

11–12 апреля 2023 г.

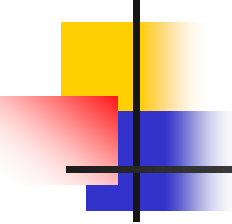


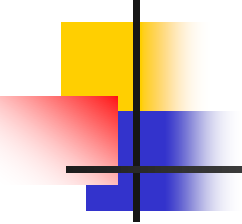
ВЕСЭМПГ-2023

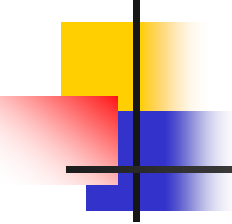
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ РОМЕИТА В РАСТВОРАХ NaF ПРИ 800°C, 200 МПа И Cu₂O-CuO БУФЕРЕ

Редькин А.Ф. (*ИЭМ РАН*), Котова Н.П. (*ИЭМ РАН*)



- 
- Ромеит - редкий минерал пироклоровой группы, встречающийся в гидротермальных Sb-содержащих жилах [Brugger et al., 1997]. Состав природного ромеита $(\text{Ca,Na, Fe,Mn})_2\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_6(\text{O,OH,F})$ отличается многообразием и определяется T - p - $f\text{O}_2$ условиями и средой (составом гидротермального раствора и вмещающими породами), в которой происходил рост кристаллов. Согласно существующим представлениям фторкальциоромеиты [Atencio et al., 2013] могли образоваться в гипогенных условиях [Brugger et al., 1997], т.е. в глубинах земной коры,

- 
-
- тогда как гидро- или гидроксилромеиты формировались в гипергенных условиях [Кужугет, 2014; Еремин и др., 2018]. Согласно немногочисленным данным, минералы, содержащие сурьму имеют низкую растворимость при 25°C [Diemar et al., 2009]. Экспериментальные исследования растворимости ромеита в гипогенных (или магматогенно-гидротермальных) условиях не проводились.



Задача исследований

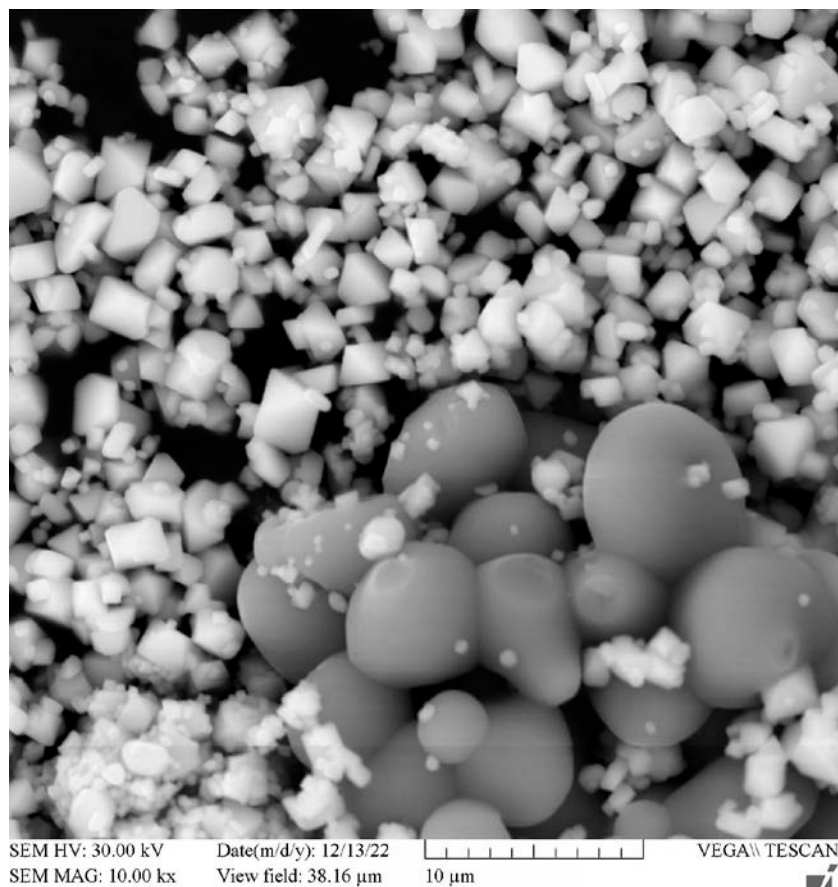
- Получить экспериментальные данные по растворимости R_{om} в области флюидной несмеси системы $NaF-H_2O$ при $800^{\circ}C$, 200 МПа.
- Попытаться определить главные формы переноса Sb магматогенными F-содержащими гидротермальными растворами.

