

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

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

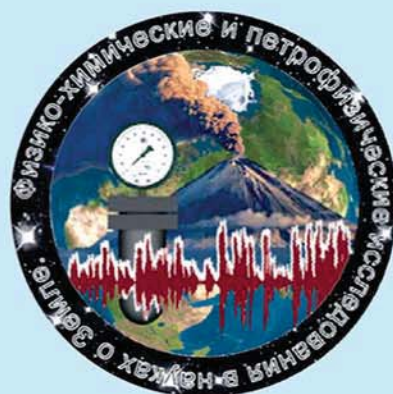
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН)

Петрофизическая комиссия Межведомственного
Петрографического комитета при Отделении Наук о Земле РАН

ДВАДЦАТЬ ТРЕТЬЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПЕТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ

Москва, 26 - 28 сентября, Борок, 30 сентября 2022 г.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ



2022

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

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

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

Петрофизическая комиссия Межведомственного
Петрографического комитета при Отделении Наук о Земле РАН

**ДВАДЦАТЬ ТРЕТЬЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПЕТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ**

Москва, 26 - 28 сентября, Борок, 30 сентября 2022 г.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Москва
2022

УДК 550.3:550.4:550.8:552:11
ББК26.0
Ф50

Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. Двадцать третья международная конференция. Москва, 26 – 28 сентября, Борок, 30 сентября 2022 г. Материалы конференции. М.: ИГЕМ РАН, 2022. – 328 с.

ISBN 978-5-88918-069-2 / ISSN 2686-8938

Представлены материалы докладов, оглашенных на заседаниях тематических секций:

- Физико-химические свойства пород и расплавов при высоких давлениях и температурах;
- Современные методы экспериментальных исследований;
- Петрофизика и ее роль в интерпретации геофизических данных и поиске месторождений полезных ископаемых;
- Региональные геолого-геофизические, петрофизические и геоэкологические исследования, исследования в целях освоения Арктики;
- Петролого-геофизические подходы построения моделей состава и строения планетарных тел и космохимия;
- Петрофизические и геодинамические исследования в интересах экологии.

Материалы докладов опубликованы в авторской редакции.

ISBN 978-5-88918-069-2
ISSN 2686-8938

© ИГЕМ РАН, 2022

MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION
OF THE RUSSIAN FEDERATION

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytic Chemistry of RAS
Schmidt Institute of Physics of the Earth of RAS
Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy
and Geochemistry of RAS
Petrophysical Commission of Petrographical Committee of RAS

**THE TWENTY- THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE
PHYSICAL-CHEMICAL AND PETROPHYSICAL RESEARCHES
IN THE EARTH'S SCIENCES**

Moscow, September 26 – 28, Borok, September 30, 2022

PROCEEDINGS OF THE CONFERENCE

Moscow
2022

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ШЕЕЛИТА В НАДКРИТИЧЕСКИХ ВОДНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Редькин А.Ф., Котова Н.П.

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

В результате экспериментальных исследований взаимодействия шеелита CaWO_4 (Sch) с растворами 0.01-0.316 $m\text{HCl}$ установлено, что растворение шеелита в растворах HCl проходит инконгруэнтно с образованием окислов вольфрама и гексагональной кальций вольфрамовой бронзы состава $\text{Ca}_{0.07}\text{WO}_3$ (НТВ) [Редькин, Котова, 2021, 2023]. Состав стабильных окислов вольфрама в изученном интервале температур 400 – 500°C и $f\text{O}_2$ от $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ до Co-CoO кислородных буферов, как это следует из анализа литературных данных, ограничен составами WO_3 и $\text{WO}_{2.9}$ (или $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$).

Полученные сведения по устойчивости вольфрам-содержащих фаз, были использованы в термодинамических расчетах. На первом этапе термодинамических исследований выполнено согласование свободных энергий Гиббса компонентов раствора и твердых W-содержащих фаз. В расчетах были использованы следующие частицы водного раствора: H_2O , H^+ , OH^- , Cl^- , HCl^0 , Ca^{2+} , CaCl^+ , CaCl_2^0 , CaOH^+ , WO_4^{2-} , HWO_4^- , H_2WO_4^0 . Расчеты проводились по программным комплексам HCh , и OptimA и OptimB [Шваров, 2007; Shvarov, 2015]. Индивидуальные коэффициенты активности частиц рассчитывались по расширенному уравнению Дебая-Хюккеля во втором приближении. На рис. 1 представлены результаты согласования расчетных (показаны линиями) и экспериментальных (показаны символами) данных. В настоящих расчетах использованы только частицы W(VI) для водного раствора, константы устойчивости которых приведены в работе [Wood, Samson, 2000]. Расчеты показали, что в условиях $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ буфера при 400°C область конгруэнтной растворимости шеелита находится при концентрации HCl ниже $4.34 \cdot 10^{-3} m$, а при 500°C - при концентрации HCl ниже 0.004 m . Растворимость шеелита в H_2O , согласно расчетам, составляет $2.78 \cdot 10^{-6}$ и $2.93 \cdot 10^{-6}$ моль·кг⁻¹ H_2O . Рост концентрации HCl , приводит к осаждению WO_3 из раствора.

