МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Mullap

Тарнопольская Мария Евгеньевна

Экспериментальное исследование устойчивости фторидных комплексов в гидротермальных растворах

Специальность: 25.00.09 - Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель доктор геол. - мин. наук, профессор РАН Бычков Андрей Юрьевич

Введение	3
Глава 1. Роль фторидных комплексов в гидротермальном рудообразовании	9
1.1 Фтор в гидротермальном процессе	9
1.2 Изученность фторидных комплексов	12
Глава 2. Методика экспериментального исследования	20
2.1 Прямой метод растворимости	20
2.2 Растворимость флюорита	25
2.1 Обработка результатов	31
Глава 3. Устойчивость фторидных комплексов	33
3.1 Устойчивость хлоридных комплексов галлия	33
3.2 Устойчивость фторидных комплексов галлия	40
3.3 Устойчивость фторидных комплексов бора	48
3.4 Устойчивость фторидных комплексов железа(III)	55
3.5 Устойчивость фторидных комплексов циркония	60
3.6 Устойчивость фторидных комплексов гафния	69
Глава 4. Фторидные комплексы как формы переноса компонентов в	
гидротермальных растворах	74
4.1 Современные термальные источники	74
4.2 Переотложение циркона в гидротермальных условиях	83
4.3 Формы переноса элементов в условиях грейзенового месторождения	
Спокойнинское (Забайкалье)	85
Заключение	96
Список литературы	98

Введение

Актуальность исследования

На сегодняшний день формы переноса большинства элементов в гидротермальных растворах изучены достаточно детально. Многочисленными экспериментальными исследованиями показано, что перенос рудных компонентов В гидротермальных растворах при повышенных температурах происходит в виде комплексных соединений с флюидов. Экстраполирование главными компонентами природных термодинамических характеристик компонентов гидротермальных растворов производится при помощи различных методов, которые реализованы в программных продуктах (Unitherm, SUPCTR92 и др.). Фторид-ион является важным компонентом гидротермальных растворов. Этот компонент имеет большое значение лля переноса высокозарядных элементов В высокотемпературных постмагматических процессах. Вместе с тем, для фторидных комплексов, в отличие от комплексов с другими лигандами, экспериментальных данных при повышенных температурах недостаточно, что позволяет проводить моделирование не высокотемпературных гидротермальных месторождений для выявления физико-химических закономерностей образования руд. Это связано с экспериментальными трудностями в опытах с фтористоводородной кислотой, которая агрессивна к большинству экспериментальной материалов аппаратуры. Тетрафторполиэтилен (фторопласт, PFE) устойчив к фтористоводородной кислоте, но его применение в экспериментальной технике ограничено температурой его термического разложения (около 270°С). В работе предлагается новая методика экспериментального исследования фторидных комплексов с использованием аппаратуры, футерованной фторопластом. Эта методика основана на изучении повышения растворимости флюорита в кислых растворах при увеличении концентрации интересующего элемента и

интерпретации такого увеличения как образования комплекса с фторидом. Методика дает возможность изучать температурный интервал 80-260°С при давлении насыщенного пара воды, что является актуальным в свете недостатка данных при температуре выше комнатной. Константы устойчивости фторидных комплексов могут быть экстраполированы в область температуры и давления для конкретных гидротермальных систем с использованием известных моделей, поэтому определение температурной зависимости константы устойчивости также актуально для выявления генезиса рудных месторождений.

Цель и задачи

Цель работы - определение устойчивости и роли фторидных комплексов в переносе бора, железа(III), галлия, циркония и гафния в гидротермальных растворах.

Для этого решались следующие задачи:

- разработка экспериментальной методики определения устойчивости фторидных комплексов по увеличению растворимости флюорита в кислых растворах при повышении концентрации интересующего элемента;

- интерпретация изменения растворимости флюорита как уменьшение активности фтора за счет образования комплекса с интересующим элементом, определение стехиометрии комплекса и расчет свободной энергии образования;

- адаптация методики к исследованию устойчивости фторидных комплексов бора, железа (III), галлия, циркония, гафния, исследование растворимости флюорита в соответствующих системах;

 определение устойчивости хлоридных комплексов галлия для их учета при обработке экспериментов по растворимости флюорита в системе Ga₂O₃-HCl-HF-CaF₂-H₂O;

- расчет термодинамических параметров выявленных фторидных комплексов исследуемых элементов для экстраполяции в широком диапазоне температур и давлений с использованием различных моделей;

расчет растворимости циркона и определение форм переноса фтора,
 бора, железа, галлия, циркония, гафния для условий природных процессов,
 оценка роли фторидных комплексов в миграции этих элементов.

Научная новизна работы

Впервые разработана методика для исследования фторидных комплексов металлов и металлоидов, основанная на измерении растворимости фторида кальция при изменении концентрации этих элементов в кислых растворах. Впервые определены константы устойчивости комплекса $B(OH)F_3^-$ при 155 и 208°С и давлении насыщенного пара воды. Впервые получено значение константы устойчивости комплекса FeF_2^+ при 155°С. Впервые определены константы устойчивости GaCl₃° (*aq*) при 350°С и давлении насыщенного пара воды, для GaCl₄ при 300 и 350°С и давлении насыщенного пара воды, для GaCl₄ при 300 и 350°С и давлении насыщенного пара воды и при 400°С, 500 бар. Впервые определены константы устойчивости комплекса GaF²⁺ при 85, 165, 195, 240 и 255°С и давлении насыщенного пара воды. Впервые определены константы устойчивости комплекса ZrF₆²⁻ при 90, 155, 205 и 255°С и HfF₆²⁻ при 100, 150, 205 и 240°С (всё – при давлении насыщенного пара воды).

Основные защищаемые положения

1. Новая методика экспериментального изучения устойчивости фторидных комплексов металлов и металлоидов при параметрах гидротермального минералообразования основана на исследовании процесса растворимости флюорита. Растворимость CaF₂ растет при увеличении концентраций B, Fe(III), Ga, Zr, Hf в кислых растворах.

2. Использование при термодинамическом моделировании новых данных по комплексообразованию бора, железа и галлия [B(OH)F₃⁻ (81, 155,

208°С и $P_{n.n.}$), FeF₂⁺ (86, 155°С и $P_{H.п.}$), GaF²⁺ (85, 165, 195, 240, 255°С и $P_{n.n.}$), GaCl₃° (*aq*) (350°С и $P_{n.n.}$), GaCl₄⁻ (300, 350°С и $P_{n.n.}$, 400°С и 500 бар)] позволило установить, что фторидные комплексы этих элементов играют существенную роль в ультракислых вулканических водах, но не имеют большого значения для грейзенового процесса.

3. Применение впервые определенных для циркония и гафния констант устойчивости фторидных комплексов [ZrF₆²⁻ : 90, 155, 205, 255°C и P_{н.п.}; HfF₆²⁻: 100, 150, 205, 240°C и P_{н.п.}] при термодинамическом моделировании показывает, что комплекс ZrF₆²⁻ является доминирующим в равновесии с гранитом при концентрации фтора в растворе выше 0.001 моль/кг и отвечает за перекристаллизацию циркона в гидротермальных условиях. Для термодинамических параметров, соответствующих рудообразованию на вольфрамитовом месторождении Спокойнинское (Забайкалье), комплексы ZrF₆²⁻ и HfF₆²⁻ являются преобладающими формами переноса циркония и гафния при температурах 300-500°C.

Практическое значение

Термодинамические константы устойчивости фторидных комплексов B, Fe (III), Ga, Zr, Hf при повышенных температурах могут быть использованы для решения широкого круга фундаментальных и прикладных исследований в области геохимии, химической технологии и создания новых материалов. Результаты исследования уже используются для пополнения термодинамической базы данных Unitherm, а также при проведении практических занятий со студентами по курсу «Экспериментальная геохимия» и семинаров по курсу «Физическая геохимия» для бакалаврской программы «Геология» МГУ имени М.В. Ломоносова.

Личный вклад автора

В основу диссертации положены результаты экспериментального исследования устойчивости фторидных комплексов в гидротермальных растворах. Все экспериментальные работы проводились лично автором в лаборатории экспериментальной геохимии Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. За время выполнения работы было поставлено 377 экспериментов. Обработка полученных экспериментальных данных, расчет значений констант диссоциации, проведение термодинамических расчетов были осуществлены автором лично. Автор участвовала в полевых исследованиях на Мутновском вулкане (Камчатка), проводила опробование термальных источников и химический анализ образцов. Термодинамические расчеты форм переноса элементов для условий, отвечающих условиям рудоотложения на Спокойнинском месторождении вольфрама (Забайкалье), и для растворимости циркона выполнены автором лично.

Публикации и апробация работы

По результатам исследования опубликовано 7 статей, в том числе 3 статьи в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus. Материалы, изложенные в диссертации, представлялись на Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии, геохимии ВЕСЭМПГ (Москва, 2013, 2014, 2016, 2017, 2018), Международной научной конференции студентов, аспирантов И молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2014, 2016, 2017, 2018), Всероссийской конференции, посвящённой 120-летию со дня рождения выдающегося российского ученого академика А.Г. Бетехтина «Основные проблемы в учении об эндогенных месторождениях: новые горизонты», (Москва, 2017), рудных Международной конференции Goldschmidt (Прага, Чехия, 2015), XXVII Всероссийской молодежной конференции с участием исследователей из других стран "Строение литосферы и геодинамика" (Иркутск, 2017), 3-ей

международной научно-практической конференции «Инновации в геологии, геофизике и географии» (Севастополь, 2018).

Благодарности

Автор выражает благодарность Ирине Петровне Родионовой и Яне Вячеславовне Бычковой за помощь в проведении аналитических работ. Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю геолого-минералогических профессору PAH доктору наук, Андрею Юрьевичу Бычкову за помощь и поддержку на всех этапах работы. Автор благодарна кафедры геохимии лаборатории всем сотрудникам И экспериментальной геохимии, особенно Ирине Юрьевне Николаевой и Юлии Анатольевне Поповой за помощь и поддержку на всех этапах работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 15-05-08110, 18-35-00075.

Глава 1. Роль фторидных комплексов в гидротермальном рудообразовании

1.1 Фтор в гидротермальном процессе

Фтор - неметалл семейства галогенов, которое также содержит хлор, бром и йод. Фтор относится к распространенным элементам. Это одновалентный галоген (атомный номер 9), с атомной массой 18,9984. Кларк фтора в земной коре 0.064%. Имеется один стабильный изотоп ¹⁹F. Фтор имеет семь электронов на внешнем уровне и для приобретения устойчивой структуры ему необходимо присоединить один электрон, что определяет его высокую реакционную способность. Является самым активным элементом среди галогенов, так обладает среди них наибольшей электроотрицательностью.

Фтор относительно малораспространенный легкий элемент, в природе имеет единственную валентность -1 (фторид-ион). Геохимическое поведение фтора определяется образованием летучих соединений, изоморфизмом близких по ионным радиусам фторида и гидрооксид-иона. В магматическом процессе он накапливается в расплаве, главные минералы – апатит и силикаты, содержащие гидрооксид. Наибольшие концентрации достигаются в щелочных породах и редкометальных гранитах, входит в состав многих пегматитов. Важный минералов компонент вулканических газов И гидротермальных растворов, является комплексообразователем, обеспечивая перенос элементов-гидролизатов. Перенос в природных водах ограничен растворимостью флюорита и адсорбцией на глинистых минералах. В морской воде не накапливается, выводится из нее при осаждении фосфоритов и на поверхности глинистых минералов.

Основная масса элемента входит в состав силикатных пород, в которых сложный флюорофосфат апатит, Ca₁₀(PO₄)₆F₂ является одним из главных минералов фтора. Вторая часть фтора входит в сложные гидроксисиликаты и гидроксиалюмосиликаты, в которых гидроксильные ионы (OH) могут в

значительной степени замещаться фтором, как это обычно наблюдается в амфиболах и минералах группы слюд (биотите и мусковите). Во многих породах, особенно образованных на поздних стадиях магматической эволюции, количество фтора в таких силикатах может даже быть выше, чем в апатите. В магматических породах встречается и флюорит; в некоторых нефелиновых сиенитах встречается виллиомит, NaF. Разнообразные фторсодержащие гидроксисиликаты и боросиликаты образуются в постмагматических процессах. Среди них необходимо отметить топаз и турмалин.

В кристаллической структуре минералов фтор либо находится в форме однозарядного аниона F^- , либо изредка входит в состав таких комплексных анионов, как (BF₄)⁻, (AlF₆)³⁻, (SiF₆)²⁻, связи в которых носят частично ковалентный характер. Во всех случаях мы можем приписать фтору в минералах радиус около 1.33 Å. Атом фтора в соединениях с чисто ковалентными связями (в органических соединениях или в молекуле F₂) имеет радиус 0.65 Å; это служит примером значительной разницы величин ионного и ковалентного радиуса для сильно электроотрицательных элементов.

Для обсуждения различных возможностей изоморфной смесимости между фтором и другими анионами необходимо сопоставить радиус иона фтора с размерами других ионов. Радиус иона F^- 1.33 Å близок к радиусам ионов (OH)⁻ (1.4-1.6) и O²⁻ (1.32) и заметно отличается от радиусов Cl⁻ (1.8), Br⁻ (1.96), I⁻ (2.20) или S²⁻ (1.74), Se²⁻ (1.91), Te²⁻ (2.16). Отсюда следует, что легче всего осуществляется изоморфизм между одновалентными анионами F⁻ и OH⁻, как это наблюдается в топазе AlSiO₄(OH,F)₂, амфиболах и слюдах; вполне допустимо замещение ионами фтора кислорода, как например, во многих минералах и синтетических соединениях группы пирохлора или в таких парах соединений, как KMoF₅O и KNbF₆.

Близость ионных радиусов однозарядного фтора и двухзарядного кислорода позволяет построить структурные модели кислородных

соединений, используя соединения фтора с аналогичной стехиометрией можно привести следующие примеры (Goldschmidt, 1927):

Li₂BeF₄ и Zn₂SiO₄ KBF₄ и SrSO₄ CaF₂ и ThO₂ LiF и MgO,

в которых вдвое меньшие электростатические заряды фторидов ведут к заметно более низким точкам плавления, твердостям и показателям преломления, включая и свойства соответствующих стекол по сравнению с кислородными соединениями и стеклами.

Главная особенностью химии фтора – образование большого количества соединений в кислой среде, особенно с Al, Si, Fe, Ca, Mg, B, a при pH<2 с Ti, Zr, Hf, Sc, TR; многие из этих соединений хорошо растворимы в воде. Все элементы разделены по участию в эндогенном флюидно- гидротермальном переносе на фторо- и хлорофильные; к первым отнесены лито-, а ко вторым халькомногие сидерофильные элементы (Иванов, 1994). К И фторофильным принадлежат элементы IV группы, к промежуточным III. К особенно фторофильным теоретически отнесены La,Ce, Be, Mg, Mn(II), Al, Sc, Fe(III), As(III), Ga, Cr, In, Ti(IV), Zn, Th, Ge, Sn(IV), Nb, Ta, U(VI), V(V). Так же показано, что один и тот же элемент с увеличением валентности становится все более фторофильным.

Фтор относительно слабоминералогенный элемент. Установлено 134 его минерала, среди которых 58 силикатов, 26 форидов, 11 гидрофторидов, 10 карбонатов, 9 фосфатов и гидрофосфатов, 9 оксидов, по 4 арсената и сульфата, 2 бората, 1 гидроксохлорид (Иванов, 1994).

1.2 Изученность фторидных комплексов

Фторидные комплексы бора

Работы по изучению водных растворов тетрафтороборной кислоты проводились с начала 19-го века. Растворы этой кислоты обладают сильнокислой реакцией, вызванной резким усилением кислотной диссоциации HF в результате связывания F⁻ в весьма прочный комплексный ион BF₄⁻.

$$HF = H^+ + F^-$$

 $F^- + BF_3 = BF_4^-$

И. Г. Рысс (Рысс, 1956) показал, что гидролиз BF₄⁻ описывается уравнением реакции:

$$BF_4 + H_2O = BF_3OH + HF$$

Степень гидролиза HFB₄ возрастает с повышением температуры. В работах И.Г.Рысс была изучена также её зависимость от концентрации KBF₄ при температурах 20, 25, 80, 90 и 100°C и вычислены средние значения констант равновесия гидролиза (Рысс, 1956). В работе (Wamser, 1948) при комнатной температуре были определены значения константы и степени гидролиза HBF₄, которые находятся в согласии с данными (Рысс, 1956). Результаты (Wamser, 1948) в ряде работ были интерпретированы как образование $BF_2(OH)_2^-$, поскольку соответствующая кислота известна в свободном виде. Однако в последующих работах (Рысс, 1956) было показано, что в растворе преобладает только BF_3OH^- , а эти комплексы оказались взаимоисключающими.

