \pm 0,509$	$-2468,94 \pm 0,308$	$-2483,7 \pm 0,079$

римость флюорита в опытах с высоким содержанием HF (рис. 1, сплошная линия). При помощи программы OptimA были определены значения свободной энергии Гиббса образования ZrF_6^{2-} при 90, 155, 205, 255 $^\circ\text{C}$ и давлении насыщенного пара воды, которые приведены в таблице. По этим величинам с использованием свободных энергий ионов Zr^{4+} и F^- из базы данных Unitherm были рассчитана константа реакции $\text{ZrF}_6^{2-} = \text{Zr}^{4+} + 6\text{F}^-$.

Экстраполяция константы этой реакции на другие значения температуры и давления может быть выполнена по уравнению Рыженко–Брызгалина [Рыженко, 1974; Брызгалин и Рафальский, 1982; Shvarov, 2015]:

$$pK^\circ(T, P) = 298,15/T \cdot pK^\circ(298\text{K}, 1 \text{ бар}) + f(T, P) \cdot (zz/a)_{\text{эф}},$$

где $pK^\circ(298\text{K}, 1 \text{ бар}) = -\lg K^\circ$ при температуре 298,15 K и давлении 1 бар, T — абсолютная температура; P — давление, $f(T, P)$ — независимая функция, вычисленная по зависимости константы диссоциации воды от температуры и давления; $(zz/a)_{\text{эф}}$ определяется расположением ионов в комплексе и их зарядом [Борисов, Шваров, 1992]. Значение $pK^\circ(298\text{K}, 1 \text{ бар})$ было принято по работе [Noren, 1967], а эмпирический параметр $(zz/a)_{\text{эф}}$ рассчитан по экспериментальным данным с помощью программы OptimC, значение которого составило $8,450 \text{ \AA}^{-1}$ [Shvarov, 2015] (рис. 3).

Рассчитанные параметры для комплекса ZrF_6^{2-} внесены в базу термодинамических данных Unitherm. С использованием программного комплекса HCh была рассчитана растворимость циркона в условиях гранитного парагенезиса (кварц + мусковит + микроклин) при 25–500 $^\circ\text{C}$ и давлении 1000 бар в растворе 0,1 моль/кг NaCl и 0,01 моль/кг KCl с переменным количеством HF . Эти условия соответствуют задаче, рассчитанной в работе [Migdisov et al., 2011], и позволяют установить роль комплекса ZrF_6^{2-} в гидротермальном переносе циркония. Термодинамические свойства Zr^{4+} , ZrOH^{3+} , ZrO^{2+} , HZrO_2^+ , $\text{ZrO}_2(aq)$, HZrO_3^- взяты из работы [Shock et al., 1997]. Кислотность раствора определяется минеральным парагенезисом. Результаты расчетов приведены на рис. 4, на нем показаны

формы циркония, содержание которых превышает 10^{-18} моль/кг H_2O (далее m). При концентрации $\text{HF} = 10^{-4} m$ равновесная концентрация циркония не превышает $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л, преобладающими комплексами являются $\text{Zr}(\text{OH})_3\text{F}(aq)$ и HZrO_2^+ . При концентрации $\text{HF} = 10^{-3} m$ доминируют только фторидные комплексы. При температуре ниже 400 $^\circ\text{C}$ преобладает $\text{Zr}(\text{OH})_3\text{F}(aq)$, при больших значениях температуры преобладает ZrF_6^{2-} , при этом равновесная концентрация циркония повышается до 0,5 мг/л. При концентрации $\text{HF} = 10^{-2} m$ преобладание ZrF_6^{2-} предсказывается при температуре выше 300 $^\circ\text{C}$, а равновесная концентрация циркония повышается до 100 мг/л при 450 $^\circ\text{C}$.

Закключение. На основе экспериментальных исследований получены термодинамические данные для ZrF_6^{2-} , с использованием которых рассчитана растворимость циркона в условиях гранитного парагенезиса. Высокой растворимостью циркона в гидротермальных растворах можно объяснить перенос и отложение этого минерала в высокотемпературных постмагматических системах с высокой активностью фтора. Так, отложение циркона в жилах вместе с топазом, бериллом, турмалином и кварцем описано на месторождении самоцветов Шерловая Гора [Юргенсон, Кононов, 2014].

Финансирование. Эксперименты выполнены при поддержке РФФИ (проект № 18-35-00075), термодинамические расчеты — при поддержке РНФ (проект № 19-17-00200).