Материалы и методы исследования

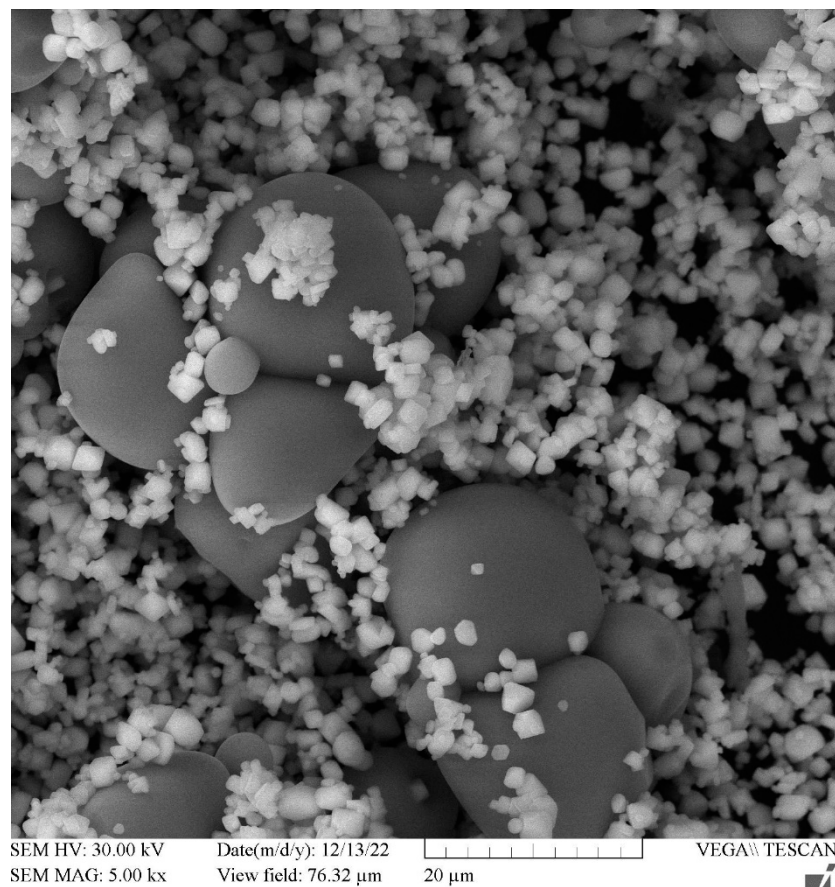
- Опыты проводили на гидротермальной УВД при 800°C, $P=2$ Кб и **$\text{Cu}_2\text{O-CuO}$** кислородном буфере. Длит. эксперим. - 24 час.
- Исх. Ром (CaNa) $\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ получен раскристаллизацией тщательно перетертой смеси реактивов $\text{CaO}+\text{NaF}+\text{Sb}_2\text{O}_5$ в 1 $m\text{NaF}$ при 800°C, 2 Кб, в течение 1 суток. Соотн. навеска : раствор = 3 : 1. В продуктах опытов, согласно XRD и SEM, не обнаружены посторонние фазы.
- В каждую Pt ампулу загружали 15 мг Ром + 2 мг Flu + 150 мг $\text{H}_2\text{O} + \text{NaF}$ (от 0 до 25 мас. %).
- Растворы п/о вымывали примерно 30 кратным объемом воды в мерные ПП пробирки, осаждали твердые фазы центрифугированием и в растворе методами ICP (индуктивно связанной плазмы) определяли содержания Na, Ca и Sb.