Фторидные комплексы железа

В работе (Connick et al., 1956) были изучены фторидные комплексы железа потенциометрическим методом при 15, 25, 35°С и получены ступенчатые константы реакций для FeF^{2+} , FeF_2^+ , FeF_3° (*aq*). Измерялся потенциал ферримагнитного полуэлемента в зависимости от концентрации плавиковой кислоты. Рассчитаны константы равновесия и свободные энергии реакций, а также энтропия при ионной силе 0.5: $\text{Fe}^{3+} + \text{HF} = \text{FeF}^{2+} + \text{H}^+$, $\text{FeF}^{2+} + \text{HF} = \text{FeF}_2^+ + \text{H}^+$ и $\text{FeF}_2^+ + \text{HF} = \text{FeF}_3 + \text{H}^+$.

В работе (Dodgen, Rollefson, 1949) представлены результаты измерения потенциала ферро-ферритного электрода в зависимости от концентрации фтористоводородной и хлорной кислот и количественной интерпретации данных, предполагая существование комплексных ионов FeF^{2+} и FeF_{2^+} и FeF_{3} молекул в растворе. По результатам экспериментов определены константы реакций при 25°C и ионной силе 0.5: $Fe^{3+} + HF = FeF^{2+} + H^+$, $FeF^{2+} + HF =$ $FeF_{2^+} + H^+$.

Так же константы диссоциации комплексов FeF²⁺, FeF₂⁺ получены в paботе (Yalman,1961) методом потенциометрических измерений при 25°С. В paботе (Soli, Byrne, 1996) было исследовано комплексообразование Fe (III) и фтора в 0.68М растворе перхлората натрия при 25°С потенциометрическим методом. Оценка комплексообразования Fe(III) с фторид-ионами дала следующие результаты: $\log_F\beta_1 = 5.155$, $\log_F\beta_2 = 9.107$, $\log_F\beta_3 = 11.96$, $\log_F\beta_4 = 13.75$, где $\log_F\beta_n = 5.155 = [FeF_n^{(3-n)}]$ [Fe³⁺] - ¹ [F⁻] - ⁿ. Полученные работе ступенчатые константы комплексообразования фтора *F*K_{n+1} (где $\log_F K_{n+1} = \log_F \beta_n$) указывают на то, что K_{n+1}/K_n = 0,072 ± 0,01.

Фторидные комплексы галлия

Галлий(III) образует довольно прочные комплексы с фтор-ионом. GaF^{2+} Константы стабильности были определены В нескольких исследованиях (табл.1.2.1). В работе (Клейнер, Гридчина, 1960) имеются результаты определения состава и прочности фтористых комплексов галлия в разбавленных 20°C. Использован водных растворах при метод конкурирующего комплексообразования. Исследовалось уменьшение окрашенного комплекса галлия (III) со стильбазо при добавлении фтористого натрия. Определена константа диссоциации GaF^{2+} . В работе (Wilson, Taube, 1952) константа комплекса GaF²⁺ получена путем измерения изменений оптической плотности раствора при 25°С. Лиганд-индикаторным методом в работе (Михайлюк, Гордиенко, 1974) изучено взаимодействие между $Ga(ClO_4)_3$ и HF. Обнаружены комплексы состава GaF^{2+} и $GaHF^{3+}$. Рассчитаны обратные логарифмы констант неучтойчивости этих комплексов при ионной силе равной 1 и 25°С. В работе (Yuchi et al., 1987) потенциометрическим методом при ионной силе равной 0.1 и 25°C определены константы образования комплексов GaF²⁺ и GaF₂⁺. Регрессия доступных данных для 25°С дает значение константы стабильности при бесконечном разведении Экстраполированные данные разнятся $lg\beta_1 = 5.1$. co значениями при бесконечном разведении, приведенными в работе (Jablonski and Jablonski, 1978) почти на 0.5 логарифмических единиц. Поэтому, есть значительная неопределенность в представлении этих данных.

Электролит		t,°C		Истонник				
			GaF ²⁺	GaF_{2}^{+}	GaF ₃ ⁰	GaF₄⁻	nero mak	
0.5	М	NaClO ₄	25	5.01	_	—		1
0.004-0.04	М		20	4.54	8.34	11.1	12.6	2
0.004	М		20	4.51	_	—	_	2
1	М	NaClO ₄	25	4.38	_	—	_	3
1	М	NaClO ₄	25	3.3		—		4
0			25	5.58		—		5
0.1	М	KNO ₃	25	4.49	7.99	—		6

Таблица 1.2.1. Константы образования фторидных и хлоридных комплексов галлия. 1 - (Wilson and Taube, 1952), 2 - (Kleiner and Gridchina, 1960), 3 - (Wilson and Taube, 1952), 4 - (Mikhailyuk and Gordienko, 1974), 5 - (Jablonski and Jablonski, 1978), 6 - (Yuchi et al., 1987).

Фторидные комплексы циркония

В работе (Ahrland et al., 1963) получены константы фторидных комплексов Zr с помощью катионообменных измерений при 20°С. Так же в работе (Connick R., Mcvey W., 1948) определена стабильность фторидных комплексов циркония путем измерения коэффициента экстракции в зависимости от концентрации плавиковой кислоты при 25°С. Данные этих двух работ хорошо согласуются. В работе (Noren B., 1967) определены константы устойчивости фторидных комплексов циркония потенциометрическим методом при 20°С.

При повышенных температурах исследована растворимость бадделеита в растворах HF и определены константы устойчивости комплексов $Zr(OH)_3F^{\circ}$ (*aq*) и $Zr(OH)_2F_2^{\circ}$ (*aq*) в работах Б.Н.Рыженко с соавторами (Ryzhenko et al., 2008), и (Migdisov et al., 2011).

В работе (Ryzhenko et al., 2008) определена растворимость бадделеита ампульным методом в растворах HCl, HF, H₂SO₄, NaOH, Na₂CO₃ при 500°C, 1000 бар. Бадделеит является единственным продуктом (твердой фазы), установленным в экспериментах. Из данных о растворимости ZrO₂ (бадделеита) получены следующие величины констант равновесий (согласованные со свободными энергиями Гиббса всех участников реакций) $ZrO_{2(kp)} + H_2SO_4 = Zr(OH)_2SO_4^{\circ} (aq) (pK^{\circ} = 4.95), ZrO_{2(kp)} + 2H_2SO_4 = Zr(SO_4)_2$ $+ 2H_2O (pK^\circ = 3.74), ZrO_{2(KD)} + H_2O + HF^\circ (aq) = Zr(OH)_3F^\circ (aq) (pK^\circ = 3.35),$ $ZrO_2(\kappa p) + 2HF^{\circ}(aq) = Zr(OH)_2F_2^{\circ}(aq) (pK^{\circ} = 2.37), ZrO_2(\kappa p) + 2H_2O + OH^{\circ}$ =Zr(OH)₅⁻ (р $K^{\circ} = 4.39$) при 500°С, 1000 бар. Выполнена оценка констант ионизации хлоридных, фторидных, сульфатных и гидроксокомплексов Ha циркония. основании экспериментальной информации И термодинамической информации, полученной из экспериментальных данных и электростатической модели ионизации электролитов, показано, что накопление циркония в высокотемпературных флюидах при 500°C, 1000 бар не может превышать n мг/кг H₂O.

В работе (Migdisov et al., 2011) была также исследована растворимость бадделеита и формы переноса циркония в растворах НГ при температурах до 400°С и давлениях до 700 бар. Эксперименты при 100-250°С и давлении насыщенного водяного пара проводили в тефлоновых реакторах. Чтобы связать данные экспериментов при 100-250°С и давлении насыщенного пара с данными работы (Ryzhenko et al., 2008) для 500°С и 1000 бар, проведены эксперименты при 400°С и 700 бар (Migdisov et al., 2011) в экзоклаве с золотыми ампулами. Полученные данные в работе (Migdisov et al.,2011) свидетельствуют о том, что в HF-несущих растворах цирконий переносится главным образом в форме оксифторидов $ZrF(OH)_3^{\circ}$ (aq) и $ZrF_2(OH)_2^{\circ}$ (aq). Константы образования ($Zr^{4+} + nF^{-} + mOH^{-} = ZrF_n(OH)_m^{\circ}$ варьируются от 43,7 при 100°С до 46.41 при 400°С для ZrF(OH)₃° (*aq*) и от 37.25 при 100°С до 43.88 при 400°С для $ZrF_2(OH)_2^{\circ}$ (*aq*). По полученным данным определено, что растворимость бадделеита на порядок выше, чем предсказанная по теоретическим экстраполяциям на основе простых видов фторидных комплексов (ZrF_3^+ - ZrF_6^{2-}). Вместе с тем, авторы не показывают способ экстраполяции данных по устойчивости этих комплексов на высокие температуры.

Модельные расчеты, выполненные для циркона, показывают, что цирконий может переноситься водными растворами в концентрациях, достаточных для учета концентрации этого металла в условиях, обычно встречающихся в богатом фторидами природном гидротермальном растворе (Migdisov et al., 2011).

Фторидные комплексы гафния

В литературе имеется несколько работ по устойчивости фторидных комплексов гафния. В работе (Noren, 1967а) определены константы устойчивости фторидных комплексов гафния потенциометрическим методом при 20°C с использованием электрода Fe^{3+/}Fe²⁺. Константы устойчивости определены для реакций вида:

 $HfF_{(n-1)} + HF = HF_n + H^+$, где n=1-6.

Все измерения проводились в 4М HClO₄ при 20°С. Полученные константы приведены в табл. 1.2.2. Области преобладания данных комплексов показаны на рис.1.2.1.

В еще одной работе (Noren, 1967b) были также определены константы устойчивости фторидных комплексов гафния, но с помощью катионообменных измерений при 20°С в 4М HClO₄.

Таблица 1.2.2. Константы устойчивости фторидных комплексов гафния (IV) в 4М растворах HClO₄.

метод	$K_1 \ 10^{-5}$	$K_2 \ 10^{-4}$	$K_3 \ 10^{-3}$	<i>K</i> ₄ 10 ⁻²	$K_5 \ 10^{-2}$	<i>K</i> ₆
экстракция	3.3 ±0.2	1.1 ±0.2	0.9 ±0.2	2 ±0.1	0.7 ±0.5	
растворителем						
ЭДС		1.2 ± 0.4	1.1 ±0.2	1.6 ±0.3	0.5 ±0.1	3 ±2



Рисунок.1.2.1. Поля преобладания фторидных комплексов гафния в 4М растворе HClO₄ (Noren, 1967а): сплошная линия - экстракция растворителем, пунктир – метод ЭДС.

Глава 2. Методика экспериментального исследования

2.1 Прямой метод растворимости

Для изучения фторидных комплексов галлия необходимо иметь данные по устойчивости его хлоридных комплексов, так как эксперименты проводятся в хлоридных растворах. Но такие данные в литературе имеются только при комнатной температуре.

Изучение растворимости оксида галлия Ga₂O₃ проводилось при 300, 350°С и давлении насыщенного пара воды и 400°С и давлении 500 бар в растворах H₂O-NaCl ±HCl в автоклавах конструкции ИЭМ РАН из титанового сплава BT-8 объемом около 50 мл. Эксперименты проводились в растворах NaCl 0.001 – 5 моль/кг, приготовленных на дистиллированной воде и 0.01; 0.005 М растворах HCl. В качестве твердой фазы использовался оксид галлия классификации х.ч., представляющий собой мелкокристаллический проводился порошок. Ряд опытов с кристаллами оксида галлия, синтезированными из расплава в Институте кристаллографии РАН. Эти кристаллы имели игольчатую форму и в длину достигали 1 мм. Для использовалась бидистиллированая приготовления растворов вода И кристаллический хлорид натрия классификации х.ч. и соляная кислота, приготовленная из стандарт-титра. Экспериментальный раствор готовился разбавлением исходного 1 M раствора хлорида натрия и 0.1 M раствора соляной кислоты.

Мелкокристаллический оксид галлия помещался в контейнер в верхней части автоклава для обеспечения равновесия только при температуре опыта (рис. 2.1.1). Крупные кристаллы помещались непосредственно на дно автоклава. Коэффициент заполнения автоклава рассчитывался по свойствам воды для достижения необходимого давления. Закрытые автоклавы помещались в предварительно нагретую трубчатую печь. Температура

регулировалась с помощью ПИД-регулятора ОВЕН-ТРМ-10 с точностью ±3°С.



Рисунок 2.1.1. Схема-разрез автоклава в опыте.

Для определения времени установления равновесия была проведена кинетическая серия при 350°С. Различные схемы опытов позволили Опыты получить подход К равновесию сверху И снизу. с мелкокристаллическим оксидом галлия показали подход к равновесию сверху, опыты с кристаллами – подход к равновесию снизу (рис. 2.1.2.). Оксид галлия имеет ретроградную растворимость, В случае мелкокристаллической фазы растворение начиналось, вероятно, раньше, чем температура. Высокая удельная достигалась заданная поверхность мелкокристаллической фазы обеспечивала быстрое растворение в начале контакта с раствором. Поэтому концентрация галлия в растворе была выше равновесной и снижалась при выдерживании автоклава в течение суток. Кристаллы оксида галлия имеют относительно небольшую поверхность,

поэтому скорость установления равновесия ниже. Поэтому, несмотря на то, что кристаллы с самого начала находились в растворе, установление равновесия происходило снизу.



Рисунок. 2.1.2. Зависимость растворимости оксида галлия от продолжительности эксперимента с разными препаратами оксида галлия (T=350°C, давление насыщенного пара воды, mHCl=0.01моль/кг, mNaCl=0.1моль/кг). Сплошная линия – крупные кристаллы, подход к равновесию снизу; пунктирная линия – мелкодисперсный оксид галлия (III), подход к равновесию сверху.

Кинетическая серия позволила установить, что за 7 суток при 350°С равновесие устанавливается, с такой продолжительностью проведены все эксперименты. По истечении срока автоклавы закаливали в холодной воде. Пробы извлекались при помощи шприца и отфильтровывались через мембранный фильтр 0.45 мкм.

Для определения содержания галлия в смывных растворах был применен колориметрический метод с галлионом (Дымов, Савостин, 1968). В присутствии галлия в слабокислой среде розовая окраска раствора изменяется на ярко-голубую. Оптимальным для определения галлия является

pH 2,4-3,4. Максимум светопоглощения наблюдается при 600 нм. Чувствительность реакции при pH=3,2 составляет 0,2 мкг Ga в 5 мл раствора. Между интенсивностью окраски и концентрацией галлия в растворе соблюдается прямо пропорциональная зависимость. Алюминий и индий образуют окрашенные соединения с галлионом при pH=3,2. Однако в более кислой среде (pH=2,4) можно определять галлий и в присутствии этих элементов при отношении Ga:Al=1:50 и Ga:In= 1:50. Мешают также, образуя окрашенные соединения Ni, Ti, Bi и Cu.

Для применения методики к экспериментальным растворам она была доработана, так как pH в этих растворах был слишком низким. Для анализа галлия в среде 0,01М HCl был использован гидрофталатный буфер (pH=4,01), а также подобрано соотношение буфер – раствор, в итоге pH аналитических растворов был равен 3.

Ход определения: в сосуд для колориметрирования наливают 10 мл исследуемого раствора, затем 10 мл буферного раствора (pH=4,01), 1 мл 1% раствора гидроксиламина солянокислого и 5 мл 0,01% раствора галлиона, хорошо перемешивают полученный раствор и оставляют на 10-15 минут. По прошествии необходимого времени проводят сравнение возникшей окраски с эталонами, приготовленными в аналогичных условиях одновременно с исследуемой пробой. Калибровочная кривая строилась по стандартам в интервале: 0,2 мг/л - 1 мг/л.

Определение оптической плотности растворов проводилось на спектрофотометре PortLab-501 в кюветах 1 см относительно раствора 0.01 М HCl с добавлением всех реагентов при длине волны 600 нм. По стандартным растворам строился калибровочный график. По этому графику определялись концентрации в пробах. Следует учесть, что возникающая окраска постепенно усиливается, и через 3-4 часа эталоны по интенсивности окраски становятся плохо различимы.

Воспроизводимость измерений по одной пробе составила 5%, в работе (Некрасов, 2012) было показана хорошая сходимость с анализом ICP-MS. Твердая фаза после опытов исследовалась рентгенофазовым анализом на дифрактометере ДРОН-3. Во всех случаях был обнаружен оксид галлия, что отвечает его устойчивости в условиях опытов.

2.2 Растворимость флюорита

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. Ранее аналогичный принцип был успешно использован для исследования хлоридных комплексов цинка (Ruaya,Seward, 1986) по увеличению растворимости хлорида серебра. Сводка исследований приведена в работе (Холланд, Малинин, 1982). Растворение флюорита сопровождается существенной диссоциацией на ионы. Добавление NaF к водным растворам понижает растворимость флюорита в той мере, которая количественно объясняется влиянием общего иона. Поэтому комплексы типа CaF_n²⁻ⁿ не вносят значительного вклада в растворимость флюорита в водных растворах.

