

## **Экспериментальное исследование форм переноса неодима в водяном паре**

**Н.Р. Загртденов<sup>1</sup>, А.Ю. Бычков<sup>1,2</sup>, И.Ю. Николаева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва*

<sup>2</sup>*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

**Аннотация.** Представлены новые экспериментальные данные по формам переноса неодима в водяном паре при гидротермальных условиях.

*Ключевые слова:* гидротермальный процесс, формы переноса редкоземельных элементов, неодим, водяной пар.

**Ссылка:** Загртденов Н.Р., А.Ю. Бычков, И.Ю. Николаева (2014). Экспериментальное исследование форм переноса неодима в водяном паре. *Экспериментальная геохимия*. Т. 2. № 3. С. 293-295.  
[http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/03/Zagrtdenov\\_rus.pdf](http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/03/Zagrtdenov_rus.pdf)

Неодим традиционно относят к труднолетучим элементам, поскольку его оксиды имеют низкое парциальное давление в вакууме [Казенанс, Чижиков, 1976]. Однако известно, что влияние других компонентов, таких как вода, хлор, фтор могут повышать количество вещества, переносимого в газовой фазе. Этот эффект был отмечен в случае таких элементов, как галлий, серебро, золото, медь [Pokrovski et al., 2013]. На сегодняшний день, также существуют свидетельства газового переноса редкоземельных элементов (РЗЭ) в условиях гидротермального процесса. В работе [Gilbert, Williams-Jones, 2008] приводятся данные по обогащенным РЗЭ инкрустациям (коркам) в активно дегазирующихся фумаролах натрокарбонатитового вулкана Оль Дойньо Ленгаи (Танзания) и являющимися, по мнению авторов, продуктами осаждения из вулканических газов. В публикации [Möller et al., 2003] было исследовано распределение РЗЭ и иттрия в двухфазных гидротермах Лардерелло-Травале (Тоскана, Центральная Италия). В работе приводятся кажущиеся коэффициенты распределения РЗЭ, которые существенно превосходят термодинамические оценки и могут свидетельствовать о наличии в газовой фазе гидрооксидных форм переноса. Цель данной работы – определение форм переноса неодима в газовой фазе в системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ .

Формы переноса неодима в газопаровой фазе изучалась двумя путями: статическим методом в автоклавах и динамическим методом потока соответственно. В системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$  устойчиво несколько твердых фаз:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdOOH}$  и  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ . Поля устойчивости этих фаз изучались в ряде работ: [Viswanathiah et al., 1980, Shafer, Roy, 1959]. Для неодима при давлении воды выше 1 бар устойчив  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ , при низких давлениях воды -  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Поле устойчивости фазы  $\text{NdOOH}$  не определено. Для опытов методом потока использовался оксид  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  марки НО-Е (ОСТ 48-197-81). После опытов твердая фаза исследовалась рентгенофазовым анализом. Для автоклавных экспериментов синтез  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  проводился гидротермальным методом из оксида при 400°C и 1 кбар в течении 15 суток [Kutty et al., 1978; Viswanathiah et al., 1980]. До и после опытов твердые фазы исследовалась рентгенофазовым анализом.

Эксперименты по переносу неодима в газовой фазе проводились в титановых автоклавах, при температурах 200, 250°C и интервалах давления воды от 3 до 15 и от 5 до 38 бар соответственно (не достигая давления насыщенного пара). Непосредственно перед опытом в автоклав вводилось определенное количество бидистиллированной воды, задающей давление с таким расчетом, чтобы в условиях опыта присутствовала только газовая фаза. Давление насыщенного пара и плотность пара брались из [Наумов и др., 1971]. После в автоклав на держателе помещался открытый титановый контейнер с твердой фазой. Для обеспечения герметичности автоклавов использовались фторопластовые и графлексовые прокладки.

Автоклавы выдерживались в воздушном термостате СНОЛ-3.5 с точностью задания температуры  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Контроль температуры проводился предварительно откалиброванной термопарой хромель-алюмель. Опыты проводились в течение 7 суток.

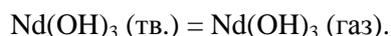
## Гидротермальные равновесия и рудообразование

В ходе эксперимента вся вода, введенная в автоклав, превращалась в пар и взаимодействовала с твердой фазой, помещенной в ампуле. Компоненты, перенесенные в газовую фазу, осаждались в процессе закалки на дно и стенки автоклава в виде капелек конденсата. Закалка проводилась при погружении автоклава в резервуар с проточной холодной водой на 30–40 минут. Затем автоклав открывался, ампулы с оставшимся веществом извлекались. Для определения количества перенесенного вещества проводились смывы 10 мл 3% раствора  $\text{HNO}_3$  при 200 °С. Для определения полноты смывов автоклавов операция повторялась, и делались повторные смывы.