Ромеит и флюорит в опытах при 800°C, 200 МПа (фото на сканирующем электронном микроскопе)

Опыт Sb0 в H2O

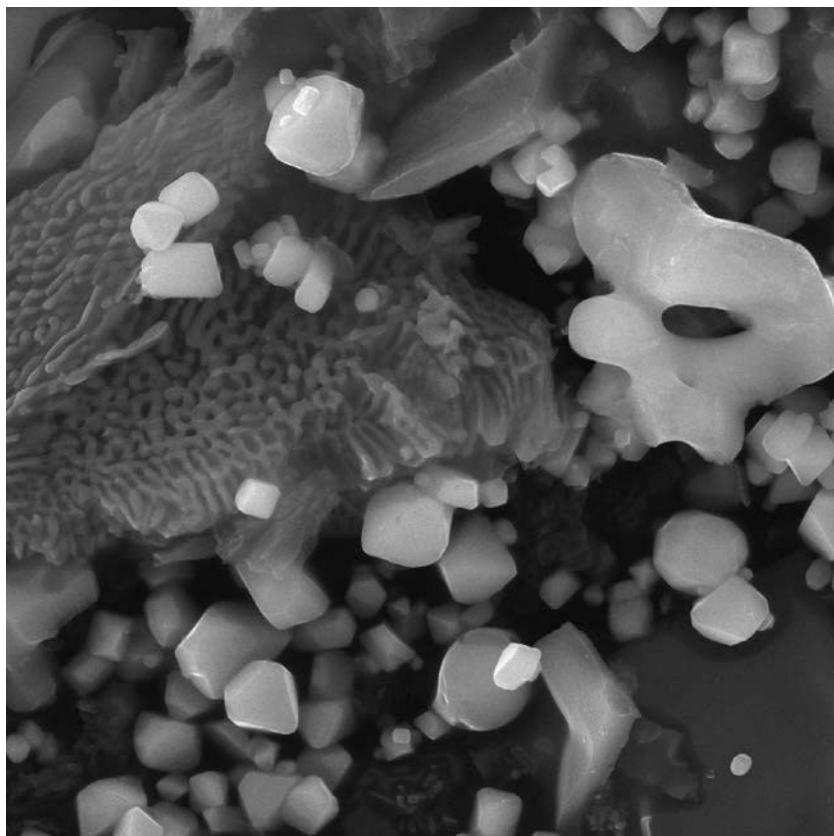


Опыт Sb5 в 4 % NaF



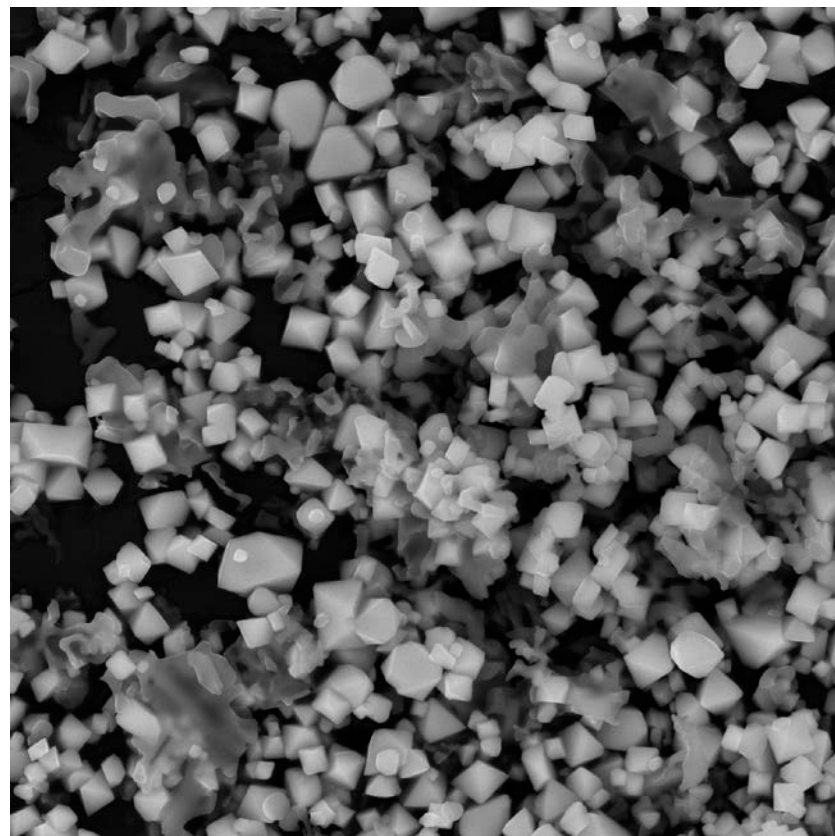
Ромеит и флюорит в опытах при 800°C, 200 МПа (скелетная форма флюорита)

