

**Экспериментальное исследование устойчивости фторидных комплексов галлия при 89–250°C и давлении насыщенного пара воды**

**М.Е.Тарнопольская<sup>1</sup>, А.Ю. Бычков<sup>1,2</sup>**

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

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

**Аннотация.** Методом растворимости флюорита в растворах HClO<sub>4</sub> при добавлении галлия была исследована устойчивость фторидных комплексов галлия при 89, 155, 200 и 250°C и давлении насыщенного пара воды. Показано, что увеличение концентрации галлия приводит к увеличению растворимости флюорита. Обработка результатов проводилась при помощи программы OptimA [Шваров, 2008]. Получены константы диссоциации комплексов: GaF<sup>2+</sup> (pK(89°C)= 5.8±0.16; pK(155°C)= 6.7±0.47; pK(200°C)= 6.7±0.85; pK(250°C)= 8.4±0.75); GaF<sub>2</sub><sup>+</sup> (pK(155°C)= 17.4±1.3; pK(200°C)= 18.9±0.82; pK(250°C)= 19.3±0.9); GaF<sub>3(aq)</sub> (pK(155°C)= 12.5±1.75; pK(250°C)= 18.4±0.15).

*Ключевые слова:* формы переноса элементов, фторидные комплексы, галлий.

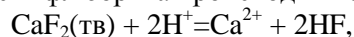
**Ссылка:** Тарнопольская М.Е., А.Ю. Бычков (2014). Экспериментальное исследование устойчивости фторидных комплексов галлия при 89–250°C и давлении насыщенного пара воды. *Экспериментальная геохимия*. Т. 2. № 3. С. 352-355. [http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/03/Tarnopolskaya\\_rus.pdf](http://exp-geochem.ru/JPdf/2014/03/Tarnopolskaya_rus.pdf)

Поскольку фторид галлия легко подвергается гидролизу и образует метастабильный кристаллогидрат GaF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O [Дымов, Савостин, 1968], использование его для опытов по растворимости вызывает экспериментальные трудности. Кроме того, присутствие фторида мешает аналитическому определению галлия колориметрическими методами. Поэтому нами была разработана методика, основанная на изменении растворимости фторида кальция при изменении концентрации галлия в кислых растворах. Ранее аналогичная методика была успешно использована для исследования хлоридных комплексов цинка [Ruaya, Seward, 1986] по увеличению растворимости хлорида серебра.

Растворимость флюорита в воде и растворах электролитов хорошо изучена. Сводка исследований приведена в работе [Холланд, Малинин, 1982]. Растворение флюорита сопровождается, по крайней мере частично, диссоциацией на ионы. Поэтому на его растворимость оказывает сильное влияние присутствие других электролитов, и количество растворенного и осажденного флюорита является функцией не только температуры, давления и ионной силы данного гидротермального раствора, но также pH и отношения концентрации кальция и магния к концентрации фторидного иона в растворе.

Добавление NaF к водным растворам понижает растворимость флюорита в той мере, которая количественно объясняется влиянием общего иона. Поэтому комплексы типа CaF<sub>n</sub><sup>2-n</sup> не являются особенно стабильными и не вносят значительного вклада в растворимость флюорита в водных растворах. С другой стороны, было обнаружено, что растворимость возрастает при добавлении CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>. Поэтому, вероятно, что комплексы CaF<sup>+</sup> и MgF<sup>+</sup> важны при переносе фторидных ионов в богатых кальцием гидротермальных растворах.

В кислой среде растворимость флюорита происходит по реакции:



