

УДК 550.89

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ЦИРКОНА И ГАФНОНА В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Ван К.В.

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область (kotelnik@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru)

## EXPERIMENTAL STUDY OF ZIRCON AND HAFNON SOLUBILITY IN SILICATE MELTS

Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Van K.V.

D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district (kotelnik@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru)

**Abstract.** The solubility of zircon and hafnon in an aluminosilicate melt at temperatures of 800 and 1000°C, P 2 kbar in the presence of water or a 1M KF solution has been studied. The duration of the experiments was 5 days for 1000°C and 14 days for 800°C. In the experiments we used zircon (ZrSiO<sub>4</sub>), hafnon (HfSiO<sub>4</sub>) and granite (Orlovka deposit, well 42). The influence of K<sub>agp</sub> ((Na+K)/Al) on the solubility of zircon and hafnon in an aluminosilicate melt in the presence of water was established: with an increase in K<sub>agp</sub> from 0.8 to 2.08, the ZrO<sub>2</sub> content in the glass increases on average from 0.2 wt.% to 6.54 wt.%. For hafnon, with an increase in K<sub>agp</sub> (from 1.04 to 1.86), the HfO<sub>2</sub> content in the glass increases on average from 2.04 to 6.72 wt.%. It was noted that the K<sub>agp</sub> of the melt has a stronger effect on the solubility of zircon and hafnon than the temperature and the presence of fluorine.

*Keywords:* silicate melt, zircon, hafnon, solubility, experiment

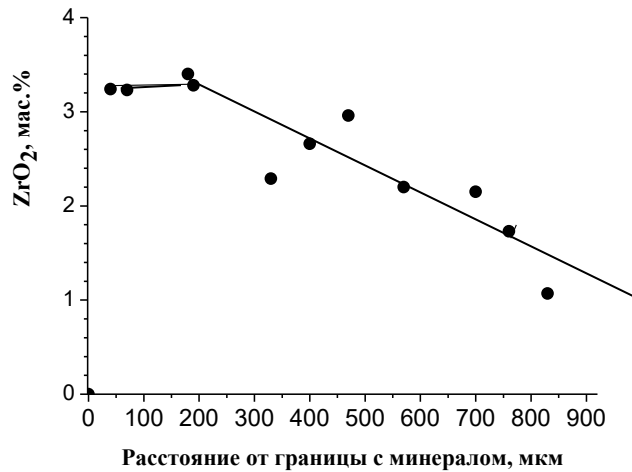
### Методика экспериментов

Растворимость циркона и гафнона в алюмосиликатном расплаве экспериментально изучалась при T=800-1000°C и P=2 кбар на установке высокого газового давления (УВД10000) в присутствии воды или раствора 1М KF. Продолжительность экспериментов составляла 14 суток для 800°C и 5 суток – для 1000°. В опытах использовали синтезированные в гидротермальных условиях циркон, гафнон, а также гранит (месторождение Орловка, скв. 42) следующего состава (мас.%): SiO<sub>2</sub> – 72.10%; TiO<sub>2</sub> – 0.01%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 16.14%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.68%; MnO – 0.09%; CaO – 0.30%; MgO – 0.01%; Na<sub>2</sub>O – 5.17%; K<sub>2</sub>O – 4.28%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0.02%; F – 0.32%; H<sub>2</sub>O – 0.18%, который предварительно плавил при атмосферном давлении и температуре 980°C. Для выяснения влияния агпаитности на растворимость циркона и гафнона были подготовлены предварительно наплавленные алюмосиликатные стекла с различным коэффициентом агпаитности K<sub>аgp</sub>=(Na+K)/Al: от 0.80 до 2.5. Опыты проводили в платиновых ампулах 5x0.1x50 мм, в которые загружали около 50 мг гранитного стекла, 5 мг кристаллов циркона или гафнона. В ампулы заливали определенное количество воды или раствора 1 М KF. Ампулы герметично заваривались и помещались в “газовую” бомбу для проведения эксперимента. Составы всех образцов после экспериментов определялись методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа (ЭЗРСА) с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