Для начала была экспериментально исследована растворимость флюорита в системе CaF₂-HCl-H₂O при 208°C и давлении насыщенного пара воды. Для опытов был использован флюорит Калангуйского месторождения в Забайкалье. Содержания примесей приведены в табл. 2.2.1.

Из монокристалла были изготовлены цилиндры диаметром 8 мм, высотой 5 мм и массой около 0.7 г (рис. 2.2.1.).

	ppm
Ва	104
La	15.57
Ce	24.82
Pr	2.43
Nd	8.03
Sm	1.62
Eu	0.56
Gd	2.05
Tb	0.35
Dy	2.67
Но	0.54
Er	1.81
Tm	0.31
Yb	2.38
Lu	0.36
Th	0.02
U	0.01

Таблица 2.2.1. Содержания элементов в флюорите Калангуйского месторождения.

Перед использованием цилиндры флюорита взвешивались на аналитических весах Mettler Toledo AG204 DeltaRange. Эксперименты проводились в стальных обоймах с фторопластовыми вкладышами. Цилиндры флюорита закреплялись на крышке вкладыша с помощью снежинки из тефлоновой ленты (рис. 2.2.2.). Пеналы помещались в предварительно нагретый сушильный шкаф СНОЛ крышкой вниз, чтобы кристалл находился в контакте с раствором. Продолжительность опытов была определена по результатам кинетической серии и составляла для разных температур от 4 до 10 суток. После выдерживания при постоянной температуре обоймы закаливались в холодной воде, предварительно перевернутые крышкой вверх. При этом контакт флюорита с раствором прерывался, чтобы избежать растворения или отложения вещества. После охлаждения пеналы раскрывались, цилиндры флюорита извлекались, промывались дистиллированной водой, высушивались до постоянной массы нал силикагелем и взвешивались.



Рисунок 2.2.1. Цилиндр флюорита из монокристалла Калангуйского месторождения.



Рисунок 2.2.2. Схема – разрез обоймы в опыте.

Для определения экспериментальной погрешности была проведена серия экспериментов из 6 опытов по растворимости флюорита в растворах 0.05m HCl. Значение стандартного отклонения составило 1.13 ммоль/кг (табл. 2.2.2).

№ опыта	Са, ммоль/кг
1	13.11
2	12.30
3	14.25
4	14.78
5	12.52
6	14.82
ср.значение	13.63
станд.отклон.	1.13
доверит.интер.	0.91

Таблица 2.2.2. Растворимость флюорита в растворах 0.05m HCl.

Опыты показали, что растворимость флюорита при 208°С и давлении насыщенного пара воды увеличивается с ростом концентрации HCl. Эти эксперименты были смоделированы путем расчета соответствующих равновесий по программе HCh с использованием базы данных Unitherm (Шваров, 2008). Расчет и экспериментальные данные показали хорошую сходимость при низкой ионной силе раствора; значимое расхождение наблюдается при I>0.06 (рис. 2.2.3.). Это расхождение может быть связано с расчетом коэффициентов активности некоторых ионов по уравнению Дебая-Хюккеля или с погрешностями в константах устойчивости хлоридных комплексов кальция. Поэтому для экспериментального исследования устойчивости фторидных комплексов нами была выбрана ионная сила раствора 0.01-0.06.



Рисунок 2.2.3. Растворимость флюорита при 208°С в зависимости от концентрации HCl: 1 - экспериментальные данные; 2 - расчет с использованием константы диссоциации HF по (Shock et al., 1992); 3 - расчет с использованием константы диссоциации HF, оптимизированной в данной работе.

Растворимость флюорита увеличивается с ростом кислотности и уменьшается с увеличением концентрации НF. Изменение растворимости может быть определено весовым методом по потере массы образца флюорита после опыта.

Для изучения фторидных комплексов В, Ga, Fe, Zr, Hf была применена данная методика. Эксперименты по растворимости флюорита проводились в зависимости от концентраций этих элементов в растворе, HF и HCl. Экспериментальный раствор был приготовлен путем разбавления кислот. Исходный раствор HCl был приготовлен из стандарт-титра, а HF – из концентрированной кислоты классификации х.ч., концентрация которой была определена титрованием.

Экспериментальное исследование фторидных комплексов железа проводилось в системе FeCl₃-HCl-HF-CaF₂ при 86 и 155°C (давление насыщенного пара воды). Хлорид железа вводился в виде навесок жидкой фазы.

Экспериментальное исследование фторидных комплексов бора проводилось в системе B(OH)₃-HCl-HF-CaF₂ при 81, 155, 208°C (давление насыщенного пара воды). Борная кислота вводилась в виде навесок твердой фазы.

Экспериментальное исследование фторидных комплексов галлия проводилось в системе Ga₂O₃-HCl-HF-CaF₂ при 86,165, 200 и 250°C (давление насыщенного пара воды). Оксид галлия вводился в виде раствора Ga₂O₃ в HCl.

Экспериментальное исследование фторидных комплексов циркония проводилось в системе ZrOCl₂-HCl-HF-CaF при 90, 155, 210 и 255°C (давление насыщенного пара воды). ZrOCl₂ вводился в виде навесок твердой фазы.

Экспериментальное исследование фторидных комплексов гафния проводилось в системе HfO(NO₃)₂-HCl-HF-CaF при 100, 150, 205 и 240°C (давление насыщенного пара воды). HfO(NO₃)₂ вводился в виде навесок твердой фазы.

2.1 Обработка результатов

В условиях экспериментов концентрация HCl и HF не позволяла строго буферировать кислотность раствора, определение стехиометрии комплекса по наклону линии на графиках в логарифмических координатах невозможно. Поэтому для обработки результатов использовалась программа OptimA (Shvarov, 2015).

Программа OptimA определяет свободную энергию Гиббса ряда частиц в водном растворе по экспериментальным данным и оценивает их точность. Анализ проводится путем минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных характеристик водного раствора от их значений, полученных путем расчета равновесного состава раствора BO всех экспериментах, проводимых при одинаковой температуре и давлении. Решение прямой термодинамической задачи расчёта химических равновесий в водных растворах выполняется с помощью пакета HCh (Шваров, 2008). В процессе оптимизации программа OptimA неоднократно запрашивает равновесные составы экспериментальных водных растворов, поэтому программа Гиббс (компонент пакета HCh, который рассчитывает равновесие) должна иметь полный набор растворенных веществ и их термодинамические свойства. Для этого при подготовке исходных данных необходимо создать с помощью пакета HCh системный файл, описывающий систему, который может содержать водный раствор, твердые фазы и / или газовую фазу (Shvarov, 1999), и включает виды и вещества, термодинамические параметры которых хранятся в базе данных Unitherm. В качестве источника данных программа OptimA использует рабочую книгу программы MS Excel, в неё же записывает и полученные результаты.

Программа может обрабатывать данные одновременно по нескольким экспериментам, выполненным в одной и той же химической системе (но с разными составами) при одних и тех же условиях (температуре и давлении).

Термодинамические данные для расчетов были взяты из стандартной базы данных Unitherm, входящей в пакет HCh для Windows. В результате по оптимизированным свободным энергиям были посчитаны константы устойчивости для фторидных комплексов по уравнению: $\Delta G_r = -RT \ln K$, где R - универсальная газовая постоянная, T - температура в Кельвинах. В таблице 2.3.1 представлены свободные энергии для частиц, которые были использованы для расчетов констант устойчивости.

	25	50	100	150	200	250	Ссылка
H ₂ O	-237.141	-238.966	-243.045	-247.627	-252.654	-258.078	UT
OH-	-157.261	-156.842	-155.434	-153.361	-150.409	-145.989	UT
HF (aq)	-299.834	-302.247	-307.411	-312.971	-318.875	-325.077	Shock et al.,1988
HF_2^-	-584.660	-587.284	-592.477	-597.388	-601.912	-605.978	UT
F	-281.751	-281.316	-279.920	-277.827	-274.861	-270.625	Shock et al.,1988
Ca ²⁺	-162.088	-156.969	-146.251	-134.823	-122.445	-108.754	Shock et al.,1988
CaF^+	-842.646	-842.377	-841.864	-841.220	-840.249	-838.726	UT
Fe ³⁺	-17.238	-10.172	4.621	20.305	37.084	55.296	Shock et al.,1988
Ga ³⁺	-162.088	-156.969	-146.251	-134.823	-122.445	-108.754	UT
Zr^{4+}	-557.602	-546.055	-522.843	-499.189	-474.646	-448.660	UT
Hf^{4+}	-554.798	-543.156	-519.748	-495.889	-471.134	-444.928	UT
$B(OH)_3(aq)$	-968.763	-972.686	-980.837	-989.363	-998.246	-1007.498	Shock et al.,1988

Таблица 2.3.1.Значения g^o_T (кДж/моль) соединений, использованных в расчетах.

Глава 3. Устойчивость фторидных комплексов

3.1 Устойчивость хлоридных комплексов галлия

Для изучения фторидных комплексов галлия необходимо иметь данные по устойчивости его хлоридных комплексов, так как эксперименты проводились в хлоридных растворах. Изучение растворимости оксида галлия Ga₂O₃ проводилось при 300, 350°C и давлении насыщенного пара воды и 400°C и давлении 500 бар в растворах H₂O-NaCl ±HCl.

В водных растворах NaCl концентрация галлия слабо возрастает с ростом концентрации хлорид-иона (рис. 3.1.1.), в присутствии HCl при увеличении содержания хлорид-иона растворимость увеличивалась быстро. Растворимость оксида галлия в нейтральных растворах при 300° С определяется образованием гидроксокомлекса Ga(OH)₄- ^{(Diakonov et al., 1997). Добавление хлорида натрия к нейтральным растворам не приводит к заметному увеличению растворимости Ga₂O₃, а это значит, что в этих условиях нет преобладания хлоридных комплексов. В кислых растворах растворимость оксида галлия значительно увеличивается при добавлении хлорида натрия, что означает образование хлоридных комплексов.}

Поскольку в условиях опыта концентрация HCl не позволяла строго буферировать кислотность раствора, определение стехиометрии комплекса по наклону линии на графиках в логарифмических координатах невозможно. Поэтому для обработки результатов использовалась программа OptimA (Shvarov, 2015).

Термодинамические данные для расчетов были взяты из стандартной базы данных Unitherm, входящей в пакет HCh для Windows. Параметры модели HKF для расчета свободных энергий образования гирооксокомплексов галлия приняты по (Benezeth et al., 1997; Diakonov et al., 1997), иона Ga³⁺ - из базы SPRONS98. Коэффициенты активности рассчитывали по уравнению Дебая-Хюккеля в 3-м приближении. Ряд экспериментов проводился при высокой ионной силе раствора, где расчет по

данному уравнению не дает надежных результатов. Несмотря на это, все данные обработаны единым образом.



Рисунок. 3.1.1. Зависимость растворимости оксида галлия от концентрации хлорид-иона в растворе при 300°C и давлении насыщенного пара воды (а), при 350°C и давлении насыщенного пара воды (б), при 400°C и 500 бар (в). Точки – эксперименты, линии – расчеты по оптимизированным термодинамическим данным.1 – 0.01 моль/кг HCl; 2 – 0.005 моль/кг HCl; 3 – водные растворы.

В расчетах была учтена возможность образования хлоридных комплексов галлия $GaCl_n^{3-n}$ с n=1-4, согласно исследованиям при низких температурах (Kraus et. al., 1954), а также несколько возможных гидроксохлоридных комплексов GaOHCl₂° (*aq*) и GaOHCl₃⁻. Как отмечалось выше, растворимость оксида галлия увеличивается с ростом концентрации соляной кислоты и хлорида натрия. По экспериментальным данным с использованием программы OptimA были определены свободные энергии образования и рассчитаны константы диссоциации комплексов Ga(OH)₄⁻, GaCl₃° (*aq*), GaCl₄⁻:

$$Ga(OH)_{4}^{-} = Ga^{3+} + 4OH^{-},$$
 (1)

$$GaCl_{3}^{o}(aq) = Ga^{3+} + 3Cl^{-}, \qquad (2)$$

$$GaCl_4 = Ga^{3+} + 4Cl^{-}.$$
 (3)

Как показали расчеты, в условиях эксперимента только эти три комплекса имеют поля преобладания. Оценка точности констант была вычислена среднеквадратичное отклонение расчетной как И экспериментальной растворимостей в области преобладания каждого комплекса. В дальнейшем ошибки указаны как величина среднеквадратичного отклонения. Вычисленные значения констант И свободные энергии образования комплексов (g°_{T}) приведены в табл. 3.1.1.

Условия	Характеристики	Ga(OH)4 ⁻	GaCl ₃ ° (aq)	GaCl ₄ ⁻
300°C	рК	37.8 ±0.24	Нет ланных	12.63 ±0.22
85.8 бар	<i>g°_T</i> кДж∕моль	-1062.60		-759.135
350°C	рК	40.7 ±0.26	13.68±0.31	16.10 ± 0.29
165.2 бар	<i>g°_T</i> кДж∕моль	-1057.998	-613.171	-765.609
400°C	рК	40.99 ±0.21	Нет ланных	15.53 ±0.20
500 бар	<i>g°_T</i> кДж∕моль	-1098.34		-779.77

Таблица 3.1.1. Термодинамические характеристики комплексов галлия.

При 300°С результаты расчета растворимости в воде по параметрам модели НКГ из работы (Diakonov et al., 1997) показали удовлетворительную сходимость с экспериментальными значениями. Основные реакции растворения оксида галлия в этих условиях:

$$0.5Ga_2O_3 + 1.5H_2O = Ga(OH)_3^{\circ} (aq),$$
(4)

$$0.5Ga_2O_3 + 2.5H_2O = Ga(OH)_4^- + H^+.$$
(5)

Вычисленная константа диссоциации Ga(OH)₄⁻ по экспериментальным данным составила р $K_1(300^{\circ}\text{C}) = 37.8 \pm 0.24$, что значимо не отличается от расчетного значения р K_1 =38.1 (Diakonov et al., 1997). Расчет при 350°C показал, что экстраполяция свойств Ga(OH)₄- по параметрам модели HKF из (Diakonov et al., 1997) приводит к завышению растворимости. Вычислено значение экспериментальное $Ga(OH)_4^$ константы диссоциации $pK_1(350^{\circ}C) = 40.7 \pm 0.26$, которое отличается от расчетной величины $pK_1 = 41.7$. Поскольку в работе (Diakonov et al., 1997) эксперименты ограничивались 300°С, полученная нами величина может быть рекомендована для уточнения НКГ параметров комплекса. При 400°С и 500 бар было получено значение $pK_1 = 40.99 \pm 0.26$. Сопоставление наших результатов с литературными данными приведено на рис. 3.1.2.


Рисунок. 3.1.2. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений константы диссоциации Ga(OH)₄⁻. 1 – данные Diakonov et al.(1997); 2 – настоящая работа, давление насыщенного пара воды, 3 – настоящая работа, 500 бар; 4 – расчет при давлении насыщенного пара воды; 5 – расчет при 500 бар.

Перед постановкой эксперимента были проведены предварительные расчеты зависимости растворимости оксида галлия при преобладании различных хлоридных комплексов при условиях эксперимента. Для расчетов использовался программный HCh (Шваров, 2008). комплекс свойства Термодинамические комплексов оценены по константе устойчивости при 25°С (Kraus et al., 1954). Результаты расчетов показали, что образование хлоридных комплексов приводит к росту растворимости при увеличении концентрации хлорида и уменьшении рН по реакции:

$$0.5Ga_2O_3 + nCl^- + 3H^+ = GaCl_n^{3-n} + 1.5H_2O.$$
 (6)

Наблюдаемое в экспериментах увеличение растворимости в растворах HCl при добавлении хлорид-иона может обеспечить только преобладание комплекса GaCl₄⁻. Заметная доля комплекса GaCl₃° (*aq*) была отмечена только при 350°C в растворах 0.005 М HCl при концентрациях NaCl менее 0.1 моль/кг. В этих условиях определена константа диссоциации GaCl₃° (*aq*) р K_2 =13.68±0.31.

В экспериментах с растворами соляной кислоты и хлорида натрия преобладает комплекс GaCl₄⁻, единственный, который в этих условиях может обеспечить наблюдаемую зависимость от концентрации хлорид-иона. Определены константы диссоциации GaCl₄⁻: $pK_3(300^{\circ}C) = 12.63 \pm 0.22$; $pK_3(350^{\circ}C) = 16.10 \pm 0.29$; $pK_3(400^{\circ}C, 500 \text{ Gap}) = 14.67 \pm 0.28$.

С использованием полученных констант диссоциации были построены диаграммы преобладания форм переноса галлия в гидротермальных растворах при условиях экспериментов (рис. 3.1.3). Для прочих гидроксокомплексов значения рассчитаны по параметрам модели HKF из (Benezeth et al., 1997).