Метод потока был использован для исследования растворимости  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  при 300, 350, 450°С и интервале парциальных давлений воды от 0.025 до 0.7 бар. Поток воздуха, скорость которого измерялась, последовательно пропускался через два барботера, находящихся в термостате с заданной температурой: с раствором гидроксида натрия и с дистиллированной водой. В первом сосуде происходила очистка от углекислоты, во втором же воздух насыщался парами воды при температурах, задаваемых термостатом. Таким образом, воздух с определенным давлением паров воды нагнетался в кварцевую трубку с порошком оксида неодима, которая находилась в печи при рабочей температуре 300, 350 или 450°С, где и происходила реакция растворения. Проходя через стеклянный фильтр, поток воздуха очищался от захваченных нерастворенных твердых частиц порошка оксида неодима. В результате, газ, насыщенный формой неодима, способной мигрировать в водяном паре, попадал в пробирку с 3% азотной кислотой, где барботировался, оставляя в растворе весь неодим.

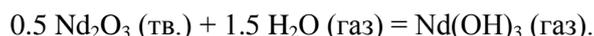
Определение содержаний неодима в растворах производилось методом ICP-MS на масс-спектрометре ELEMENT 2 фирмы Thermo Finnigan. При измерении использовался фоновый раствор, представленный  $\text{HNO}_3$  с концентрацией 3%.

Результаты статических автоклавных экспериментов показали, что растворимость  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  в водяном паре не зависит от давления воды, таким образом, нами предполагается растворение по следующей реакции:



Получены следующие логарифмы констант равновесия:  $9.15 \pm 0.42$  для 200 °С и  $-9.30 \pm 0.31$  для 250°С.

В случае с проточной системой растворимость  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  увеличивается с ростом фугитивности воды, при этом угловой коэффициент близок к значению 1.5. Это дает основание считать возможной реакцию вида:



Для этой реакции были рассчитаны логарифмы константы реакции:  $8.31 \pm 0.42$  при 300 °С,  $-7.74 \pm 0.31$  при 350 °С и  $-7.03 \pm 0.61$  при 400 °С.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 13-05-00954. Авторы выражают признательность Я.В. Бычковой за помощь в проведении ICP-MS анализа.*

### Литература

- Казенанс Е.К., Чижиков Д.М. 1976. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М., «Наука», 344 с.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И. Л. 1971. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат.
- Gilbert C.D., Williams-Jones A.E. 2008. Vapour transport of rare earth elements (REE) in volcanic gas: Evidence from encrustations at Oldoinyo Lengai. // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. Volume 176, Issue 4, 15 October 2008, Pages 519-528
- Kutty T. R. N., Viswanathiah M. N., and Tareen J. A. K. 1978. Hydrothermal equilibria in  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}_2$  system // *Proc. - Indian Acad. Sci., Sect. A*, 87 (4) 69-74.
- Möller P., Dulsky P., and Morteani G. 2003. Partitioning of rare earth elements, yttrium, and some major elements among source rocks, liquid and vapor of Larderello-Travale Geothermal Field, Tuscany (Central Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 2, pp. 171-183.

- Pokrovski G.S., Borisova A.Y., Bychkov A.Y. 2013. Speciation and Transport of Metals and Metalloids in Geological Vapors. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Vol. 76 pp. 165-218.
- Shafer M. W., Roy R. 1959. Rare-Earth Polymorphism and phase equilibria in rare-earth oxide-water systems // *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (11) 563-570.
- Viswanathiah M.N., Tareen J.A.K., Narayanan T.R. 1980. Hydrothermal phase equilibria studies in  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  systems and synthesis of cubic lanthanide oxides // *Materials Research Bulletin*, Vol. 15, (7), pp.
- Viswanathiah M. N., Tareen J. A. K., Kutty T. R. N. 1977. Hydrothermal equilibria in  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  systems for neodymium, samarium, ytterbium and yttrium // *Indian Miner.*, 17, 54-59.

## **The experimental investigation of the neodymium speciation in the water vapor**

**N.R. Zagrtdenov<sup>1</sup>, A.Y. Bychkov<sup>1,2</sup>, I.Y. Nikolaeva<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow*

<sup>2</sup>*V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow*

**Abstract.** New experimental data on the speciation of neodymium in the water vapor under hydrothermal conditions are presented.

*Keywords: hydrothermal process, speciation of rare earth elements, neodymium, water vapor.*

### **Сведения об авторах**

**Загртденов Наиль Равилевич**, аспирант кафедры геохимии геологического факультета Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Ленинские горы; nailzag@yandex.ru

**Бычков Андрей Юрьевич**, доктор геолого-минералогических наук, доцент кафедры геохимии геологического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119899 Москва, Ленинские горы; Институт геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского РАН 119991 Москва, ул. Косыгина, 19; andrewbychkov@rambler.ru

**Николаева Ирина Юрьевна**, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник кафедры геохимии геологического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119899 Москва, Ленинские горы; niko-geo@mail.ru