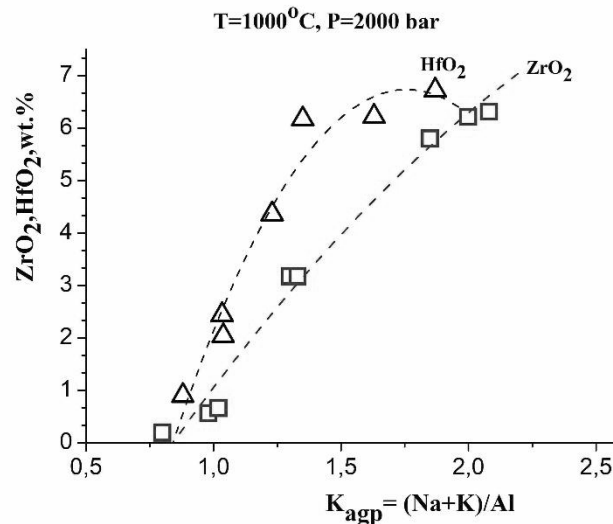
### Растворимость циркона и гафнона в алюмосиликатном расплаве при T = 1000°C, P = 2 кбар

Ранее нами для оценки растворимости циркона в алюмосиликатном расплаве использовалась методика измерения диффузионного профиля содержания ZrO<sub>2</sub> в закалочном стекле от границы кристалла циркона (Котельников и др., 2019). На рис. 1 представлен пример измеренного профиля диффузионного распределения ZrO<sub>2</sub> при растворении циркона в гранитном расплаве в присутствии 1 М KF. Видно, что на расстоянии ~ 200 мкм от кристалла циркона содержания ZrO<sub>2</sub> в стекле остаются постоянными, а затем начинают уменьшаться. Это дает основание принимать эти максимальные значения за растворимость ZrO<sub>2</sub> в расплаве. По аналогичной методике изучалась и растворимость гафнона в алюмосиликатном расплаве.

В таблице 1 представлены результаты опытов по растворимости циркона и гафнона в расплаве с разной агпаитностью при T=1000°C, P=200 МПа, а на рис. 2 показана зависимость растворимости минералов циркона и гафнона в воде от агпаитности.



**Рис. 1.** Пример измеренного профиля диффузионного распределения  $ZrO_2$  при растворении циркона в гранитном расплаве с 1 М KF ( $K_{agr} = 0.80$ ,  $T = 1000^\circ C$ ,  $P = 2$  кбар).



**Рис. 2.** Зависимость растворимости циркона и гафнона в алюмосиликатном расплаве в присутствии воды от агпайтности ( $K_{agr} = (Na+K)/Al$ ).

Выявлена зависимость растворимости циркона в расплаве в воде от агпайтности: с ростом  $K_{agr}$  от 0.8 до 2.08 содержания  $ZrO_2$  в стекле возрастают в среднем от 0.2 мас.% до 6.31 мас.%. Состав стекла в мас.% следующий:  $Na_2O$  – 4.65%;  $Al_2O_3$  – 15.52%;  $SiO_2$  – 65.51%;  $K_2O$  – 4.55%;  $CaO$  – 0.16%;  $TiO_2$  – 0.40%; F – 0.95% ( $K_{agr} = 0.81$ ). Для гафнона растворимость в воде несколько выше: с ростом  $K_{agr}$  от 0.88 до 1.87 содержания  $HfO_2$  в стекле возрастают в среднем от 0.90 мас.% до 6.72 мас.%. Состав стекла для гафнона в мас.% следующий:  $Na_2O$  – 4.51%;  $Al_2O_3$  – 14.04%;  $SiO_2$  – 64.59%;  $K_2O$  – 4.56%;  $CaO$  – 0.08%;  $TiO_2$  – 0.06% ( $K_{agr} = 0.88$ ).