В окислительно-восстановительных условиях, соответствующих Co-CoO буферу, шеелит растворяется с образованием НТВ. Область конгруэнтной растворимости шеелита, так же, как и с $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ буфером, достаточно узкая и ограничена $m\text{HCl} < 2 \cdot 10^{-3}$.

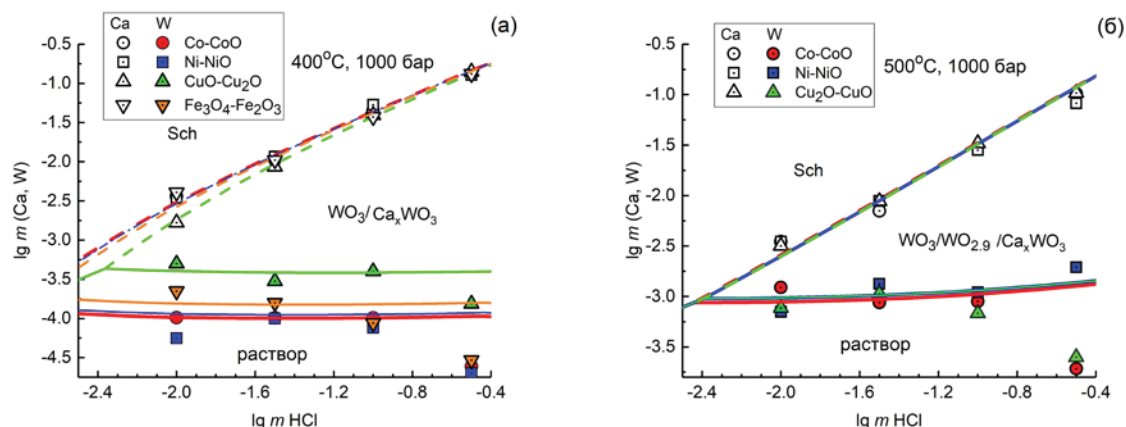


Рис. 1. Влияние m HCl на содержание m W и Ca в растворе, равновесном с шеелитом при 400 (а) и 500°C (б), $P = 1000$ бар и фугитивности кислорода заданной различными металл-оксидными буферами, по экспериментальным (символы) и расчетным (линии) данным.

На рис. 2 представлены результаты моделирования растворимости Sch в растворах 0.001 – 1.0 m KCl на линиях гидролизного равновесия микроклина (Mic) с кварцем (Qtz) и мусковитом (Ms)



при 400 и 500°C, $P=1000$ бар, Ni-NiO буфере. Отмечается удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными Фостера [Foster, 1977] при 400 и 500°C, $P=1000$ бар. Согласно расчетам, основной вклад в растворимость шеелита вносит частица HWO_4^- . Рост растворимости шеелита связан, главным образом, с ростом ионной силы раствора [Брызгалов, 1976].

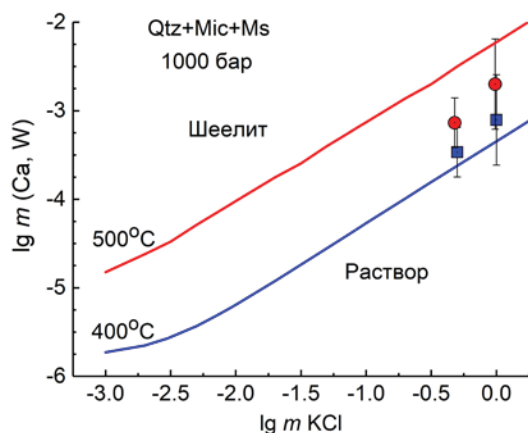


Рис. 2. Растворимость шеелита в растворах KCl-HCl, контролируемых кварц-микроклин-мусковитовым буфером, при 400 и 500°C, 1000 бар и фугитивности кислорода заданной Ni-NiO буфером по экспериментальным ([Foster, 1977] символы: квадратные-

400°C, круглые-500°C,) и расчетным (линии) данным.

Нами также выполнены расчеты по растворимости шеелита в растворах NaCl-KCl-HCl, кислотность которых контролируется алюмо-силикатными буферами, содержащими альбит, микроклин, мусковит, парагонит, андалузит, пиррофиллит и кварц. Расчеты выполнены при 400 и 500°C, давлении 1000 бар. Было показано, что шеелит растворяется конгруэнтно в растворах, контролируемых буферами Qtz-Ab-Mic-Ms, Qtz-Ab-Prg-Ms, и Qtz-And-Prg-Ms при 500 °C, Qtz-Ab-Mic-Ms и Qtz-Ab-Prg-Ms при 400 °C. О.-В. условия не влияют на m W в растворе ввиду того, что в рассматриваемых условиях (500 °C, 100 МПа, m KCl, f_{O_2}) устойчива единственная твердая фаза, содержащая W(VI): Sch. Содержание W растет с общей концентрацией хлоридов и с кислотностью Al-Si буфера (рис. 3).