Комплекс GaCl₄⁻ преобладает в кислых растворах, а при высоких концентрациях хлорида – и в нейтральных. При этом для алюминия хлоридные комплексы не имеют сколько-нибудь существенного значения. В случае различных форм переноса может возникать разделение галлия и алюминия в гидротермальном процессе. Для большинства гидротермальных месторождений (колчеданных, жильных полиметаллических, эпитермальных) кислые растворы с высоким содержанием хлорида не характерны. Следовательно, формы переноса галлия и алюминия одинаковы, что определяет отсутствие их заметного разделения. Условия преобладания GaCl₄⁻ могут реализовываться на грейзеновых месторождениях (Бычков, Матвеева, 2008). В результате галлий переносится в гидротермальных



Рисунок. 3.1.3. Диаграммы полей преобладания комплексов галлия в зависимости от pH и pCl при давлении насыщенного пара воды: 300°С (а), 350°С и (б), при 400°С и 500 бар (в).

3.2 Устойчивость фторидных комплексов галлия

В литературе данные по устойчивости фторидных комплексов галлия имеются только при комнатных температурах. Поэтому целью данной работы было экспериментально исследовать устойчивость фторидных комплексов галлия при повышенных температурах. Оценить эти значения можно, используя электростатическую модель Рыженко (Рыженко, 1974) и ее модифицированный аналог (Брызгалин и Рафальский, 1992).

Поскольку фторид галлия легко подвергается гидролизу и образует метастабильный кристаллогидрат GaF₃*3H₂O (Дымов, Савостин, 1968), использование его для опытов по растворимости вызывает экспериментальные трудности. Кроме того, присутствие фторида мешает аналитическому определению галлия колориметрическими методами. Поэтому экспериментальное исследование фторидных комплексов галлия проводилось на основе измерения растворимости флюорита в зависимости от концентрации галлия. Исследование растворимости флюорита проводилось при 85, 165, 200, 240 и 255°C и давлении насыщенного пара воды в системе CaF₂-HCl-GaCl₃-HF. Эксперименты проводились В зависимости OT концентрации Ga, HCl и HF. Результаты показали, что растворимость флюорита увеличивается с ростом концентрации галлия и HCl. С ростом температуры растворимость также флюорита увеличивается. Результаты экспериментального исследования растворимости флюорита в зависимости от концентрации галлия при 85, 165, 200, 240 и 255°C и давлении насыщенного пара воды представлены на рис.3.2.1 и табл.3.2.1 – 3.2.5. Раствор GaCl₃ был приготовлен путем растворения навески Ga₂O₃ в концентрированной HC1 при 200°С. Поэтому концентрация HC1 варьировалась в зависимости от величины аликвоты GaCl₃ (0.055-0.626 моль/кг). Концентрация HF во всех экспериментах была 0,106 моль/кг.

85°C					
Ga ₂ O _{3,} моль/кг	HCl,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.013	0.16	0.106	2.18		
0.019	0.22	0.106	5.01		
0.025	0.27	0.106	6.77		
0.030	0.31	0.106	8.29		
0.036	0.37	0.106	11.93		
0.043	0.43	0.106	11.17		
0.048	0.47	0.106	21.97		
0.053	0.52	0.106	24.92		
0.060	0.58	0.106	30.66		
0.065	0.63	0.106	28.61		

Таблица 3.2.1. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Ga, HF и HCl при 85°C.

Таблица 3.2.2. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Ga, HF и HC1 при 165°C.

165°C					
Ga ₂ O _{3,} моль/кг	HCl,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.000	0.055	0.106	3.34		
0.001	0.059	0.106	3.16		
0.001	0.064	0.106	1.73		
0.002	0.068	0.106	2.92		
0.002	0.073	0.106	5.53		
0.003	0.082	0.106	7.92		
0.000	0.053	0.106	3.75		
0.001	0.056	0.106	4.40		
0.001	0.056	0.106	4.11		
0.001	0.060	0.106	3.63		
0.001	0.063	0.106	4.55		
0.002	0.065	0.106	3.64		
0.002	0.069	0.106	5.18		
0.002	0.070	0.106	5.26		

195°C					
Ga ₂ O ₃ , моль/кг	HCl,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.011	0.144	0.106	16.90		
0.016	0.191	0.106	23.64		
0.025	0.276	0.106	32.87		
0.036	0.372	0.106	45.19		
0.004	0.086	0.106	10.88		
0.009	0.122	0.106	18.56		
0.013	0.159	0.106	23.61		
0.017	0.190	0.106	29.08		
0.021	0.229	0.106	34.01		
0.025	0.260	0.106	41.05		

Таблица 3.2.3. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Ga, HF и HC1 при 195°C.

Таблица 3.2.4. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Ga, HF и HC1 при 240°C.

240°C					
Ga ₂ O ₃ , моль/кг	HCl,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.000	0.053	0.106	10.00		
0.001	0.056	0.106	12.25		
0.001	0.058	0.106	11.21		
0.001	0.060	0.106	10.61		
0.001	0.063	0.106	11.34		
0.002	0.065	0.106	11.66		
0.002	0.068	0.106	15.15		
0.002	0.069	0.106	14.29		
0.002	0.072	0.106	29.40		

Таблица 3.2.5. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Ga, HF и HCl при 255°C.

255°C					
Ga ₂ O ₃ , моль/кг	HCl,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.001	0.055	0.106	11.87		
0.001	0.061	0.106	12.90		
0.002	0.067	0.106	12.53		
0.002	0.073	0.106	12.75		
0.003	0.079	0.106	13.78		
0.003	0.084	0.106	18.78		



Рисунок 3.2.1. Растворимость флюорита при разных температурах в зависимости от концентрации галлия при 85, 165, 195, 240 и 255°С и давлении насыщенного пара воды. Точки - экспериментальные данные, сплошные линии – расчеты по оптимизированным термодинамическим данным, пунктирные линии –расчеты по уравнению Рыженко-Брызгалина.



Рисунок 3.2.1. Продолжение.

Для обработки результатов использовалась программа OptimA (Shvarov, 2015), так как концентрация HCl и HF не позволяет точно буферировать кислотность раствора. Предварительно был проведен расчет доминирующей формы галлия в экспериментальных условиях при помощи программы HCh. Так как в литературе имеются данные по стабильности фторидных комплексов галлия только при комнатной температуре, то предварительно были оценены значения (zz/a)_{эф}, используя электростатическую модель Рыженко (Рыженко, 1974) и ее модифицированный аналог (Брызгалин и Рафальский, 1992):

$$pK(T,P) = 298.15/T * pK_{298} + f(T,P) * (zz / a)_{3\phi},$$

где р $K^{\circ}(298\text{K},16\text{ap}) = -\log K^{\circ}$ при температуре 298.15 К и давлении 1 бар, *T*- абсолютная температура, *P* - давление, f(T, P) – независимая функция, вычисленная по зависимости константы диссоциации воды от температуры и давления, $(zz/a)_{2\phi}$ определяется расположением ионов в комплексе и их зарядом (Борисов, Шваров, 1992).

L	(<i>ZZ</i>) _{9\$}
1	$Z_K Z_A$
2	$2 \cdot Z_K Z_A - 0.5 \cdot Z_A^2$
3	$3 \cdot Z_K Z_A - 1.732 \cdot Z_A^2$
4	$4 \cdot Z_K Z_A - 3.674 \cdot Z_A^2$

Таким образом, используя значения для радиусов ионов по Шаннону (Хендерсон, 1985) возможно оценить параметр (*zz/a*)_{эф} для фторидных комплексов галлия:

$(zz/a)_{ij}$			
GaF ²⁺	GaF_2^+	GaF ₃ ⁰	GaF₄⁻
1,538	2,820	3,727	4,270

Используя полученные параметры и данные при 20°С (Клейнер, Гридчина, 1960), было определено, что в кислых растворах при повышенных температурах доминирует форма GaF²⁺. Таким образом, данная форма была выбрана для описания растворимости флюорита в зависимости от концентрации галлия:

 $2Ga^{3+} + CaF_2 = 2GaF^{2+} + Ca^{2+}.$

На рис. 3.2.1 показано сравнение расчетов по оптимизированным экспериментальным данным и полученным по модели Рыженко - Брызгалина. Эти два расчета находятся в хорошем согласии, что позволяет сделать вывод о довольно точном предсказании значений свободных энергий GaF²⁺ по модели Рыженко при повышенных температурах.

Полученные экспериментальные результаты позволили уточнить свободные энергии образования GaF²⁺ при 85, 165, 195, 240 и 255°C и давлении насыщенного пара воды, которые приведены в табл. 3.2.6. По этим величинам были рассчитаны константы реакции:

 $GaF^{2+}=Ga^{3+}+F^{-}$.

Таблица 3.2.6. Свободные энергии образования GaF^{2+} и р*K* реакции $GaF^{2+}=Ga^{3+}+F^{-}$

Т°С	85	165	195	240	255
p <i>K</i>	5.95 ± 0.03	$6.98\pm\!\!0.050$	7.53 ± 0.050	8.18 ± 0.037	9.10 ± 0.040
<i>gт^о</i> кДж/моль	-470.52 ±0.26	-466.66 ± 0.46	-464.98 ± 0.45	-461.17 ±0.37	-469.19 ±0.42

Для экстраполяции константы этой реакции на другие температуры и давления с помощью программы OptimC (Shvarov, 2015) было рассчитано значение параметра (zz/a)_{эф} уравнения Рыженко-Брызгалина, которое составило 1.892 Å⁻¹ (рис.3.2.2).



Рисунок 3.2.2. Зависимость константы равновесия реакции $GaF^{2+}=Ga^{3+}+F^{-}$ от температуры при давлении насыщенного пара, сплошная линия – расчет по модели Рыженко-Брызгалина с учетом оптимизированного $(zz/a)_{3\phi}$, пунктирная линия - расчет по модели Рыженко-Брызгалина с учетом теоретического $(zz/a)_{3\phi}$.

3.3 Устойчивость фторидных комплексов бора

Так как ранее эксперименты проводились только при 20 – 100°С, нашей целью было провести их и при более высоких температурах. Эксперименты проводились в системе B(OH)₃-HCl-HF-CaF₂ при 81, 155, 208 °С (давление насыщенного пара воды).

В кислой среде растворение флюорита происходит по реакции

$$CaF_2(TB) + 2H^+ = Ca^{2+} + 2HF.$$

Растворимость флюорита увеличивается с ростом кислотности и уменьшается с увеличением концентрации НF. При добавлении бора и образовании фторидных комплексов HF связывается, что приводит к сдвигу реакции вправо.

Результаты экспериментального исследования растворимости флюорита в системе B(OH)₃-HCl-HF-CaF₂ при 81, 155, 208°C и давлении насыщенного пара воды представлены на рис. 3.3.1 и табл.3.3.1 – 3.3.3. Растворимость флюорита увеличивается с ростом концентрации B(OH)₃. С ростом температуры растворимость флюорита также увеличивается (в среднем на 0.4 логарифмические единицы с увеличением температуры на 60 °C).

Для обработки результатов использовалась программа OptimA (Shvarov, 2015), так как концентрация HCl и HF не позволяет точно буферировать кислотность раствора. Термодинамические данные для расчетов были взяты из стандартной базы данных Unitherm, входящей в пакет HCh.

Таблица 3.3.1. Растворимость флюорита в зависимости от содержания B, HF и HCl при 80°C

80°C					
Н ₃ ВО _{3,} моль/кг	НС1,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.012	0.05	0	6.04		
0.030	0.05	0	6.63		
0.053	0.05	0	8.14		
0.074	0.05	0	8.06		
0.082	0.05	0	8.39		
0.110	0.05	0	9.32		
0.021	0.05	0.106	1.55		
0.052	0.05	0.106	4.08		
0.078	0.05	0.106	4.67		
0.100	0.05	0.106	4.83		
0.021	0.01	0.06	0.79		
0.051	0.01	0.06	1.25		
0.071	0.01	0.06	1.29		
0.105	0.01	0.06	1.66		

Таблица 3.3.2. Растворимость флюорита в зависимости от содержания В, НF и HCl при 155°C

155°C					
Н ₃ ВО _{3,} моль/кг	НС1,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.022	0.05	0.106	4.53		
0.038	0.05	0.106	4.15		
0.056	0.05	0.106	6.47		
0.080	0.05	0.106	6.72		
0.100	0.05	0.106	8.57		
0.020	0.01	0.06	0.85		
0.041	0.01	0.06	0.87		
0.057	0.01	0.06	1.49		
0.078	0.01	0.06	1.29		
0.093	0.01	0.06	1.43		

Таблица 3.3.3.	Растворимость	флюорита в	зависимости	от содержания	В, НF и HCl при
210°C					

210°C					
Н ₃ ВО _{3,} моль/кг	НС1,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.019	0.05	0	15.33		
0.042	0.05	0	14.71		
0.053	0.05	0	16.05		
0.079	0.05	0	14.90		
0.096	0.05	0	14.29		
0.021	0.05	0.106	8.97		
0.042	0.05	0.106	8.48		
0.061	0.05	0.106	10.90		
0.078	0.05	0.106	11.00		
0.112	0.05	0.106	12.69		
0.052	0.01	0.06	1.18		
0.065	0.01	0.06	1.45		
0.084	0.01	0.06	1.48		
0.111	0.01	0.06	2.02		
0.122	0.01	0.06	1.90		
0.150	0.01	0.06	2.16		

B свойств водного части описания раствора эта база данных ориентрована на использование модели НКГ (Johnson, J. W., Oelkers, E. H., and Helgeson, H. C., 1992, SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C: Computers and Geosciences, v. 18, 7, р. 899-947), и большинство свойств базисных ионов взято из базы данных SUPCTR92, однако сложные комплексы часто описываются в нашей базе данных моделью Рыженко-Брызгалина, так как НКГ-модель воспроизводит свойства комплексов хуже. Расчеты коэффициентов активности проводились по уравнению Дебая-Хюккеля в 3-м приближении. Методика расчета коэффициентов активности также принята соответствующей рекомендациям НКГ-модели. В частности, параметр *b*_γ для линейного по ионной силе члена был взят рекомендованным авторами этой модели для систем с фоновым электролитом NaCl (Oelkers & Helgeson, 1990, GCA, 54, 727-738).

Для расчета свободных энергий фторидных комплексов бора был выбран только один комплекс $B(OH)F_3^-$, так как другие комплексы в условиях опытов не преобладают (Рысс, 1956), и их свободные энергии не могут быть оптимизированы. Поэтому увеличение растворимости флюорита с увеличением концентрации бора связано с образованием комплекса $B(OH)F_3^-$:

 $B(OH)_3 + CaF_2 + HF^{\circ}(aq) + H^+ = B(OH)F_3 + Ca^{2+} + 2H_2O.$

Численное моделирование экспериментов показало, что экспериментальные результаты не могут быть достаточно хорошо описаны, если при обработке результатов по программе OptimA оптимизировать только стандартные свободные энергии фторидных комплексов бора. В то же время, обнаружилось, что даже небольшое изменение свободной энергии комплекса HF сильнее влияет на качество численного описания данной системы, чем гораздо более значительные вариации энергии иона $B(OH)F_3^{-1}$. Другими словами, эти эксперименты, первоначально ориентированные на уточнение энергии иона $B(OH)F_3$, b действительности позволяют оптимизировать и энергию HF^o (*aq*), которая изначально рассматривалась как базовая и не подлежащая сомнению величина. Таким образом, в результате оптимизации получены свободные энергии образования HF^o (aq) и B(OH)F₃-, которые приведены в таблице 3.3.4. По этим величинам были рассчитаны константы реакций:

$$HF = H^{+} + F^{-}$$
(1)
B(OH)F₃⁻ + 2H₂O = B(OH)₃ ° (aq) + 2H⁺ + 3F⁻. (2)



Рисунок 3.3.1. Растворимость флюорита при разных температурах в зависимости от концентрации борной кислоты, HCl и HF при 81°C (а), 155°C (б), 208°C (в) и давлении насыщенного пара воды. Точки - экспериментальные данные, линии – расчеты по оптимизированным термодинамическим данным: 1 – 0.05 моль/кг HCl; 2 - 0.05моль/кг HCl, 0.1моль/кг HF; 3 - 0.01 моль/кг HCl, 0.06 моль/кг HF.

T°C	HF(aq)		B(OH)F ₃ ⁻	
	<i>g_T</i> ° кДж/моль	p <i>K</i> ₁	<i>g_T°</i> кДж/моль	р <i>К</i> ₂
81	-305.664 ± 0.090	3.71 ± 0.013	-1428.595 ±0.106	13.60 ± 0.02
155	-312.636 ± 0.120	4.28 ± 0.015	-1441.425 ± 0.174	13.99 ±0.02
208	-319.318 ± 0.160	4.89 ± 0.017	-1453.127 ± 0.260	14.95 ± 0.03

Таблица 3.3.4. Свободные энергии образования $B(OH)F_3^-$ и HF(aq) и р*K* реакции (1) и (2).