В опытах с раствором 1М KF состав стекла при растворении циркона менялся в сторону увеличения щелочности и содержания фтора:  $Na_2O$  – 3.95%;  $Al_2O_3$  – 11.51%;  $SiO_2$  – 57.05%;  $K_2O$  – 10.82%;  $MnO$  – 0.50%; F – 2.56% ( $K_{agr} = 1.58$ ). Растворимость  $ZrO_2$  в стекле составляет при данных условиях 3.43%. Коэффициент агпайтности увеличился в 2 раза: от 0.81 до 1.58, что привело к увеличению растворимости  $ZrO_2$  минимум в 10 раз. В опытах по растворимости гафнона состав стекла менялся в сторону увеличения щелочности и содержания фтора:  $Na_2O$  – 3.19%;  $Al_2O_3$  – 11.82%;  $SiO_2$  – 57.11%;  $K_2O$  – 13.04%;  $MnO$  – 0.14%; F – 2.24% ( $K_{agr} = 1.64$ ). Растворимость  $HfO_2$  в стекле составляет при данных условиях 4.65%. Коэффициент агпайтности увеличился в 2 раза: от 0.81 до 1.64, что привело к увеличению растворимости  $HfO_2$  от 0.9 до 4.65 мас.%  $HfO_2$ .

**Таблица 1.** Опыты по растворимости циркона и гафнона в расплаве с разной агпаитностью при T=1000°C, P=2 кбар

№ опыта	Навеска, мг	Раствор, мг	ZrO <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> , мас.%	K <sub>агр</sub> до/оп	K <sub>агр</sub> п/оп
Zrc-3	46.07 гранит+4.74 Zrc	H <sub>2</sub> O-49.48	0.19	0.81	0.80
Zrc-6	49.75 гранит+5.33 Zrc	H <sub>2</sub> O-14.90	0.56	0.95	0.98
Zrc-7	50.23 гранит+5.70 Zrc	H <sub>2</sub> O-14.94	0.66	1.09	1.02
Zrc-8	51.13 гранит+5.53 Zrc	H <sub>2</sub> O-15.10	3.172	1.19	1.3
Zrc-9	51.88 гранит+6.12 Zrc	H <sub>2</sub> O-14.94	3.17	1.51	1.33
Zrc-10	50.34 гранит+5.60 Zrc	H <sub>2</sub> O-49.57	5.80	2.0	1.85
Zrc-11	44.21 гранит+4.33 Zrc	H <sub>2</sub> O-50.15	6.21	2.3	2.0
Zrc-12	47.03 гранит+5.84 Zrc	H <sub>2</sub> O-50.13	6.31	2.5	2.08
Zrc-2	67.78 гранит+5.83 Zrc	1MKF-107.71	3.43	0.81	1.55
Hfn-1	45.94 (гранит+Hfn)	H <sub>2</sub> O-52.99	0.90	0.95	0.88
Hfn-2	53.75 (гранит+Hfn)	H <sub>2</sub> O-52.99	2.04	1.09	1.038
Hfn-3	50.44 (гранит+Hfn)	H <sub>2</sub> O-52.99	2.44	1.19	1.033
Hfn-4	50.985 гранит+Hfn)	H <sub>2</sub> O-52.99	4.36	1.25	1.23
Hfn-5	50.99 (гранит+Hfn)	H <sub>2</sub> O-52.99	6.17	1.51	1.40
Hfn-6	50.62 гранит+4.65 Hfn	H <sub>2</sub> O-50.58	6.22	2.00	1.63
Hfn-8	46.22 гранит+5.26 Hfn	H <sub>2</sub> O-49.93	6.72	2.05	1.87
Hfn-9	48.93 гранит+4.36 Hfn	1mKF-106.6	4.65	0.81	1.64