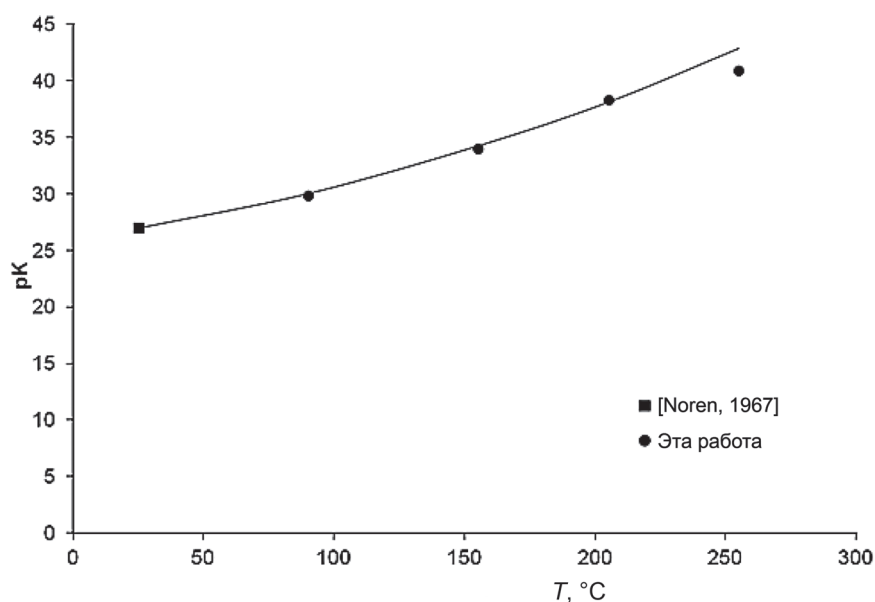


Рис. 3. Зависимость константы равновесия реакции $\text{ZrF}_6^{2-} = \text{Zr}^{4+} + 6\text{F}^-$ от температуры при давлении насыщенного пара. Сплошная линия — расчет по модели Рыженко–Брызгалина с учетом оптимизированного $(zz/a)_{\text{эф}}$