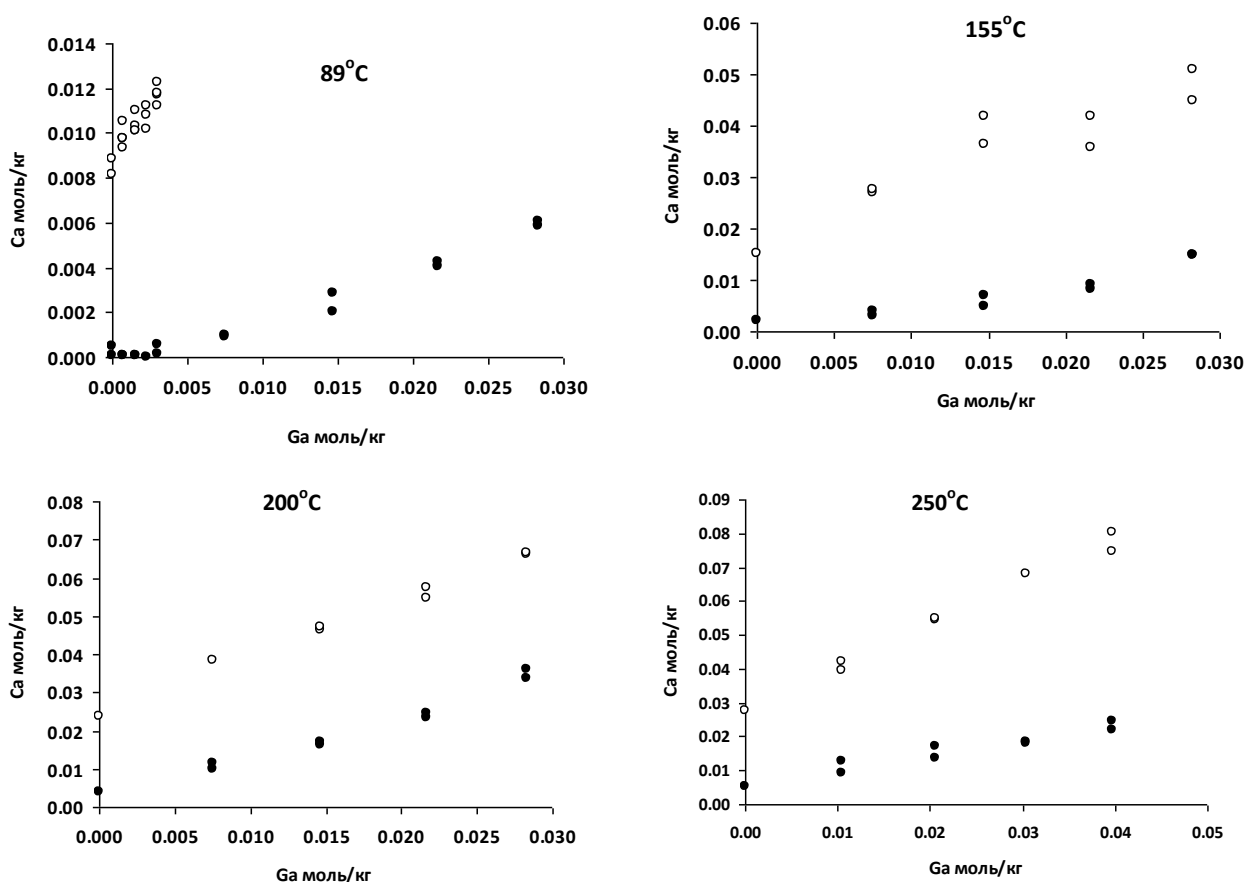
и зависит от кислотности среды. При добавлении галлия и образовании фторидных комплексов, HF будет связываться, что приведет к сдвигу реакции вправо, растворимость флюорита будет пропорционально возрастать. Изменение растворимости может быть определено весовым методом по потере массы образца флюорита после опыта.

Для опытов был использован флюорит Калангуйского месторождения. Из монокристалла были изготовлены цилиндры диаметром 8 мм и высотой 5 мм и массой около 0.7 г. Поверхности цилиндров были отшлифованы. Перед использованием цилиндры флюорита взвешивались на аналитических весах Mettler Toledo AG204 DeltaRange с разрядностью 0.0001 г.

Экспериментальный раствор был приготовлен путем разбавления кислот, концентрация которых была измерена титрованием. Раствор  $Ga(ClO_4)_3$  был приготовлен из смеси порошкообразного оксида галлия  $Ga_2O_3$  и  $HClO_{4конц.}$  Исходная смесь помещалась в стальную обойму с фторопластовым вкладышем на 2-3 суток в печь при температуре 200-250°C. Концентрация галлия в полученном растворе измерялась колориметрическим методом.

Эксперименты проводились в стальных обоймах с фторопластовыми вкладышами. Цилиндры флюорита закреплялись на крышке вкладыша с помощью “снежинки” из тефлоновой ленты. Пеналы помещались в предварительно нагретый сушильный шкаф СНОЛ крышкой вниз, чтобы кристалл находился в контакте с раствором. Продолжительность опыта была определена по результатам кинетической серии и составляла 3 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 над силикагелем и взвешивались.

Для определения скорости установления равновесия в системе была проведена кинетическая серия при 200°C и давлении насыщенного пара воды. Результаты показали, что 3 суток - достаточная продолжительность эксперимента для наступления равновесия в системе.



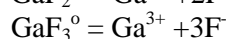
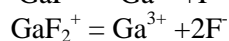
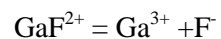
**Рис. 1.** Растворимость флюорита при разных температурах в зависимости от концентрации Ga и HF. Пустые кружки – в растворе 0.08m  $HClO_4$ , залитые кружки – раствор 0.08m  $HClO_4$  + 0.08m HF.