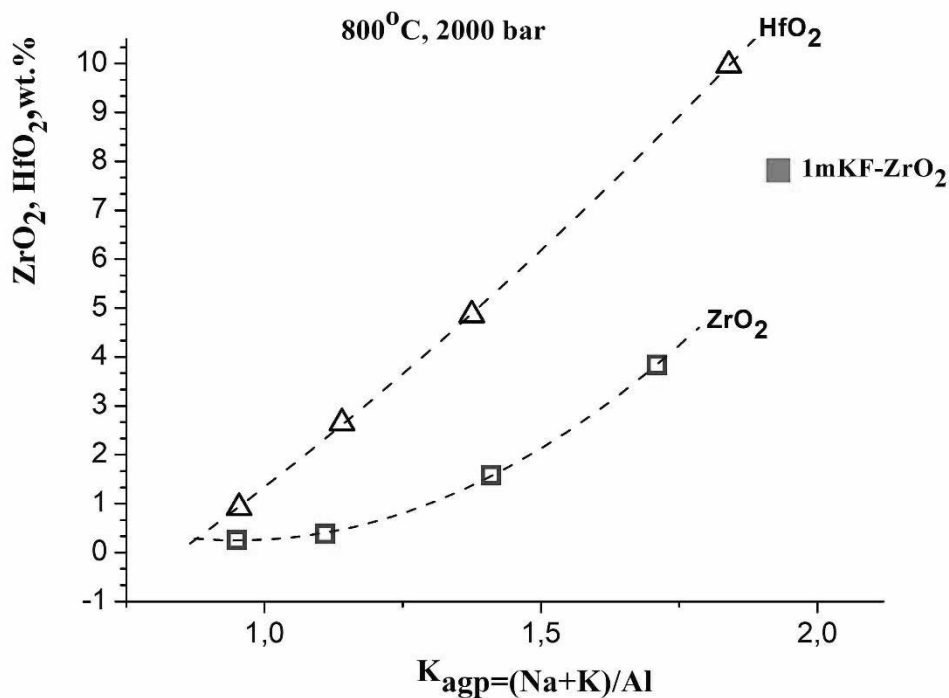
**Растворимость циркона и гафнона в алюмосиликатном расплаве при T= 800°C, P=2 кбар**

В таблице 2 представлены результаты опытов по растворимости циркона и гафнона в расплаве с разной агпаитностью при T=800°C, P=2 кбар, а на рис. 3 показана зависимость растворимости минералов циркона и гафнона в воде от агпаитности. Тут же показана растворимость циркона в 1M KF растворе, которая составляет 7.81 мас.%, при этом агпаитность возрастает от 0.81 до 1.93. Растворимость гафнона для гранита с агпаитностью 0.81 на порядок выше, чем растворимость циркона. А с ростом агпаитности ( $K_{агр} = (Na+K)/Al$ ) она растет до 10 мас.% ( $K_{агр} = 1.84$ ), что выше, чем при такой же агпаитности для 1000°C (6.72%).

В результате проведенных исследований по растворимости циркона и гафнона в алюмосиликатном расплаве установлено, что агпаитность расплава оказывает более сильное влияние на растворимость этих минералов, чем температура и присутствие фтора.

**Таблица 2.** Опыты по растворимости циркона и гафнона в расплаве с разной агпаитностью при T=800°C, P = 2 кбар

№ опыта	Навеска, мг	Раствор, мг	ZrO <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub> , мас.%	K <sub>агр</sub> до/оп	K <sub>агр</sub> п/оп
Zrc-14	50.39 гранит+3.88 Zrc	H <sub>2</sub> O - 50.05	0.26	0.95	0.95
Zrc-15	50.50 гранит+5.22 Zrc	H <sub>2</sub> O - 50.32	0.55	1.19	1.17
Zrc-16	46.95 гранит+5.38 Zrc	H <sub>2</sub> O - 50.22	1.58	1.51	1.43
Zrc-17	52.11 гранит+4.45 Zrc	H <sub>2</sub> O - 50.37	3.87	2.00	1.73
Zrc-13	51.49 гранит+4.48 Zrc	1mKF-58.97	7.81	0.81	1.93
Hfn-10	51.00 гранит+4.36 Hfn	H <sub>2</sub> O - 50.03	0.92	0.95	0.954
Hfn-11	50.53 гранит+4.27 Hfn	H <sub>2</sub> O - 50.53	2.65	1.19	1.14
Hfn-12	52.42 гранит+4.00 Hfn	H <sub>2</sub> O - 49.93	4.86	1.51	1.375
Hfn-13	51.12 гранит+4.16 Hfn	H <sub>2</sub> O - 49.85	9.96	2.00	1.84
Hfn-14	50.77 гранит+4.00 Hfn	H <sub>2</sub> O - 49.78	4.50	2.50	1.785



**Рис. 3.** Зависимость растворимости циркона и гафнона в алюмосиликатном расплаве в присутствии воды от агпаитности ( $K_{agp} = (Na+K)/Al$ ).

*Работа выполнена при поддержке программы АААА-А18-118020590151-3.*

### Литература

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Сук Н.И., Ван К.В., Вирюс А.А. Экспериментальные исследования растворимости циркона и лопарита в силикатных расплавах. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 16-17 апреля 2019 года. ГЕОХИ РАН. Москва. 2019. С. 108-110.