Сопоставление оптимизированных значений константы диссоциации фтористоводородной кислоты (реакция 1) с литературными данными показано на рис. 3.3.2. Температурная зависимость константы реакции 1 базируется измерении электропроводности на растворов фтористоводородной кислоты (Ellis, 1963); оптимизированные величины пределы погрешности измерений. Использование выходят за ЭТИХ оптимизированной константы диссоциации HF^o (aq) позволяет улучшить описание растворимости флюорита в растворах HCl при 208°C и давлении насыщенного пара воды (рис. 2.2.3).



Рисунок 3.3.2. Зависимость константы диссоциации реакции (1) от температуры при давлении насыщенного пара воды. 1 - Broene De Vries, 1947; 2 –Ellis, 1963; 3 – Данная работа; 4 – расчет по (Shock et al., 1992).

Для экстраполяции константы реакции (2) на высокие температуры и давления было использовано модифицированное уравнение Рыженко-Брызгалина.

С помощью программы OptimC (Shvarov, 2015) было рассчитано значение параметра $(zz/a)_{3\phi}$ для реакции (2), которое составило 2.489 Å⁻¹ и значение р $K^{\circ}(298.15, 16ap)$, которое составило 13.98, что близко к 14.22 (Рысс, 1956). Температурная зависимость константы этой реакции представлена на рис. 3.3.3.



Рисунок 3.3.3. Зависимость константы равновесия (2) от температуры при давлении насыщенного пара воды: 1 - данная работа, 2 - Рысс, 1956; 3 - расчет по модели Рыженко-Брызгалина.

3.4 Устойчивость фторидных комплексов железа(III)

В литературе имеются многочисленные определения констант реакций комплексов FeF^{2+} , FeF_{2^+} , FeF_{3° (*aq*) потенциометрическим до 35°C. Но для более высоких температур данных нет. Поэтому в работе были проведены эксперименты при более высоких температурах. Изучение фторидных комплексов железа проводилось при 86 и 155°C и давлении насыщенного пара воды, путем растворения флюорита в кислых растворах при переменной концентрации FeCl₃ при 86 и 155°C.

Были получены экспериментальные данные по растворимости флюорита при 86 и 155°С и давлении насыщенного пара воды (рис.3.4.1, табл.3.4.1-3.4.2). При более высоких температурах результаты получить не удалось, так как раствор хлорида железа гидролизовался.

При помощи программы HCh было установлено с использованием pK° (298.15, 1 бар) по данным (Connick et al., 1956), что доминирующей формой в условиях экспериментов является FeF₂⁺. По экспериментальным результатам получено, что растворимость флюорита увеличивается с ростом концентрации железа в растворе, что связано с образованием комплекса FeF₂⁺:

 $Fe^{3+} + CaF_2 = FeF_2^+ + Ca^{2+}$.

Обработка экспериментальных результатов проводилась при помощи программы OptimA (Shvarov, 2015). По полученным экспериментальным данным по растворимости флюорита при переменной концентрации FeCl₃ при 86 и 155°C определены свободные энергии Гиббса g_{To} для FeF₂⁺ равные соответственно -645.7±0.3, -645.1±1 кДж/моль.

Таблица 3.4.1. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Fe, HF и HC1 при 86°C.

86°C					
FeCl _{3,} моль/кг	НС1,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.007	0.05	0.106	0.30		
0.013	0.05	0.106	0.50		
0.019	0.05	0.106	1.23		
0.025	0.05	0.106	2.57		
0.030	0.05	0.106	2.77		
0.006	0.01	0.064	0.16		
0.014	0.01	0.064	1.64		
0.018	0.01	0.064	3.46		
0.024	0.01	0.064	7.13		
0.031	0.01	0.064	10.82		
0.034	0.05	0.106	7.63		
0.047	0.05	0.106	13.26		
0.055	0.05	0.106	16.69		
0.061	0.05	0.106	21.33		
0.072	0.05	0.106	28.59		
0.068	0.05	0.106	25.82		
0.027	0.01	0.064	10.67		
0.031	0.01	0.064	12.98		
0.034	0.01	0.064	13.30		
0.043	0.01	0.064	20.63		
0.045	0.01	0.064	22.99		
0.055	0.01	0.064	29.37		
0.060	0.01	0.064	31.71		
0.063	0.01	0.064	33.94		

Таблица 3.4.2. Ра	астворимость фл	юорита в завис	имости от соде	ержания Fe, HF	и НС1 и	при
155°C.						

155°C					
FeCl _{3,} моль/кг	HCl,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.010	0.05	0.106	7.64		
0.014	0.05	0.106	7.92		
0.021	0.05	0.106	10.76		
0.023	0.05	0.106	12.01		
0.035	0.05	0.106	21.90		
0.010	0.01	0.050	5.43		
0.014	0.01	0.050	6.74		
0.021	0.01	0.050	8.09		
0.031	0.01	0.050	16.60		
0.037	0.01	0.050	20.24		
0.025	0.01	0.050	14.89		



Рисунок.3.4.1. Растворимость флюорита в растворах HCl+HF в зависимости от концентрации железа. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет.

Полученные значения свободных энергий позволили рассчитать константы реакции $FeF_{2^{+}} = Fe^{3_{+}} + 2F^{2_{-}}$ при 86 и 155°C и давлении насыщенного пара воды (табл. 3.4.1).

Таблица 3.4.1. рК диссоциации FeF₂⁺.

Т°С	86	155
p <i>K</i>	12.57 ±0.23	13.66 ±0.51

Для экстраполяции константы диссоциации FeF²⁺ на высокие температуры и давления можно использовать модифицированное уравнение Рыженко-Брызгалина.

С помощью программы OptimC (Shvarov, 2015) было рассчитано значение параметра $(zz/a)_{3\phi}$, с использованием р $K^{\circ}(298.15, 1 \text{ бар})$ по данным (Connick et al., 1956) и констант диссоциации FeF₂⁺ настоящей работы, которое составило 3.453Å⁻¹ (рис.3.4.2).

Полученные константы диссоциации FeF_{2^+} хорошо согласуются с данными (Connick et al., 1956) при 15-35°С.



Рисунок 3.4.2. Зависимость константы равновесия реакции $FeF_2^+ = Fe^{3+} + 2F^{2-}$ от температуры при давлении насыщенного пара воды.

3.5 Устойчивость фторидных комплексов циркония

Циркон является важным минералом для геохронологических исследований, он устойчив в широком диапазоне природных условий. Под воздействием флюидов может происходить переотложение циркона и меняться изотопные соотношения. Поэтому важно предсказание форм переноса циркония в гидротермальных растворах.

При повышенных температурах исследована растворимость бадделеита в растворах HF и определены константы устойчивости комплексов $Zr(OH)_3F^{\circ}(aq)$ и $Zr(OH)_2F_2^{\circ}(aq)$ в работах (Рыженко и др., 2008), и (Migdisov et al., 2011).

В этих работах получены константы только для гидроксокомплексов циркония, что связано с невысокой растворимостью бадделеита, поэтому фторидных форм условиях проведенных изучение других В ИМИ экспериментов оказалось невозможным. В виду этого нашей задачей было 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.

Для решения этой задачи мы провели ряд экспериментов по определению растворимости флюорита в зависимости от разной концентрации циркония в экспериментальном растворе (Тарнопольская и др., 2017).

Экспериментальное исследование форм переноса циркония изучалось в системе ZrOCl₂-HCl±HF-CaF₂ при 90, 155, 205 и 255°C (давление насыщенного пара воды).

Эксперименты проводились в зависимости от концентрации ZrOCl₂, HF и HCl. Цирконий вводился в виде навесок твердой фазы ZrOCl₂·8H₂O квалификации х.ч. Ряд экспериментов проводился без добавления HF. Результаты приведены в табл. 3.5.1 – 3.5.4.

90°C				
ZrOCl ₂ ,моль/кг	HCl,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг	
0.006	0.05	0.106	0.47	
0.011	0.05	0.106	1.27	
0.017	0.05	0.106	3.54	
0.022	0.05	0.106	6.60	
0.027	0.05	0.106	11.40	
0.001	0.05	0.053	0.71	
0.003	0.05	0.053	1.28	
0.004	0.05	0.053	1.36	
0.005	0.05	0.053	1.71	
0.006	0.05	0.053	2.32	
0.008	0.05	0.053	3.55	
0.008	0.05	0.053	3.80	
0.010	0.05	0.053	5.10	
0.012	0.05	0.053	6.48	
0.002	0.10	0.106	0.65	
0.004	0.10	0.106	0.80	
0.007	0.10	0.106	0.89	
0.008	0.10	0.106	1.27	
0.010	0.10	0.106	0.80	
0.012	0.10	0.106	2.29	
0.002	0.01	0	4.20	
0.002	0.01	0	3.93	
0.003	0.01	0	4.19	
0.004	0.01	0	4.37	
0.005	0.01	0	5.28	
0.007	0.01	0	5.51	

Таблица 3.5.1. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Zr, HF и HCl при 90°C.

155°C				
ZrOCl2,моль/кг	НС1,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг	
0.002	0.05	0.106	2.94	
0.003	0.05	0.106	3.85	
0.004	0.05	0.106	4.71	
0.005	0.05	0.106	5.12	
0.006	0.05	0.106	5.66	
0.008	0.05	0.106	6.58	
0.009	0.05	0.106	8.58	
0.010	0.05	0.106	7.69	
0.011	0.05	0.106	9.42	
0.012	0.05	0.106	10.59	
0.014	0.05	0.106	13.76	
0.015	0.05	0.106	16.32	
0.017	0.05	0.106	17.12	
0.018	0.05	0.106	17.80	
0.021	0.05	0.106	23.49	
0.021	0.05	0.106	22.80	
0.023	0.05	0.106	26.20	
0.001	0.05	0.106	2.35	
0.003	0.05	0.106	3.22	
0.005	0.05	0.106	3.83	
0.008	0.05	0.106	5.71	
0.010	0.05	0.106	6.51	
0.012	0.05	0.106	9.20	
0.014	0.05	0.106	11.39	
0.016	0.05	0.106	14.88	
0.018	0.05	0.106	17.57	
0.021	0.05	0.106	19.67	
0.0226	0.05	0.106	27.33	

Таблица 3.5.2. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Zr, HF и HCl при 155°C.

205°C					
ZrOCl ₂ ,моль/кг	HCl,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.002	0.05	0.106	8.21		
0.003	0.05	0.106	10.60		
0.005	0.05	0.106	12.73		
0.006	0.05	0.106	14.73		
0.008	0.05	0.106	16.24		
0.009	0.05	0.106	22.56		
0.011	0.05	0.106	32.76		
0.012	0.05	0.106	24.73		
0.014	0.05	0.106	30.50		
0.016	0.05	0.106	33.59		
0.017	0.05	0.106	44.09		
0.018	0.05	0.106	35.22		
0.020	0.05	0.106	38.03		
0.000	0.01	0	4.02		
0.001	0.01	0	4.28		
0.001	0.01	0	4.37		
0.001	0.01	0	4.54		
0.001	0.01	0	4.69		
0.002	0.01	0	5.08		

Таблица 3.5.3. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Zr, HF и HCl при 205°C.

Таблица 3.5.4. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Zr, HF и HCl при 250°C.

250°C					
ZrOCl ₂ ,моль/кг	НС1,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.002	0.05	0.106	9.67		
0.001	0.05	0.106	8.36		
0.002	0.05	0.106	10.76		
0.003	0.05	0.106	12.70		
0.003	0.05	0.106	13.49		
0.005	0.05	0.106	19.73		
0.005	0.05	0.106	18.11		
0.000	0.01	0	3.61		
0.001	0.01	0	3.90		
0.001	0.01	0	3.90		
0.001	0.01	0	4.74		
0.001	0.01	0	3.83		
0.002	0.01	0	4.57		

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°С). Обработка результатов проводилась при помощи программы OptimA (Shvarov, 2015).

Так как раннее в работе (Migdisov et al., 2011) уже были определены константы устойчивости комплексов $Zr(OH)_3F^{\circ}$ (*aq*) и $Zr(OH)_2F_2^{\circ}$ (*aq*), то эти данные были использованы для описания полученной растворимости флюорита, без учета других фторидных комплексов циркония (рис. 3.5.1). Но эти 2 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 удается. Для таких экспериментов были введены фторидные комплексы циркония $\operatorname{ZrF}_{n}^{4-n}$, где n=1-6, согласно работам (Noren, 1967; Буслаев, 1962).

расчеты HCh Предварительные помощью программы с с использованием разных комплексов с *n*=1 – 6 показали, наклон зависимости растворимости флюорита OT концентрации циркония В растворе, обнаруженный в эксперименте, может обеспечить только ZrF_6^{2-} .



Рисунок 3.5.1. Растворимость флюорита при разных температурах в зависимости от концентрации циркония при давлении насыщенного пара воды (0.01M HCl). Точки - экспериментальные данные, пунктирные линии – расчеты по данным (Migdisov et al.,2011).

Пример для расчета при 205°С приведен на рисунке 3.5.2.



Рисунок 3.5.2. Расчет растворимости и флюорита с использованием различных фторидных форм циркония при 205°С и давлении насыщенного пара воды.

На рис. 3.5.3 показано, что данный комплекс позволяет описать растворимость флюорита в опытах с высоким содержанием HF:

$$ZrO^{2+} + 3CaF_2 + 2H^+ = ZrF_6^{2-} + 3Ca^{2+} + H_2O.$$

При помощи программы OptimA были определены свободные энергии Гиббса образования ZrF_6^{2+} при 90, 155,205 и 255°C и давлении насыщенного пара воды, которые приведены в табл. 3.5.5.



Рисунок 3.5.3. Растворимость флюорита при разных температурах в зависимости от концентрации циркония при давлении насыщенного пара воды. Точки - экспериментальные данные, сплошные линии – расчеты по оптимизированным термодинамическим данным, пунктирные линии – расчеты по (Migdisov et al.,2011).

По этим величинам с использованием свободных энергий ионов Zr⁴⁺ и F⁻ из базы данных Unitherm были рассчитаны константы реакции:

$$ZrF_6^{2-} = Zr^{4+} + 6F^{-}$$
.

Таблица 3.5.5. Свободные энергии образования ZrF_6^{2-} и р*K* реакции $ZrF_6^{2-} = Zr^{4+} + 6F^{-}$.

Т°С	90	155	205	255
p <i>K</i>	29.86±0.13	34.03±0.062	38.28±0.033	$40.94{\pm}~0.079$
<i>gт</i> ° кДж/моль	-2418.28±0.93	-2440.46±0.509	-2468.94 ± 0.308	-2483.7±0.079

Экстраполяция константы этой реакции на другие температуры и давления была выполнена по уравнению Рыженко-Брызгалина. pK° (298K, 1бар) была принята по работе (Noren, 1967), а эмпирический параметр (zz/a)_{эф} оптимизирован по экспериментальным данным с помощью программы OptimC (Shvarov, 2015) ,значение которого составило 8.450 Å⁻¹ (рис. 3.5.4).



Рисунок 3.5.4. Зависимость константы равновесия реакции $ZrF_6^{2-} = Zr^{4+} + 6F^{-}$ от температуры при давлении насыщенного пара, сплошная линия –расчет по модели Рыженко-Брызгалина с учетом оптимизированного $(zz/a)_{3\phi}$.

3.6 Устойчивость фторидных комплексов гафния

Ранее фторидные комплексы гафния изучались только при комнатных температурах. В работах (Noren,1967) определены константы равновесия для комплексов вида HfF_n, при n=1– 6. Поэтому в настоящей работе исследование фторидных форм гафния проводилось при 100 – 240°C.

Изучение фторидных комплексов гафния было проведено на основе измерения растворимости флюорита в зависимости от концентрации $HfO(NO_3)_2$ в растворах $HCl \pm HF$ при 100, 150, 205 и 240°C и давлении насыщенного пара воды. Результаты экспериментального исследования растворимости флюорита в зависимости от концентрации $HfO(NO_3)_2$ в растворах $HCl \pm HF$ при 100, 150, 205 и 240°C и давлении $HfO(NO_3)_2$ в растворах $HCl \pm HF$ при 100, 150, 205 и 240°C и давлении пасыщенного пара воды.

Таблица 3.6.1. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Hf, HF и HCl при 100°C.