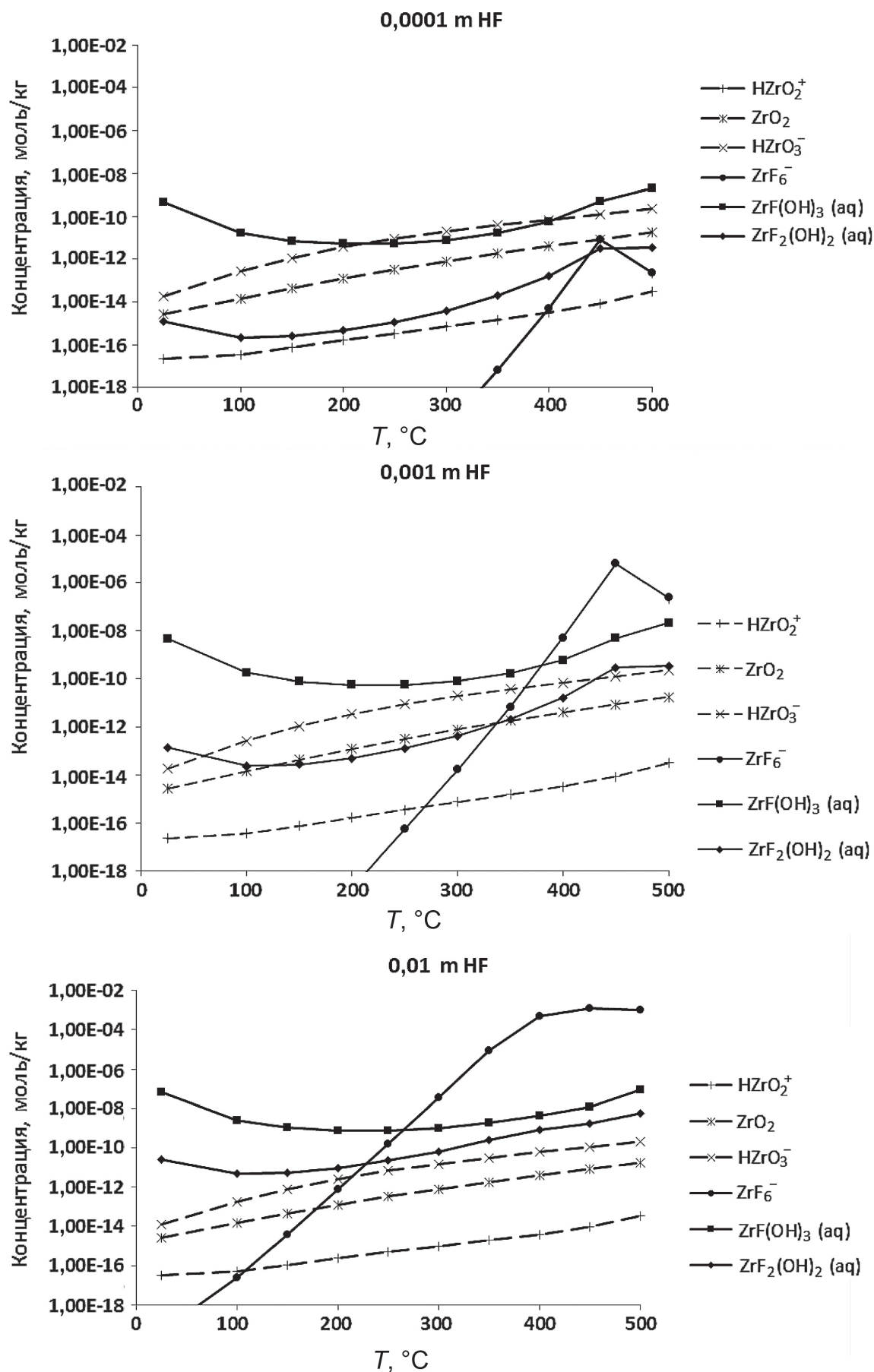


Рис. 4. Концентрация различных форм циркония в равновесии с цирконом в условиях гранитного парагенезиса (кварц + мусковит + микроклин) при 25–500 °C и давлении 1000 бар в растворе 0,1 моль/кг NaCl и 0,01 моль/кг KCl и с переменным количеством HF

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 256 с.
- Брызгалов О.В., Рафальский Р.П. Приближенная оценка констант нестойкости комплексов рудных элементов при повышенных температурах // Геохимия. 1982. № 6. С. 839–849.
- Буслаев Ю.А. Константы нестойкости комплексных фторидов циркония // Журн. неорг. химии. 1962. № 5. С. 1204–1206.
- Краснобаев А.А., Вализер П.М., Перчук А.Л. Ордовикский возраст дунит-верлит-клинопироксенитового полосчатого комплекса массива Нурали (Южный Урал, Россия) по данным SHRIMP U-Pb датирования цирконов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 1. С. 60–70.
- Лубнина Н.В., Слабунов А.И. Карельский кратон в структуре неоархейского суперконтинента Кенорленд: новые палеомагнитные и изотопно-геохронологические данные по гранулитам Онежского комплекса // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2017. № 5. С. 3–15.
- Попова Ю.А., Матвеева С.С., Бычков А.Ю. и др. Поведение лантаноидов при формировании минерализованных куполов на примере Спокойнинского месторождения (Забайкалье) // Геохимия. 2017. № 2. С. 178–185.
- Рыженко Б.Н. Основные закономерности термодинамики процесса электростатической диссоциации в высокотемпературных водных растворах // Геохимия. 1974. № 8. С. 1123–1139.
- Рыженко Б.Н., Коваленко Н.И., Присягина Н.И. и др. Экспериментальное определение форм существования циркония в гидротермальных растворах // Геохимия. 2008. № 4. С. 364–375.
- Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Семиколениных Е.С. и др. Цирконолит, бадделеит, циркон и торит островодужных кварцевых габбро-норит-долеритов интрузива АЮ-ДАГ (ГОРНЫЙ КРЫМ) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 5. С. 70–78.
- Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю., Шваров Ю.В., Попова Ю.А. Экспериментальное исследование растворимости флюорита в кислых растворах как метод изучения фторидных комплексов бора // Геохимия. 2017. № 4. С. 329–334.
- Тевелев А.В., Мосейчук В.М., Тевелев А.В., Шкурский Б.Б. Распределение значений возраста цирконов в метаморфитах Тараташского блока Южного Урала (исходный провенанс-сигнал) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2017. № 4. С. 15–19.
- Юргенсон Г.А., Кононов О.В. Шерловая Гора: месторождение самоцветов и редких металлов // Минерал. альманах. 2014. № 19 (2). С. 12–93.
- Ahrland S., Karipides D., Noren B. The fluoride and sulphate complexes of zirconium(IV) // Acta Chem. Scand. 1963. Vol. 17. P. 411–424.
- Connick R.E., McVey W.H. The Aqueous Chemistry of Zirconium // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol. 71, N 9. P. 3182–3191.
- Migdisov Art.A., Williams-Jones A.E., van Hinsberg V., Salvi S. An experimental study of the solubility of baddeleyite (ZrO₂) in fluoride-bearing solutions at elevated temperature // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2011. Vol. 75, N 23. P. 7426–7434.
- Noren B. The fluoride complexes of zirconium (IV) // Acta Chem. Scand. 1967. Vol. 21. P. 2457–2462.
- Shvarov Yu.V. 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. N 55. P. 17–27.
- Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // Geochim. et Cosmoch. Acta. 1997. Vol 61, N 5. P. 907–950.

Поступила в редакцию 18.02.2019

Поступила с доработки 25.04.2019

Принята к публикации 25.04.2019