Опыт Sb10 в 10 % NaF



SEM HV: 30.00 kV Date(m/d/y): 04/04/23
SEM MAG: 12.50 kx View field: 30.53 μm 5 μm VEGA\\ TESCAN

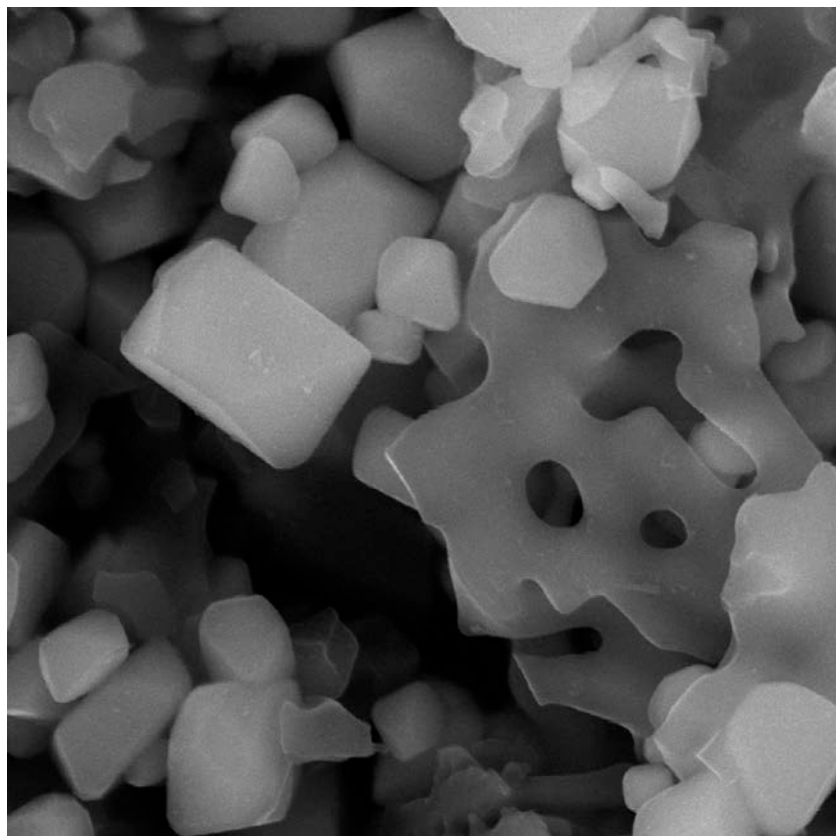
Опыт Sb15 в 15 % NaF



SEM HV: 30.00 kV Date(m/d/y): 04/04/23
SEM MAG: 6.25 kx View field: 61.06 μm 10 μm VEGA\\ TESCAN