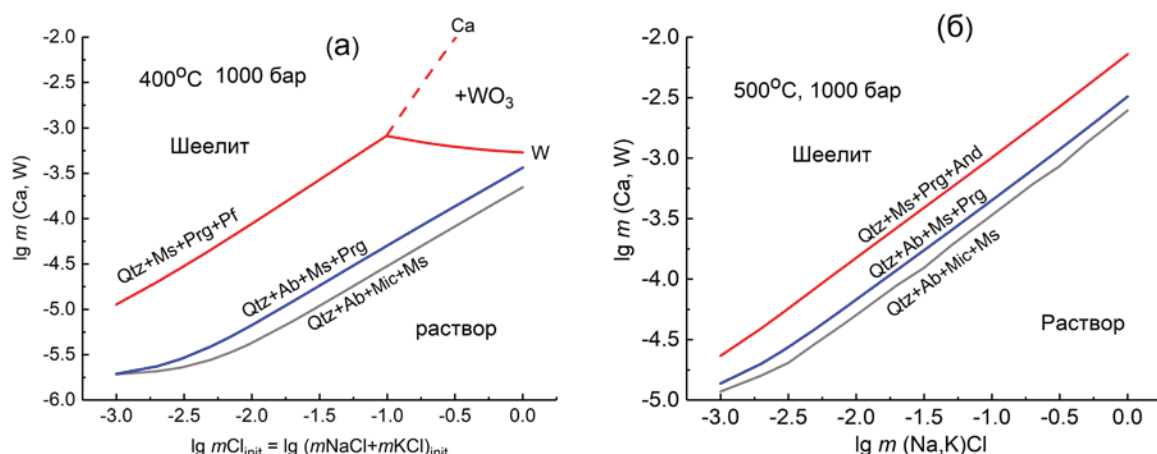


Рис. 3. Влияние концентрации хлоридов (NaCl, KCl) на растворимость шеелита при 400 (а) и 500°C (б), Cu₂O-CuO буфере и кислотности, регулируемой Al-Si ассоциациями. +WO₃ – область, где шеелит растворяется инконгруэнтно с образованием WO₃.

Проведенные исследования показали, что растворение шеелита в растворах HCl проходит инконгруэнтно с образованием окислов вольфрама и кальций вольфрамовых бронз. Установлена достаточно высокая растворимость шеелита при 500°C и 1000 бар в растворах HCl. Расчетами показано, что шеелит имеет широкую область конгруэнтной растворимости в солевых системах.

Работа финансировалась за счет гранта РФФИ 20-05-00307а и ФНИ государственных Академий Наук FMUF-2022-0003.

Литература

1. Брызгалин О.В. О растворимости вольфрамовой кислоты в водно-солевых растворах при высоких температурах. Геохимия. 1976. №6. С.864-870.

2. Редькин А.Ф., Котова Н.П. Влияние температуры и $f(\text{O}_2)$ на растворимость шеелита в растворах HCl по экспериментальным и расчетным данным. Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. Двадцать вторая международная конференция. Москва, 27 – 29 сентября, Борок, 1 октября 2021 г. Материалы конференции. М.: ИГЕМ РАН, 2021. – 308 с.
3. Редькин А.Ф., Котова Н.П. Особенности взаимодействия шеелита с растворами HCl при 400 и 500°C, 100 МПа и различных $f(\text{O}_2)$ (по экспериментальным и расчетным данным). Геология рудных месторождений. 2023. № 1. (в печати).
4. Шваров Ю.В. О термодинамических моделях реальных растворов. Геохимия. 2007. № 6. С. 670-679.
5. Foster R.P. Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions. Chemical Geology. 1977. V. 20(1). P. 7-43.
6. Shvarov Yu.V. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. Applied Geochemistry. 2015. V. 55. P. 17–27.
7. Wood S.A., Samson I.M. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T , P , pH, and m_{NaCl} . Econ. Geol. 2000. 95, 143-182.

EXPERIMENTAL AND THERMODYNAMIC MODELING OF THE SHEELITE DISSOLUTION IN SUPERCRITICAL AQUEOUS CHLORIDE SOLUTIONS

Redkin A.F., Kotova N.P.

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

Experiments have been performed in (0.01 - 0.316*m*) HCl solutions at 400-500 °C, pressure of 100 MPa, and the fugacity of oxygen (hydrogen) specified by the buffers Cu₂O-CuO, Fe₃O₄-Fe₂O₃, Ni-NiO and Co-CoO. It was found that scheelite in HCl solutions at the specified parameters dissolves incongruently forming WO₃, WO_{2.9}, and Ca_{0.07}WO₃. Based on the analysis of the experimental data obtained, the free energies of the formation of tungsten oxides WO₃, WO_{2.9}, scheelite and calcium of tungsten bronze were calculated. Using mutually agreed thermodynamic data, the solubility of Sch in solutions of HCl, (Na,K)Cl with the participation of aluminosilicates is calculated. It is shown that the scheelite has a wide area of congruent solubility in saline systems.