Исследование растворимости флюорита проводилось при 89, 155, 200 и 250°C и давлении насыщенного пара воды в растворах  $HClO_4-Ga(ClO_4)_3 \pm HF$ . Эксперименты проводились в зависимости от концентрации  $Ga(ClO_4)_3$ . Результаты показаны на рис. 1. С ростом температуры растворимость флюорита увеличивается (в среднем на 0.4 логарифмические единицы с увеличением температуры на 50°C). Растворимость флюорита составляет при 89°C и давлении насыщенного пара воды от 0.0001 при минимальной концентрации Ga в растворе и 0.08m HF до 0.0122 моль/кг при максимальной концентрации Ga и без добавления HF. С увеличением

## Гидротермальные равновесия и рудообразование

количества Ga растворимость флюорита увеличивается (при максимальной концентрации Ga на 0.7 логарифмических единиц), а при добавлении HF в систему растворимость падает (на 1 логарифмическую единицу). При интерпретации полученных данных по растворимости мы основались на возможность образования комплексов, изученных ранее при 25°C. Для обработки экспериментальных данных использовалась программа OptimA. Программа OptimA предназначена для уточнения и оценки точности свободных энергий Гиббса небольшого числа частиц водного раствора по экспериментальным данным. Решение прямой термодинамической задачи расчета химических равновесий в водных растворах выполняется с помощью пакета HCh для Windows. В качестве источника данных программа OptimA использует рабочую книгу программы MS Excel, в нее 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, давлении и химических потенциалах вполне подвижных компонентов) [Шваров, 2008].

Для расчета свободных энергий фторидных комплексов галлия были выбраны различные формы: в программу были заложены фторидные комплексы галлия вида  $GaF_n^{3-n}$  с значением n от 1 до 3. Другие комплексы в условиях опыта не преобладают, их свободные энергии не могут быть оптимизированы. Применение смешанных гидроксофторидных комплексов вида  $Ga(OH)_mF_n^{3-n-m}$  не позволило улучшить описание экспериментальных точек. В результате по оптимизированным свободным энергиям были рассчитаны константы следующих реакций диссоциаций:



В таблице 1 представлены константы фторидных комплексов галлия, которые являются преобладающими при условиях эксперимента в сопоставлении с литературными данными при комнатной температуре. Полученные результаты могут быть использованы для построения термодинамических моделей рудообразования.

**Таблица 1.** Значения рК диссоциации фторидных комплексов галлия

Т°С	рК диссоциации			Источник
	$GaF^{2+}$	$GaF_2^+$	$GaF_3$	
20	4.54	8.34	11.1	Клейнер, Гридчина, 1960
25	5.58			Jablonski, Jablonski, 1978
88	<b>5.8±0.16</b>			наши данные
155	<b>6.7±0.47</b>	<b>17.4±1.3</b>	<b>12.5±1.75</b>	наши данные
200	<b>6.7±0.85</b>	<b>18.9±0.82</b>		наши данные
250	<b>8.4±0.75</b>	<b>19.3±0.9</b>	<b>18.4±0.15</b>	наши данные

*Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 12-05-00957.*

### Литература

- Дымов А.М., Савостин А.П. 1958. Аналитическая химия галлия. М.: «Наука».
- Клейнер К.Е., Гридчина Г.И. 1960. Фтористые комплексы галлия (III) в водных растворах // *Неорганическая химия*. № 5. С. 202-208.
- Холланд Г.Д., Малинин С.Д. 1982. Растворимость и распространение нерудных минералов. // В книге «Геохимия гидротермальных рудных месторождений» М.: «Мир». С. 377-379.
- Шваров Ю.В. 2008. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // *Геохимия*. № 8, с. 898-903.
- Jablonski, Z., Jablonski, H. 1978. Complexes of gallium (III): Part II. Study of the system: gallium triperchlorate–sodium fluoride– water // *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej*. V. 90. P. 43-50.
- Ruaya J.R., Seward T.M. 1986. The stability of chlorozinc (II) complexes in hydrothermal solutions up to 350°C. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 50(5). P. 651-661.

## Experimental study of gallium fluoride complexes in hydrothermal solutions at 89–250°C and saturation water vapor pressure

M.E. Tarnopolskaya<sup>1</sup>, A.Yu. Bychkov<sup>1,2</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.** The stability of gallium fluoride complexes in hydrothermal solutions at 89-250°C and saturation water vapor pressure was studied by fluorite solubility method. The increasing of gallium concentration in HClO<sub>4</sub> solution lead to increasing of fluorite solubility. Dissociations constants of gallium fluoride complexes were calculated by OptimA software [Shvarov, 2008]: GaF<sup>2+</sup> (pK (89°C)= 5.8±0.16; pK(155°C)= 6.7±0.47; pK(200°C)= 6.7±0.85; pK(250°C)= 8.4±0.75); GaF<sub>2</sub><sup>+</sup> (pK(155°C)= 17.4±1.3; pK(200°C)= 18.9±0.82; pK(250°C)= 19.3±0.9); GaF<sub>3(aq)</sub> (pK(155°C)= 12.5±1.75; pK(250°C)= 18.4±0.15).

*Keywords: element speciation, hydrothermal solutions, fluoride complexes, gallium.*

### Сведения об авторах

**Тарнопольская Мария Евгеньевна**, магистрант геологического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119899 Москва, Ленинские Горы; mashatarnopolskaya@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