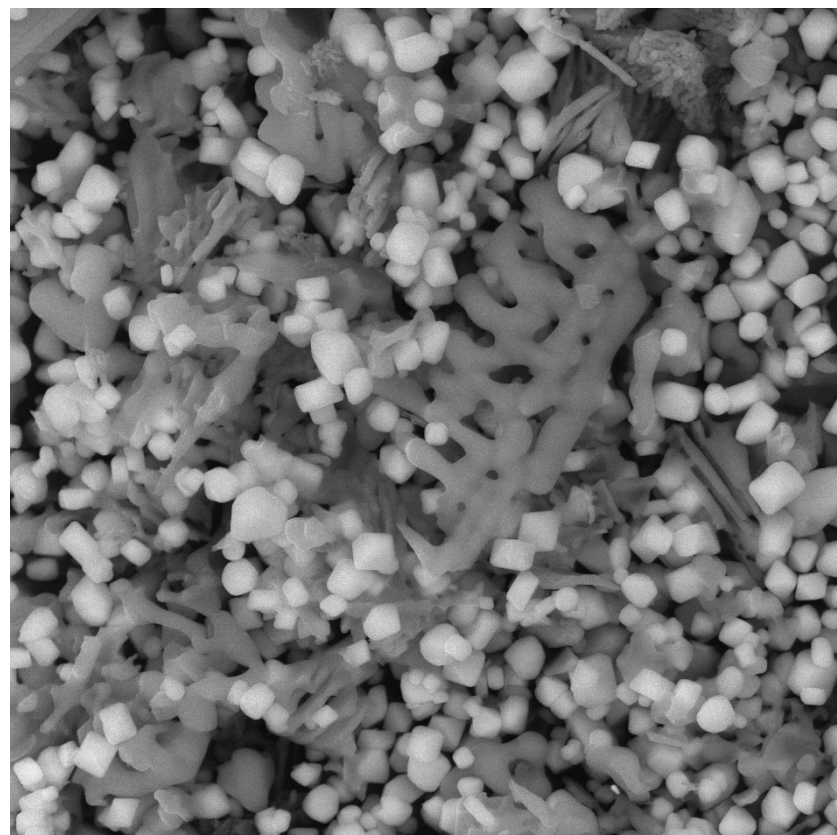
Ромеит и флюорит в опытах при 800°C, 200 МПа

Опыт Sb20 в 20 % NaF



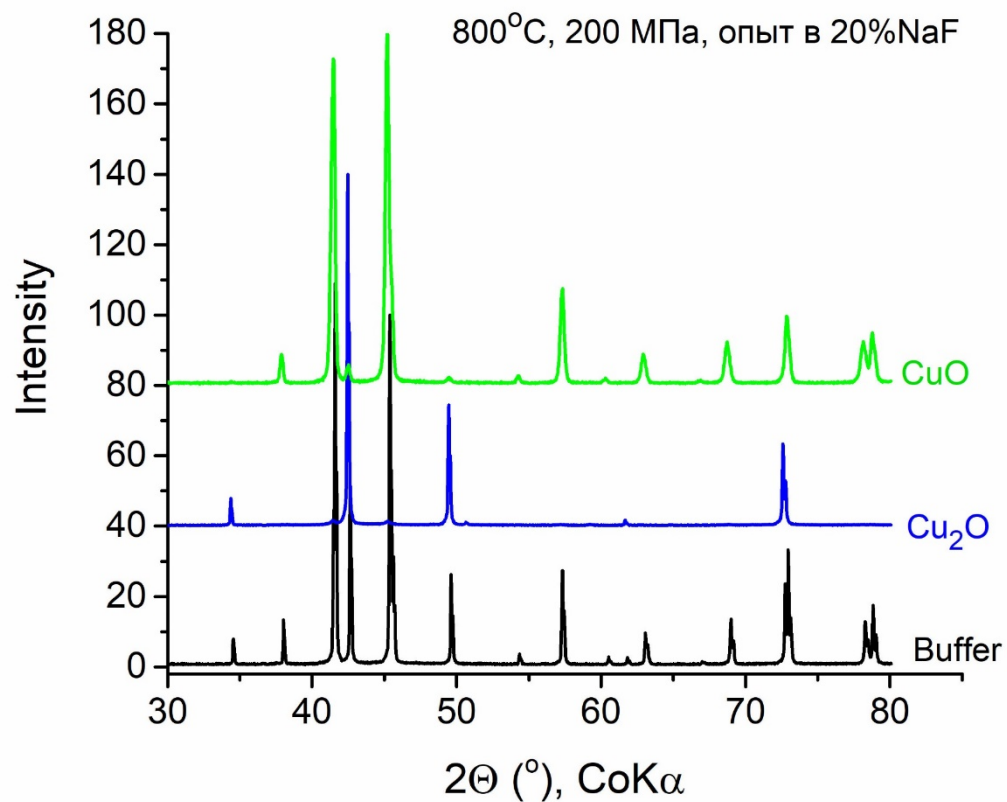
SEM HV: 30.00 kV Date(m/d/y): 04/04/23
SEM MAG: 25.00 kx View field: 15.26 μm 2 μm VEGA\\TESCAN