100°C					
HfO(NO ₃) _{2,} моль/кг	HCl,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.000	0.01	0	1.63		
0.001	0.01	0	1.97		
0.001	0.01	0	2.17		
0.001	0.01	0	2.13		
0.001	0.01	0	2.37		
0.001	0.01	0	2.19		
0.002	0.01	0	2.31		
0.002	0.01	0	2.52		
0.002	0.01	0	2.54		
0.002	0.01	0	2.58		
0.007	0.05	0.106	0.06		
0.007	0.05	0.106	0.12		
0.008	0.05	0.106	0.13		
0.009	0.05	0.106	0.17		
0.010	0.05	0.106	0.19		
0.011	0.05	0.106	0.32		
0.011	0.05	0.106	0.35		
0.013	0.05	0.106	0.44		
0.014	0.05	0.106	0.69		
0.014	0.05	0.106	0.85		

Таблица 3.6.2. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Hf, HF и HCl при 150°C.

150°C					
HfO(NO ₃) _{2,} моль/кг	НС1,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг		
0.000	0.05	0.106	1.34		
0.001	0.05	0.106	1.83		
0.002	0.05	0.106	1.63		
0.007	0.05	0.106	3.78		
0.008	0.05	0.106	4.45		
0.010	0.05	0.106	6.29		
0.011	0.05	0.106	6.56		
0.012	0.05	0.106	7.39		
0.001	0.01	0	3.76		
0.001	0.01	0	4.22		
0.002	0.01	0	4.44		
0.003	0.01	0	4.62		
0.003	0.01	0	5.44		
0.003	0.01	0	5.05		
0.004	0.01	0	6.01		
0.004	0.01	0	5.95		

Таблица 3.6.3. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Hf, HF и HCl при 205°C.

205°C				
HfO(NO ₃) _{2,} моль/кг	НС1,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг	
0.001	0.05	0.106	4.21	
0.001	0.05	0.106	4.49	
0.001	0.05	0.106	4.62	
0.002	0.05	0.106	5.08	
0.003	0.05	0.106	5.59	
0.004	0.05	0.106	6.18	
0.005	0.01	0	8.47	
0.003	0.01	0	8.64	
0.006	0.01	0	10.22	
0.008	0.01	0	11.93	
0.010	0.01	0	13.11	
0.011	0.01	0	13.79	

240°C				
HfO(NO ₃) _{2,} моль/кг	НС1,моль/кг	HF, моль/кг	Са, ммоль/кг	
0.002	0.05	0.106	10.03	
0.004	0.05	0.106	11.49	
0.006	0.05	0.106	11.52	
0.007	0.05	0.106	14.34	
0.009	0.05	0.106	14.93	
0.011	0.05	0.106	16.69	
0.013	0.05	0.106	18.98	

Таблица 3.6.4. Растворимость флюорита в зависимости от содержания Hf, HF и HCl при 240°C.

Растворимость флюорита увеличивается с ростом концентрации гафния и температуры (в среднем на 0.4 логарифмические единицы с увеличением температуры на 50°С).

Обработка результатов проводилась при помощи программы OptimA (Shvarov, 2015).

Так как гафний, является геохимическим аналогом циркония, то стехиометрия комплексов для гафния была выбрана такой же, что и у циркония. То есть оптимизация свободных энергий проводилась для $Hf(OH)_3F^{\circ}$ (*aq*), $Hf(OH)_2F_2^{\circ}$ (*aq*) и HfF_6^{2-} . По расчетам, в условиях экспериментов преобладают только 2 комплекса: $Hf(OH)_2F_2^{\circ}$ (*aq*) и HfF_6^{2-} . Поэтому оптимизация осуществлялась только этих двух комплексов. На рис. 3.6.1 линиями показана растворимость флюорита, с учетом оптимизации. В экспериментах без добавления HF доминирующей формой является $Hf(OH)_2F_2^{\circ}$ (*aq*). В растворах с высоким содержанием HF доминирует комплекс HfF_6^{2-} . В таких условиях растворение флюорита происходит по реакции:

 $HfO^{2+} + 3CaF_2 + 2H^+ = HfF_6^{2-} + 3Ca^{2+} + H_2O.$



Рисунок 3.6.1. Растворимость флюорита в растворах HCl±HF в зависимости от концентрации гафния. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет.
По полученным свободным энергиям комплексов были рассчитаны константы диссоциации для реакции:

 $HfF_6^{2-} = Hf^{4+} + 6F^{-}$.

Значения констант и свободных энергий для HfF_6^{2-} приведены в табл. 3.6.5.

Таблица 3.6.5. Свободные энергии образования HfF_6^{2-} и р*K* реакции $HfF_6^{2-} = Hf^{4+} + 6F^{-}$.

<i>T</i> °C	100	150	205	240
p <i>K</i>	32.53 ± 0.12	$33.70\pm\!0.030$	40.40 ± 0.016	41.7 ± 0.022
<i>g_T°</i> кДж/моль	-2431.19 ±0.89	-2435.32 ±0.25	-2489.4 5±0.14	-2489.0 1±0.22

Как и для предыдущих элементов, для фторидных комплексов гафния был рассчитано значение параметра $(zz/a)_{3\phi}$ при помощи программы OptimC, значение которого составило 8.049 Å⁻¹ (Shvarov, 2015) (рис. 3.6.2). Для HfF₆²⁻ была учтена константа р*K*° (298.15, 1бар) по данным (Noren,1967).



Рисунок 3.6.2. Зависимость константы равновесия реакции $HfF_6^{2-} = Hf^{4+} + 6F^{-}$ от температуры при давлении насыщенного пара воды.

Глава 4. Фторидные комплексы как формы переноса компонентов в гидротермальных растворах

4.1 Современные термальные источники

вулканических газов. При Фтор является важным компонентом взаимодействии с грунтовыми водами образуется фторид-ион, который в заметных концентрациях отмечается в термальных водах, связанных с Фторид-ион образовывать устойчивые вулканизмом. может весьма комплексы со многими элементами и способствует их переносу в гидротермальных растворах. Для моделирования процесса переноса вещества в гидротермальных растворах необходимо иметь данные по устойчивости Поэтому, комплексов. ДЛЯ проверки термодинамических данных, полученных В настоящей работе, был проведен эксперимент ПО растворимости флюорита в ультракислых гидротермальных водах на примере грязевых котлов донного поля Мутновского вулкана.

Мутновский вулкан - один из крупнейших вулканов Южной Камчатки со сложным строением и длительной историей развития, которая берет начало с плиоцен-нижнеплейстоценового времени. Морфологически это полигенный массив с максимальной высотной отметкой 2323м. Постройка состоит из четырех слившихся, последовательно формировавшихся конусов стратовулканов с вершинными кальдерами и дочерними внутрикальдерными постройками и сложена породами от базальтов до риодацитов. Преобладают высокоглиноземистые базальты, но тефра наиболее молодого кратера (Активная воронка) сложена высокоглиноземистыми андезитобазальтами калиево-натриевой серии. Строение массива осложнено многочисленными шлаковыми потоками побочных извержений. конусами И лавовыми Современная вулканическая активность сосредоточена в северной части вулкана, где имеется система перекрывающихся друг с другом кратеров, глубоко врезающихся в тело постройки. Дно самых больших из них, Северо-

Восточного и Юго-Западного, почти полностью перекрыто современными ледниками.

За исторический период произошло не менее 16 извержений вулкана Мутновский. Извержения, в основном, происходят из Активной воронки, наложенной на северную кромку ЮЗ кратера. В периоды покоя в этом кратере действуют мощные высокотемпературные фумаролы (Селянгин, 1993).

В кратерах вулкана и на его северном склоне разгружаются мощные высокотемпературные фумаролы, паровые струи и термальные источники. Эпизодически формируются кратерные озера, что приводит к существенному изменению выноса глубинного тепла, и, по-видимому, провоцирует фреатические извержения вулкана.

Интенсивная фумарольная деятельность сосредоточена, главным образом, в Северо-Восточном кратере и Активной воронке. В первом постоянно действуют три группы парогазовых выходов - это Верхнее фумарольное поле с температурами фумарол более 300°С и две относительно обособленные группы на Донном фумарольном поле с температурами выходов до 150°С. В самой глубокой части кратера располагается Донное фумарольное поле, его площадь 8000м². Под ним в озерных отложениях (оставленных от кратерного озера) заключен ограниченный по площади «микробассейн» грунтовых вод с поровой циркуляцией, питающийся за счет ледников и снежников и дренируемый р. Вулканной (Вакин и др., 1976). Существование этого бассейна отразилось на характере деятельности Донного термального поля. Слабые парогазовые струи оказались задавлены, а более мощные охлаждены грунтовыми водами.

Экспериментальное исследование форм фтора в современных гидротермальных источниках Мутновского вулкана проводилось путем растворения флюорита в термальных источниках. Методика, основанная на определении растворимости флюорита, была ранее применена для исследования фторидных комплексов бора (Тарнопольская и др., 2017).

Для определения времени продолжительности эксперимента В натурных условиях В лаборатории был предварительно проведено исследование кинетики растворения флюорита. Был приготовлен искусственный гидротермальный раствор, выбранный по химическим анализам из статьи (Bessonova et al., 2012): 13 г/л KAl(SO₄)₂•12H₂O , 1 г/л CaCl₂, 3 г/л FeSO₄, 1.5 моль/л HCl. Полиэтиленовые флаконы заполнялись этим раствором, на дно флакона помещался взвешенный кристалл флюорита. Затем флаконы помещались в предварительно нагретый сушильный шкаф до 90°С. Растворимость флюорита определялась методом потери массы кристалла флюорита.

По результатам эксперимента было определено, что для достижения равновесия необходимо 150 часов, что эквивалентно 7 суткам (рис. 4.1.1).



Рисунок 4.1.1. Кинетическая серия растворения флюорита в искусственном гидротермальном растворе в лаборатории при *T*=90°C.

В натурных условиях был проведён аналогичный эксперимент. Подготовленные и заранее взвешенные в лаборатории кристаллы флюорита помещались в полиэтиленовые флаконы, заполненные термальной водой из грязевых котлов (фильтрованной через мембранный фильтр или со взвесью). Из этих котлов были отобраны пробы до и после эксперимента. После этого флаконы помещались в источник на 7 суток. По истечении времени выдерживания кристаллы извлекались, раствор отбирался в пробу. Растворы были отфильтрованы через мембранный фильтр и законсервированы азотной кислотой в поле. Все опыты сопровождались потенциометрическим измерением pH, Eh, активности сульфидной серы и суммарной концентрации фторида. В нескольких случаях флаконы с кристаллами были утеряны из-за большой активности кипящих котлов. Растворимость была определена по потере массы кристалла флюорита. Кристаллы были взвешены в лаборатории на аналитических весах Mettler Toledo AG204 DeltaRange.

Успешные эксперименты были проведены только в одном грязевом котле. В отфильтрованных пробах, отобранных до и после эксперимента, из грязевого котла определен состав основных компонентов и микроэлементов в растворах методом ICP-MS (табл. 4.1.1). Для сравнения в табл. 4.1.1 приведены результаты химического анализа фильтрованных проб из котлов, в которых эксперименты провести не удалось.

По приведенным значениям содержания элементов в грязевом котле в день постановки и снятия эксперимента, можно сделать вывод о том, что состав грязевого котла в течение эксперимента практически не изменялся.

Методом потери массы кристалла флюорита была определена его растворимость: 0.041 и 0.042 моль/кг для кристаллов, находившихся в фильтрованных растворах и 0.057 моль/кг в нефильтрованных растворах.

С помощью программы HCh (Шваров,2008) проведен расчет теоретической растворимости флюорита. Состав системы в программе Main был задан на основе измерения содержания элементов в грязевых котлах при 100°С. Значение теоретической растворимости флюорита составило 0.050 моль/кг. Сопоставление теоретической и наблюдаемой растворимости флюорита показало хорошую сходимость.

Элемент	Котел 1 начало опыта	Котел 1 конец опыта	Котел 2	Котел 3	Котел 4	Котел 5
мг/л						
В	47	52	239	15	25	44
Al	299	282	1858	42	116	98
Si	243	157	36	121	230	280
Mn	6.0	5.8	41	2.7	43	33
Na	115	133	575	26	84	49
Μσ	158	141	1096	54	88	69
K	<u>130</u> <u>/1</u>	171	257	1/	11	6/
Co	41	30/	207	172	251	180
Ea	431	255	2021	21	06	109
ге	407	333	004	51	90	44
T :	101	111	МКГ/Л 721	5.0	20	29
L1 Dh	121	56	/21	5.9	39	28
KU Sr	00	50 4040	22004	13	1/	14 802
Mo	4097	4747	23774 11	1.09	0.22	0.57
Cd	4. 0	1.5	7.0	0.67	0.22	0.37
Sn	0.44	2.5	82	<∏O	<u><ПО</u>	0.42
Cs	4.4	3.2	33	<∏O <∏O	0.11	< <u>0.55</u>
Y	149	139	799	50	81	73
La	51	53	247	9.5	11	6.4
Ce	140	143	728	26	32	21
Pr	29	30	163	5.4	7.7	5.2
Nd	116	117	643	22	36	25
Sm	28	28	166	6.4	12	8.4
Eu	8.8	8.7	53	2.2	4.4	3.5
Gd	29	27	157	6.1	11	9.1
Tb	4.9	4.6	28	1.3	2.1	1.8
Dy	29	27	156	8.7	14	13
Но	5.7	5.5	32	1.9	2.9	2.7
Er	18	16	94	5.3	9.1	8.4
Tm	2.2	2.1	13	0.62	1.2	1.2
Yb	16	14	83	4.8	8.4	8.2
Lu	2.4	2.2	13	0.75	1.3	1.2
11 Dh	10	11	12	0.80	0.45	0.44
	130	0.70	5 5 1		1.18	<110
D	0.95	0.70 8/37	J.J1 44760	1170	1771	1304
r Sc	300	352	2770	55	107	1394
Ti	4300	3768	9947	282	549	143
V	3912	3851	23950	562	1813	1505
Ċr	450	434	2090	75	182	166
Co	152	102	30	6.1	53	8.4
Ni	151	120	150	7.5	55	24
Cu	9.3	0.30	27	1.7	<ПО	11
Zn	298	162	1085	13	81	111
Ga	270	267	1808	39	78	42
Ba	235	401	495	369	498	276
As	833	355	2125	820	192	311

Таблица 4.1.1. Содержание элементов в водах грязевых котлов Мутновского вулкана.

Был проведен расчет основных форм нахождения химических элементов в кислых термальных водах при концентрации фтора 26 мг/кг (измеренная концентрация фтора в грязевых котлах донного поля вулкана Мутновский).

Расчет показал, что в растворе основная часть фтора связана в комплексы с алюминием (98%), и лишь малая доля присутствует в виде HF (1%) и фторидных комплексов железа (1%) (рис. 4.2.2).

Формы нахождения основных компонентов термальных вод по результатам расчетов показаны на рис. 4.2.3.



Рисунок 4.2.2. Распределение фторидных форм нахождения элементов в гидротермальном растворе при концентрации фтора 26 мг/кг.



Рисунок 4.2.3. Формы нахождения компонентов термальных вод при концентрации фтора 26 мг/кг.

Алюминий переносится в основном в виде Al^{3+} и небольшая часть в виде AlF^{2+} . Железо переносится в виде 2 основных форм: FeCl²⁺ и Fe³⁺, и 6% в виде FeOH²⁺. Большая часть кремния переносится в виде кремниевой кислоты, и лишь незначительная в виде фторидного комплекса. Для бора основной формой переноса являются недиссоциированная борная кислота. Галлий в основном перносится в виде Ga³⁺. Незначительную часть переноса обеспечивает комплекс GaCl²⁺ (3%).

Аналогичный расчет был проведен в кислых термальных водах, насыщенных по флюориту, где содержание фтора составляет 400 мг/кг. Такая концентрация фтора была измерена в экспериментальных растворах (рис. 4.2.4).



Рисунок 4.2.4. Распределение фторидных форм элементов в гидротермальном растворе при концентрации фтора 400 мг/кг.

В таких кислых вулканических растворах 50% всех форм фтора находится в виде HF, 31% связан в комплексы с алюминием, 17% с железом и 2% с бором.

Был проведен расчет форм переноса основных компонентов вулканических растворов при высокой концентрации фтора (400 мг/кг) (рис. 4.2.5).



Рисунок 4.2.5. Формы нахождения компонентов термальных вод при концентрации фтора 400 мг/кг.

Основной формой переноса алюминия являются фторидные комплексы. Кремний тоже переносится в виде фторидной формы, и лишь 3% в виде кремниевой кислоты. Для железа основными формами переноса в такой системе являются фторидные комплексы. У бора же фторидные комплексы менее стабильные (18%), а основной формой является B(OH)₃. Галлий переносится в виде фторидных комплексов. Основная форма – GaF²⁺.

На основании проведенных расчетов, можно сделать вывод о том, что в кислых вулканических растворах, с высокой концентрацией фтора, основной формой фтора являются комплексы алюминия, железа, кремния, галлия и бора.

4.2 Переотложение циркона в гидротермальных условиях

Рассчитанные параметры для комплекса ZrF₆²⁻ были внесены в базу термодинамических данных Unitherm. С использованием программного комплекса HCh был произведен расчет растворимости циркона в условиях гранитного парагенезиса (кварц + мусковит + микроклин) при 25-500 °C и давлении 1000 бар в растворе 0.1 моль/кг NaCl, 0.01 моль/кг KCl с HF. Эти переменным количеством условия соответствуют задаче, рассчитанной в работе (Migdisov et al., 2011) и позволяют установить роль комплекса ZrF_6^{2-} в гидротермальном переносе циркония. Термодинамические свойства гидрооксидных комплексов циркония взяты из работы (Shock et al., 1997). Кислотность раствора определяется минеральным парагенезисом. Результаты расчетов приведены на рис. 4.2.1.

При концентрации HF 10⁻⁴ моль/кг равновесная концентрация циркония не превышает $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л, преобладающими комплексами являются ZrF(OH)₃°(*aq*) и HZrO₂⁺. При концентрации HF 10⁻³ моль/кг доминируют только фторидные комплексы. При температуре ниже 400°C преобладает ZrF(OH)₃°(*aq*), при больших температурах преобладает ZrF₆²⁻, при этом равновесная концентрация циркония повышается до 0.5 мг/л. При концентрации HF 10⁻² моль/кг преобладание ZrF₆²⁻ предсказывается при температуре выше 300°C, а равновесная концентрация циркония повышается до 100 мг/л при 450°C.

Такая высокая растворимость циркона в гидротермальных растворах может 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).



Рис. 4.2.1. Концентрация различных форм циркония в равновесии с цирконом в условиях гранитного парагенезиса (кварц + мусковит + микроклин) при 25-500°С и давлении 1000 бар в растворе 0.1m NaCl, 0.01m KCl с переменным количеством HF.

4.3 Формы переноса элементов в условиях грейзенового месторождения Спокойнинское (Забайкалье)

Спокойнинское грейзеновое вольфрамитовое месторождение относится структурному типу минерализованных куполов (Рундквист, 1971). К Месторождения этого типа приурочены к куполовидным выступам и гребням апикальной поверхности расположенных гранитных массивов, ПОД плохопроницаемыми ороговикованными породами рамы интрузивов. Геологическое положение таких месторождений определяется накоплением летучих компонентов в структурно благоприятных для этого участках интрузивных массивов гранитоидов. Так как куполовидные выступы обычно контролируются тектоническими зонами, развивающимися в породах кровли, они, благодаря сбросу давления, становятся коллекторами летучих компонентов, поступающих из глубоких горизонтов интрузивного массива. Различие в проницаемости горячих интрузивных и относительно холодных вмещающих пород и процессы экранирования флюидного потока на контактовой поверхности определяют верхнюю границу рудных тел, которая выражена обычно достаточно резко и совпадает с контактом интрузии. Метасоматические процессы в породах кровли проявлены слабо. Лишь в наиболее проницаемых участках минерализованные зоны могут выходить за пределы купола гранита в виде кварцево-рудных жил или штокверков. В пределах куполов все граниты в той или иной степени метасоматически переработаны. Максимальная интенсивность изменения достигается В вершине куполовидной структуры и постепенно снижается вниз по разрезу. В рамках модели инфильтрационного метасоматоза в градиентных полях (Коротаев, 1994) показано, что причиной формирования метасоматитов и рудных тел на гидротермальных месторождениях является одновременное воздействие двух факторов: гидродинамического сосредоточения рассеянных потоков растворов в локальных структурных зонах И градиентов температуры, давления и других термодинамических параметров вдоль

линий тока растворов. Одним из факторов, обеспечивающих необходимую ДЛЯ образования грейзенов интенсивность флюидного питания минералообразующей системы, являются повышенные значения фонового расхода растворов. Фоновый расход потока тем больше, чем выше содержание летучих в магматическом расплаве и чем больше вертикальная протяженность рудоносного интрузива. Это объясняет тот факт, что месторождения грейзеновой формации связаны с гранитными массивами, характеризующимися повышенным содержанием воды в расплаве (Рейф, 1990), и локализуются предпочтительно над участками с повышенной мощностью материнского интрузива. Интрузивные выступы (купола, гребни) являются теми структурами, которые приводят к сосредоточению восходящих потоков в системе интрузив - надинтрузивная зона. Результаты физико-химического моделирования восходящей фильтрации растворов в экранированном гребне хорошо согласуются с данными о вертикальной зональности месторождений типа минерализованных куполов, в том числе и Спокойнинского.

Спокойнинское рудное поле расположено в центральной части Монголо-Охотской складчатой области, в пределах крупного блока каледонид, и входит в Забайкальский оловянно - вольфрамовый пояс. Геологическая характеристика рудного поля дана в работах (Беус и др., 1962; Потапьев, 1971; Бескин и др. 1994)

Прямую и независимую информацию о физико-химических параметрах формирования месторождений дает изучение расплавных и флюидных включений в минералах. В связи с большим вниманием к Спокойнинскому месторождению как эталонному для вольфрамовых месторождений типа минерализованных куполов, результаты термобарогеохимических исследований приведены в многочисленных публикациях (Сущевская, Иванова, 1967; Алехин и др., 1970; Иванова, 1972; Рейф, Бажеев, 1982; Рейф, 1990; Коротаев и др., 1994; Коротаев, 1994 и др.).

Солевой состав флюидов жил Спокойнинского месторождения, согласно данным валового анализа водных вытяжек из включений, определяется соотношением таких основных компонентов как Na-K-Ca, Cl-HCO₃-F, и характеризуется низкими величинами минерализации, <5 % (Сущевская, Иванова, 1967). Несколько выше соленость водной фазы флюидных включений в кварце гранитов купола. Проведенные криометрические исследования флюидных включений согласуются с этими результатами, как относительно величин солености, так и специфики состава, выражающейся в повышенной роли фторидов (Рейф, Бажеев 1982).

На основе анализа представленной геологической и геохимической информации предлагается модель формирования Спокойнинского грейзенового вольфрамитового месторождения, относящегося к типу минерализованных куполов (Матвеева и др., 2002).

Граниты Спокойнинского штока В процессе остывания после кристаллизации результате теплового разуплотнения В становятся высокопроницаемыми флюидов. Это причиной для явилось гидродинамического сосредоточения восходящих потоков растворов в апикальной части массива, экранированного плохо проницаемыми породами кровли. Месторождение было сформировано магматогенными флюидами без признаков смешения с водами иного генезиса. Об этом свидетельствует: взаимодействия отсутствие следов метеорных вод вмещающими С Η значения осадочными породами; магматические ИЗОТОПОВ 0 И рудообразующего флюида; характер вертикальной зональности изотопного состава кислорода пород рудной зоны; характер спектров лантаноидов в породах и минералах.

Высокоуглекислотные флюиды, поступавшие из глубинных зон магматического очага, изначально были гомогенными. В процессе эволюции гидротермальной системы в результате постепенного снижения температуры произошла их гетерогенизация. Фильтрация двухфазного флюида в высокопроницаемых средах привела к гидродинамическому разделению фаз

с обогащением фронтальных частей флюидных потоков газовой фазой. Результатом явилось значительное облегчение изотопного состава углерода раствора и наличие высокоуглекислотных включений в кварце лейкократовых прожилков в приконтактовых роговиках.

Гетерогенизация флюида и разделение фаз при фильтрации привели к смещению химического равновесия в системе раствор - порода и вследствие этого к метасоматическому преобразованию гранитов. Интенсивность процесса грейзенизации возрастала к вершине штока, к области наибольшего сосредоточения растворов, где степень гетерогенизации была максимальна. С этими процессами связано отложение основного количества вольфрамита. Вероятным фактором рудоотложения является гетерогенизация флюидов при их охлаждении (Матвеева, Бычков, 2001).

На Спокойнинском месторождении имели место процессы, проходящие как в открытой системе (с пространственным разделением флюидных фаз), так и в закрытой системе. Породы Спокойнинского штока в результате теплового разуплотнения обладали высокой проницаемостью и являлись проводниками флюидов из глубинных зон магматического очага (Матвеева и др., 2002). В таких высокопроницаемых системах в процессе двухфазной фильтрации наблюдается закономерное гидродинамическое разделение фаз с обогащением фронтальных частей флюидных потоков газовой фазой (Матвеева и др., 2002). Уход углекислотной фазы при метасоматическом гранитов подтверждается наличием изменении высокоуглекислотных включений в кварце лейкократовых прожилков в приконтактовых роговиках. Протекание процесса метасоматоза в открытой системе и объясняет значительное облегчение изотопного состава углерода. При образовании кварцевых жил, завершающих рудный процесс на месторождении, вероятно не было условий для разделения флюидных фаз.

По полученным экспериментальным данным в настоящей работе при помощи программы HCh при параметрах месторождения Спокойнинское были рассчитаны формы переноса B, Ga, Fe, Zr, Hf в гидротермальных

растворах при 200-500°С. Состав системы задавался на основе данных по химическому составу гранитов Хангилайский массива (Рейф, 1990). Составы приведены в табл. 4.3.1. Содержание бора, галлия и гафния принято по кларкам этих элементов в граните (Виноградов, 1962).

	Среднее	Стандартное
Основные компоненты, вес.%	арифметическкое	отклонение
SiO ₂	75.06	0.61
TiO ₂	0.05	0.04
Al ₂ O ₃	13.43	0.53
Fe ₂ O ₃	1.48	0.44
MnO	0.05	0.02
MgO	< 0.20	
CaO	0.33	0.15
Na ₂ O	3.75	0.53
K ₂ O	4.56	0.52
P_2O_5	0.04	0.02
Потеря при прокаливании	0.75	0.23
	Среднее	Стандартный
	геометрическое	множитель
F	0.10	1.1
Li	103	1.3
Rb	382	1.2
Cs	42	1.3
Be	40	1.7
Nb	32	1.3
Та	19	1.2
Zr	47	1.3
W	95	1.5
Sn	34	1.3

Таблица 4.3.1. Химический состав гранитов Хангилайский массива Спокойнинского месторождения (Рейф, 1990). Статистическая обработка по 6 пробам.

Для расчетов выбрана 20-компонентная мультисистема (H-B-C-O-F-Na-K-Al-Si-Cl-S-As-Ca-Mg-W-Mn-Fe-Zr-Hf-Ga) в которой возможно образование 68 минералов и водного раствора. В водном растворе учтено образование 138 частиц список которых приведен в таблице 4.3.2.

Таблица 4.3.2. Формы переноса элементов в водном растворе. учтенные в расчете модели Спокойнинского месторождения.

H ₂ O	Ca ²⁺	$\operatorname{CaCl}_2^o(aq)$	GaOH ²⁺
H^+	CaOH ⁺	$Si(OH)_2F_2^{o}(aq)$	GaCl ²⁺
OH-	$CaCO_3^o(aq)$	$\mathrm{SiF_4}^o(aq)$	GaCl ₂ ⁺
CO ₃ ²⁻	CaHCO ₃ ⁺	SiF5 ⁻	$\operatorname{GaCl}_3^o(aq)$
HCO ₃ -	$CaSO_4^{o}(aq)$	SiF ₆ ²⁻	GaCl4 ⁻
$H_2CO_3^o(aq)$	CaCl ⁺	BO ₂ -	GaF ²⁺
H ₃ SiO ₄ -	$\operatorname{CaCl}_2^o(aq)$	$B(OH)_3^{o}(aq)$	BF ₄ -
$H_4SiO_4^{o}(aq)$	Al ³⁺	B(OH)4 ⁻	$\mathrm{FeF_{2}^{+}}$
$O_2^{o}(aq)$	AlOH ²⁺	Al(OH) ₄ -	$\text{FeF}_3^{o}(aq)$
$\mathrm{H_2}^o(aq)$	$Al(OH)_2^+$	AlF^{2+}	Zr^{4+}
$H_2S^o(aq)$	$Al(OH)_3^{o}(aq)$	AlF_{2}^{+}	ZrOH ³⁺
HS⁻	Al(OH)4 ⁻	$AlF_3^o(aq)$	ZrO^{2+}
SO ₄ ²⁻	Fe(OH) ₂ ⁺	AlF ₄ ⁻	$HZrO_2^+$
HSO ₄ -	$Fe(OH)_3^{o}(aq)$	AlOHF ⁺	ZrO_2
Cl	Fe(OH) ₄ -	$AlOHF_2^{o}(aq)$	HZrO ₃ -
$\mathrm{HCl}^{o}(aq)$	FeOHCl °(aq)	$Al(OH)_2F^o(aq)$	ZrF_{3}^{+}
Na ⁺	FeOHCl2 ⁻	WO4 ²⁻	ZrF_6^{2-}
NaOH ^o (aq)	NaAl(OH) ₄ °(aq)	HWO ₄ -	ZrCl ³⁺
NaCO ₃ -	$H_3AsO_3^{o}(aq)$	$H_2WO_4^{o}(aq)$	ZrCl ₂ ²⁺
NaHCO ₃ ° (aq)	HAsO ₃ ²⁻	Fe ²⁺	ZrCl ₃ ⁺
NaSO4 ⁻	$As_2S_4^{2-}$	FeOH ⁺	$\operatorname{ZrCl}_4^o(aq)$
NaCl ^o (aq)	$HAs_2S_4^-$	$\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_2^o(aq)$	$\operatorname{ZrF}(OH)_3^{o}(aq)$
K ⁺	Mn ²⁺	Fe(OH) ₃ ⁻	$\operatorname{ZrF2(OH)_2}^o(aq)$
$\operatorname{KOH}^{o}(aq)$	MnOH ⁺	FeCl ⁺	Hf^{4+}
KSO4 ⁻	$MnO^{o}(aq)$	$\operatorname{FeCl}_2^o(aq)$	HfOH ³⁺
$\operatorname{KHSO}_4^o(aq)$	MnCl ⁺	Fe ³⁺	HfO_2^{2+}
$\mathrm{KCl}^{o}(aq)$	$MnSO_4^{o}(aq)$	FeOH ²⁺	$\mathrm{HHfO}_{2^{+}}$
Mg ²⁺	Mn ³⁺	FeF ²⁺	$\mathrm{HfO}_2^{o}(aq)$
MgOH ⁺	F-	FeCl ²⁺	HHfO ₃ -
$MgCO_3^{o}(aq)$	$\mathrm{HF}^{o}(aq)$	CH ₄ aq	$\mathrm{HfF_6}^{2-}$
MgHCO ₃ ⁺	HF ₂ -	Ga(OH) ₂ ⁺	$HfF(OH)_3^{o}(aq)$
$MgSO_4^{o}(aq)$	$NaF^{o}(aq)$	$Ga(OH)_3^{o}(aq)$	$HfF_2(OH)_2^{\circ}(aq)$
MgCl ⁺	MgF ⁺	Ga(OH)4 ⁻	BOHF ₃ ⁻
$MgCl_2^o(aq)$	CaF ⁺	Ga ³⁺	B(OH) ₂ F ₂
MgOHCl ^o (aq)	CaCl ⁺		

В модели рассчитывалось взаимодействие вода-порода при температуре 200-500°С и давлении 1000 бар. Отношение вода/порода для каждого реактора составляла 10, состав системы задавался смесью гранита (табл. 4.3.1) и водного раствора 0.1 моль/кг NaCl, 0.01 моль/кг HCl, 0.01 моль/кг HF и 1 моль/кг CO₂. Все остальные компоненты выщелачивались из гранита.

Результаты расчетов показали, что во всех точках расчетов флюорит устойчив и задает активность фтора в растворе. Кислотность раствора контролируется минеральным буфером кварц-мусковит-калиевый полевой шпат.

Для бора основной формой переноса является комплекс B(OH)₃° (*aq*), а гидроксофторидный комплекс играет лишь незначительную роль (5%) при температурах 450-500°С (рисунок 4.3.1).



Рисунок 4.3.1. Распределение форм переноса бора в зависимости от температуры в условиях месторождения Спокойнинское.

В переносе железа фторидные комплексы не играют роли, а основными формами являются хлоридные комплексы, Fe²⁺. С увеличением температуры до 400-500°С основными формами переноса железа становятся гидроксокомплексы (рис. 4.3.2).



Рисунок 4.3.2. Распределение форм переноса железа в зависимости от температуры в условиях месторождения Спокойнинское.

Галлий во всем диапазоне температур переносится в виде комплекса $Ga(OH)_4^-$ (рис. 4.3.3) и небольшая доля в виде нейтрального комплекса $Ga(OH)_3^{\circ}$ (*aq*). Фторидные формы не имеют роли в таких условиях.



Рисунок 4.3.3. Распределение форм переноса галлия в зависимости от температуры в условиях месторождения Спокойнинское.

При температурах 200-300°С цирконий переносится в виде комплекса $ZrF(OH)_3^{\circ}$ (*aq*) и незначительная часть в виде $ZrF_2(OH)_2^{\circ}$ (*aq*) (рис. 4.3.4). С увеличением температуры роль этих комплексов ослабевает и доминирующей формой становится ZrF_6^{2-} . При этом циркон устойчив только при температуре ниже 300°С. При более высокой температуре растворимость этого минерала выше, чем количество Zr в системе.



Рисунок 4.3.4. Распределение форм переноса циркония в зависимости от температуры в условиях месторождения Спокойнинское.

Гафний, как и цирконий, при низких температурах 200-300°C переносится в виде гидроксофторидных комплексов (рис. 4.3.5), а с увеличением температуры основной формой переноса является комплекс HfF_6^{2-} . Таким образом, можно сделать вывод, что для изученных элементов фторидные комплексы играют важную роль в переносе циркония и гафния. Они определяют переотложение циркона в постмагматических процессах.



Рисунок 4.3.5. Распределение форм переноса гафния в зависимости от температуры в условиях месторождения Спокойнинское.

Заключение

1. Разработана оригинальная методика, позволяющая изучать устойчивость фторидных комплексов в условиях гидротермального процесса, основанная на измерении растворимости фторида кальция при изменении концентрации исследуемых элементов в кислых растворах. Эксперименты показали, что в растворе бора, железа (III), галлия, циркония и гафния, растворимость флюорита возрастает, следовательно, эти элементы образуют устойчивые фторидные комплексы.

2. Определены константы устойчивости $B(OH)F_3^-$ при 81, 155, 208°C и FeF₂⁺ при 86, 155°C (давление насыщенного пара воды). Термодинамические расчеты показали, что фторидные комплексы бора и железа (III) имеют существенное значение в ультракислых вулканических водах.

3. Для галлия определены константы устойчивости фторидного GaF²⁺ комплекса при 85, 165, 195, 240, 255°C; хлоридных GaCl₃°(*aq*) при 350°C и GaCl₄⁻ при 300, 350°C (давление насыщенного пара воды) и 400°C, 500 бар. Термодинамические расчеты на примере вольфрамитового месторождения Спокойнинское показали, что эти комплексы не играют существенной роли в переносе галлия для грейзенового процесса, но GaF²⁺ может преобладать в ультракислых вулканических водах.

4. Для циркония обнаружен фторидный комплекс ZrF_6^{2-} и определены константы его устойчивости при 90, 155, 205, 255°С и давлении насыщенного пара воды. Термодинамические расчеты показали, что этот комплекс преобладает при концентрации фторида в растворе выше 0.001 моль/кг в равновесии с гранитом, обеспечивает перенос циркония при температуре выше 300°С и объясняет перекристаллизацию циркона в гидротермальных условиях.

5. Для гафния обнаружена схема комплесообразоования с фтором, аналогичная цирконию. Выявлены комплексы $HfF(OH)_3^{\circ}(aq)$, $HfF_2(OH)_2^{\circ}(aq)$,

 ${\rm HfF_6}^{2-}$ и определены константы их устойчивости при 100, 150, 205, 240°С и давлении насыщенного пара воды. Термодинамические расчеты показали, что для условий вольфрамитового месторождения Спокойнинское ${\rm ZrF_6}^{2-}$ и ${\rm HfF_6}^{2-}$ являются преобладающими формами переноса циркония и гафния при температуре 300-500°С.

Список литературы

- Алехин Ю.В., Пашков Ю.Н., Дистлер В.В. 1970. Опыт изучения особенностей грейзенового процесса по газово-жидким включениям. Геология рудных месторождений. 3.33-40.
- Бескин С.М., Гребенников А.М., Матиас В.В. 1994. Хангилайский гранитный плутон и связанное с ним Орловское месторождение тантала в Забайкалье.Петрология. Т.2(1). 68-87.
- Беус А.А., Северов Э.А., Ситнин Н.А., Субботин К.Д. 1962.
 Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). Из-во АН СССР, Москва, 261с.
- Борисенок Л.А. Геохимия галлия. М. Изд. Московского Университета. 1971. 230 с.
- 5. Борисов. М.В., Шваров. Ю.В. 1992. Термодинамика геохимических процессов. М., изд. МГУ. 254 с.
- Бычков А.Ю., Матвеева С.С. 2008. Термодинамическая модель формирования рудных тел вольфрамитового жильно-грейзенового месторождения Акчатау. Геохимия. 9. 934-954.
- Бычков А.Ю., Матвеева С.С., Сущевская Т.М., Некрасов С.Ю., Игнатьев А.В. 2012. Изотопно-геохимические критерии динамики режима фильтрации гетерогенных флюидов при формировании месторождений грейзеновой формации. Геохимия. 11. 1058-1063.
- Брызгалин. О.В., Рафальский. Р.П. 1982. Приближенная оценка констант нестойкости комплексов рудных элементов при повышенных температурах. Геохимия. 6. 1982. 839-349.
- Буслаев Ю.А. 1962. Константы нестойкости комплексных фторидов циркония. Журн. неорг. химии. 5. С. 1204-1206.
- 10. Вакин Е.А., Кирсанов И.Т., Кирсанова Т.П. 1976. Термальные поля и горячие источники Мутновского вулканического района.

Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ АН СССР. 85-114.

- Виноградов. А. П. 1962. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия. 7. 555—571.
- Дымов А.М., Савостин А.П. 1958. Аналитическая химия галлия. Москва. изд. «Наука».
- Иванова Г.Ф. 1972. Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. М.Наука. 149 с.
- 14. Иванов В.В. 1994. Экологическая геохимия элементов. Справочник в 6 томах. Недра. Москва. Кн.2. Главные *р*-элементы. 303 с.
- Клейнер К.Е., Гридчина Г.И. 1960. Фтористые комплексы галлия (III) в водных растворах. Неоганическая химия. 5. 202-208.
- Коротаев М.Ю. 1994. Физическая геохимия процессов грейзенообразования. М.Наука. 148 с.
- Коротаев М.Ю., Матвеева С.С., Алехина Ю.Ю., Бастраков Е.Н., Ким М.Н., Павлова Т.Г.1994. Геохимическая модель грейзенообразования. Экспериментальные проблемы геологии. М.Наука. 419-446.
- Матвеева С.С., Спасенных М.Ю., Сущевская Т.М., Бычков А.Ю., Игнатьев А.В. 2002. Геохимическая модель формирования Спокойнинского вольфрамового месторождения. Геология рудн. месторождений. Т.44(2). 125- 147.
- Матвеева С.С., Бычков А.Ю. 2001. Фракционирование изотопов углерода флюидов при формировании Спокойнинского вольфрамитового месторождения. Докл. РАН. Т. 383(3) 403-405.
- Михайлюк Ю. И., Гордиенко В. И. 1974. Состав и константы неустойчивости простейших фторидных комплексов галлия. Неоганическая химия. 8. 2033-2035.

- 21. Некрасов С.Ю. 2012. Газовый транспорт галлия в гидротермальном процессе: эксперимент и геохимические следствия. Дисс. соиск. уч.ст. канд.геол.-мин. наук. М:. МГУ.
- Некрасов С.Ю., Бычков А.Ю. 2011. Экспериментальное исследование переноса галлия и алюминия в газо-паровой фазе при 200°С. Геохимия. 1. 96-100.
- 23. Попова Ю.А., Матвеева С.С., Бычков А.Ю., Тарнопольская М.Е., Бычкова Я.В. 2017. Поведение лантаноидов при формировании минерализованных куполов на примере Спокойнинского месторождения (Забайкалье). Геохимия.2. 178-185.
- Потапьев В.В. 1971. Внутреннее строение и рудоносность мезезойского гранитного массива. Гранитоидные массивы Сибири и оруденение. Новосибирск: Наука, 2-89.
- 25. Прокофьев В.Ю., Перетяжко И.С., Смирнов С.З., Тагиров Б.Р., Грознова Е.О., Самсонова Е.А. 2003. Бор и борные кислоты в эндогенных рудообразующих процессах. М.: Изд-во ПАСЬВА., 192 с.
- Рыженко. Б.Н. 1974. Основные закономерности термодинамики процесса электростатической диссоциации в высокотемпературных водных растворах Геохимия. 8. 1123.
- 27. Рейф Ф.Г. 1990. Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. М.Наука. 181с.
- Рейф Ф.Г., Бажеев Е.Д. 1982. Магматический процесс и вольфрамовое оруденение. Наука СО. Новосибирск. 156 с.
- 29. Рундквист Д.В., Денисенко В.К., Павлова И.Г. 1971. Грейзеновые месторождения (онтогенез и филогенез). Из-во Недра. 328 с.
- Рыженко Б.Н., Коваленко Н.И., Присягина Н.И., Старшинова Н.П., Крупская В.В. 2008. Экспериментальное определение форм существования циркония в гидротермальных растворах. Геохимия. 4. 364-375.

- Рысс. И.Г. 1956. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат. 718 с.
- Селянгин О.Б. 1993. Новое о вулкане Мутновский: строение. развитие. прогноз. Вулканология и сейсмология. 1. С. 17-35.
- Сущевская Т.М., Иванова Г.Ф. 1967. О составе минералообразующих растворов некоторых вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Геохимия. 9. 1099-1105.
- 34. Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю., Шваров Ю.В., 2016. Экспериментальное исследование растворимости оксида галлия в хлоридных растворах при 300–400°С .Геохимия. 7.659-663.
- Тарнопольская. М.Е., Бычков. А.Ю. 2014. Экспериментальное исследование устойчивости фторидных комплексов галлия при 89-250°С и давлении насыщенного пара воды. Эксперим. геохимия. Т.2(3). 352-356.
- Тарнопольская М. Е., Бычков А. Ю., Шваров Ю. В., Попова Ю. А. 2017.
 Экспериментальное исследование растворимости флюорита в кислых растворах как метод изучения фторидных комплексов бора. Геохимия. 4.329-334.
- Шваров. Ю.В. 2008. НСh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем. предоставляемые Windows. Геохимия. 8. 898-903.
- Юргенсон Г.А., Кононов О.В. 2014. Шерловая гора: месторождение самоцветов и редких металлов. В мире минералов. 2.12-93.
- Холланд Г.Д., Малинин С.Д. 1982. Растворимость и распространение нерудных минералов. В книге «Геохимия гидротермальных рудных месторождений» под ред. Х.Л.Барнса. изд. «Мир». 377-379.
- Хелгесон Г. 1967. Комплексообразование в гидротермальных растворах. изд. «Мир».184с.
- 41. Хендерсон. П. Неорганическая геохимия. М., 1985.

- 42. Ahrland. S.; Karipides. D.; Noren. B. 1963. The fluoride and sulphate complexes of zirconium(IV). Acta Chem. Scand. 17.411-424.
- 43. Benezeth P., Diakonov I.I., Pokrovski G.S., Dandurand J., Schott J., Khodakovsky. I.L., 1997. Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modelling: Part 2. Solubility of α-GaOOH in acidic solutions from 150 to 250°C and hydrolysis constants of gallium (III) to 300°C. Geochimica et Cosmochimica Acta. 61. 1345–1357.
- 44. Bessonova E.P., Gora M.P., Shevko A.Y., Bortnikova S.B., Manstein Y.A., Panin G.L., Manstein A.K. 2012. Applied Geochemistry. 27(9). 1829-1843.
- 45. Broene. H.H., de Vriese. T. 1947. The thermodynamics of aqueous hydrofluoric acid solutions. J.Am.Chem. Soc. 69. 1644-1647.
- 46. Connick R. E. and McVey W. H. 1949. The Aqueous Chemistry of Zirconium. J. Am. Chem. Soc . 71 (9). 3182–3191.
- 47. Diakonov. I.I., Pokrovski. G.S., Benedeth. P., Schott. J., Dandurand. J., Escalier. J., 1997. Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modelling: Part 1. Thermodynamic properties of Ga(OH)₄⁻ to 300°C. Geochimica et Cosmochimica Acta. 61. 1333–1343.
- 48. Dodgen H. W. and Rollefson G. K. 1949. J. Am. Chem. Soc.71 (8). 2600–2607.
- 49. Ellis. A.J. 1963. The Effect of temperature on the ionization of hydrofluoric acid. J.Chem. Soc. 4300-4304.
- Goldschmidt, V.M., 1927. Skr. Nor. Vidensk.-Akad. Oslo, I, Math.-Naturvidensk. K., 1926. 2(8). 1-156.
- Haynes F.M. 1984. A geochemical model for sulfide paragenesis and zoning in the Cu-Fe-As-S system (Tsumeb. South West Africa/Namibia). Chem. Geol. 47. 183-190.
- Jablonski. Z., Jablonski. H. 1978. Complexes of gallium(III): Part II. Study of the system: gallium triperchlorate–sodium fluoride– water. Prace Naukowe Politechniki Szczecinskiej 90. 43–50.

- 53. Johnson. J. W., Oelkers. E. H., and Helgeson. H. C. 1992. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals. gases. aqueous species. and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C: Computers and Geosciences. v. 18. 7. 899-947.
- Kraus. K.A., Nelson. F., Smith. G.W. 1954. Anion-exchange studies: IX. Adsorbability of a number of metals in hydrochloric acid solutions. Journal of Physical Chemistry 58. 11–17.
- Marshall. W.L., Franck. E.U. 1981. Ion product of water substance. 0–1000
 °C. 1–10.000 bars new international formulation and its background. J. Phys. Chem. Ref. Data. 10 (2). 295–304.
- Migdisov Art. A., Williams-Jones A.E., van Hinsberg V., Salvi S. 2011. An experimental study of the solubility of baddeleyite (ZrO2) in fluoride-bearing solutions at elevated temperature. Geochim. Cosmochim. Acta. 75 (23). 7426-7434.
- 57. Morris D.F.C., Andrews B.D. 1967. The stability of halide complexes of gallium. Electrochimica Acta. 12. 41–48.
- Nekrasov S.Yu. Migdisov Art A., Williams-Jones A.E., Bychkov A.Yu. 2013. An experimental study of the solubility of Gallium(III) oxide in HClbearing water vapour. Geochim. Cosmochim. Acta .119. 137-148.
- Noren B. 1967. The fluoride complexes of hafnium (IV). Acta Chem. Scand.
 21. 2449-2456.
- 60. Noren B. 1967. The fluoride complexes of hafnium (IV). Acta Chem. Scand. 21. 2435-2448.
- 61. Noren B. 1967. The fluoride complexes of zirconium (IV). Acta Chem. Scand. 21. 2457-2462.
- Ruaya. J.R., Seward.T.M. 1986. The stability of chlorozinc(II) complexes in hydrothermal solutions up to 350°C. Geochim. Cosmochim. Acta. 50 (5). 651-661.

- Ryzhenko B. N., Kovalenko N. I., Prisyagina N. I., Starshinova N. P., Krupskaya V. V. 2008. Experimental determination of zirconium speciation in hydrothermal solutions. Geochemistry International. 4. 328–339.
- Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. 1997. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. Geochim. et Cosmoch. Acta. 61 (5). 907-950.
- 65. Shock. E.L., Helgeson. H.C. 1988. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high temperatures and pressures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kbar and 1000°C. Geochimica et Cosmochimica Acta 52. 2009–2036.
- 66. Shock. E.L., Oelkers. E.H., Johnson. J.W., Sverjensky. D.A., Helgeson. H.C. 1992. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Effective electrostatic radii. dissociation constants and standard partial molal properties to 1000°C and 5 kbar. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88. 803–826.
- Soli A. L., Byrne R. H. 1996. The hydrolysis and fluoride complexation behavior of Fe(III) at 25°C and 0.68 molal ionic strength. Journal of Solution Chemistry. 25(8). 773–785.
- Shvarov Y. V. 1999. Algorithmization of the numeric equilibrium modeling of dynamic geochemical processes. Geochemistry International. 37(6). 571– 576.
- 69. Shvarov Yu.V. 2015. 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. 55. 17-27.
- Wamser C.A. 1948. Hydrolisis of fluoboric acid in aqueous solution. J. Am. Chem. Soc. 70 (3). 1209-1215.
- 71. Williams-Jones. A.E., Migdisov. A.A., Archibald. S.M., Xiao. Z. 2002. Vapor-transport of ore metals. Water-rock interactions. Ore deposits and

environmental geochemistry. A Tribute to David A. Crerar: Geochemical Society Special Publication. 7. 279–305.

- 72. Wilson. A.S., Taube. H. 1952. The affinities of chromic ion and gallium ion for fluoride. Journal of the American Chemical Society. 74. 3509–3512.
- 73. Wood S. A., Samson I.M. 2006. The aqueous geochemistry of gallium. germanium. indium and scandium. Ore Geol. Rev. 28. 57–102.
- Yalman R.G. 1961. Stability of the Mixed Complex FeSCNF⁺. J. Am. Chem. Soc. 83 (20). 4142–4146
- 75. Yuchi. A., Hotta. H., Wada. H., Nakagawa. G. 1987. Mixed ligand complexes of trivalent metal ions with an amine-N-polycarboxylate and fluoride. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 60. 1379–1382.