Опыт Sb25 в 25 % NaF

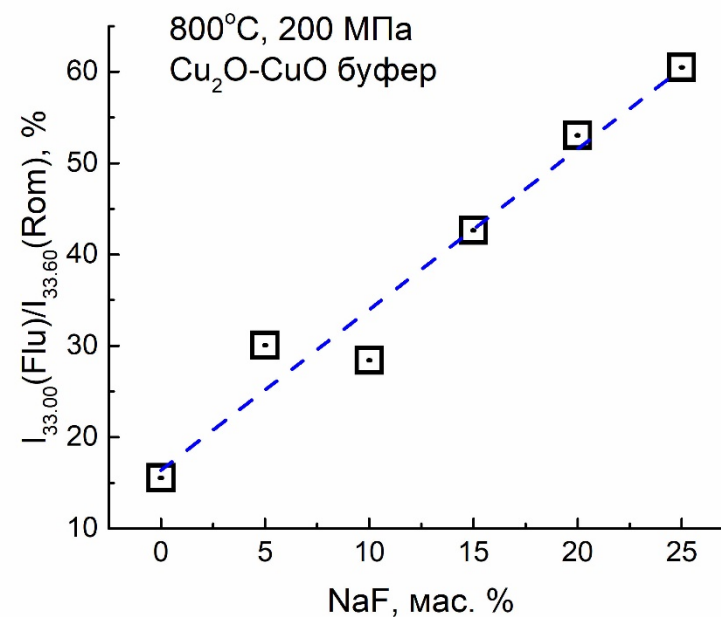
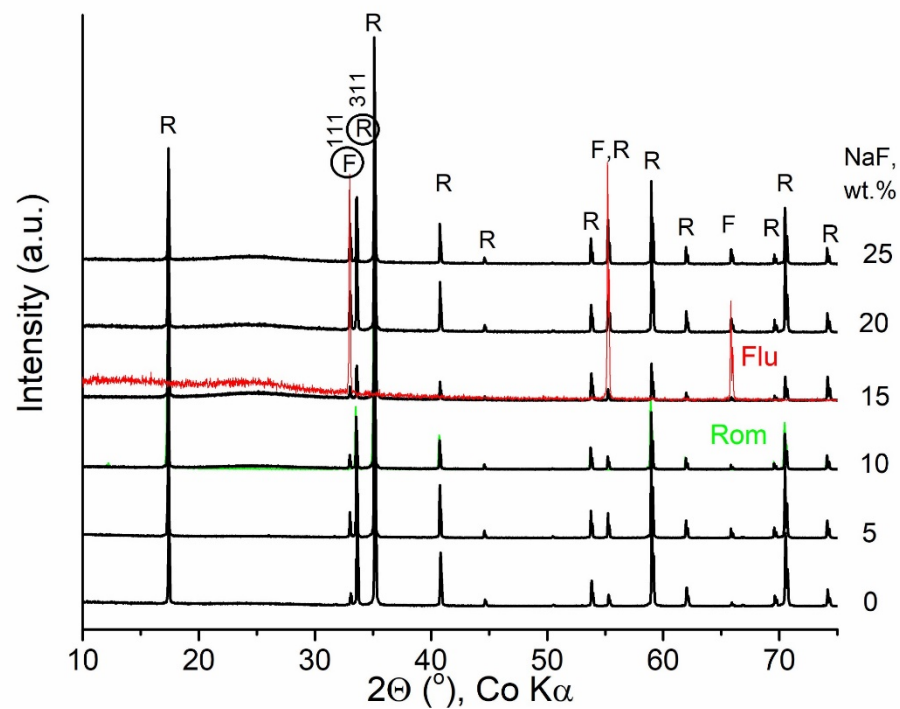


SEM HV: 30.00 kV Date(m/d/y): 11/17/22
SEM MAG: 6.25 kx View field: 61.06 μm 10 μm VEGA\\TESCAN

XRD O₂ буферов после опытов

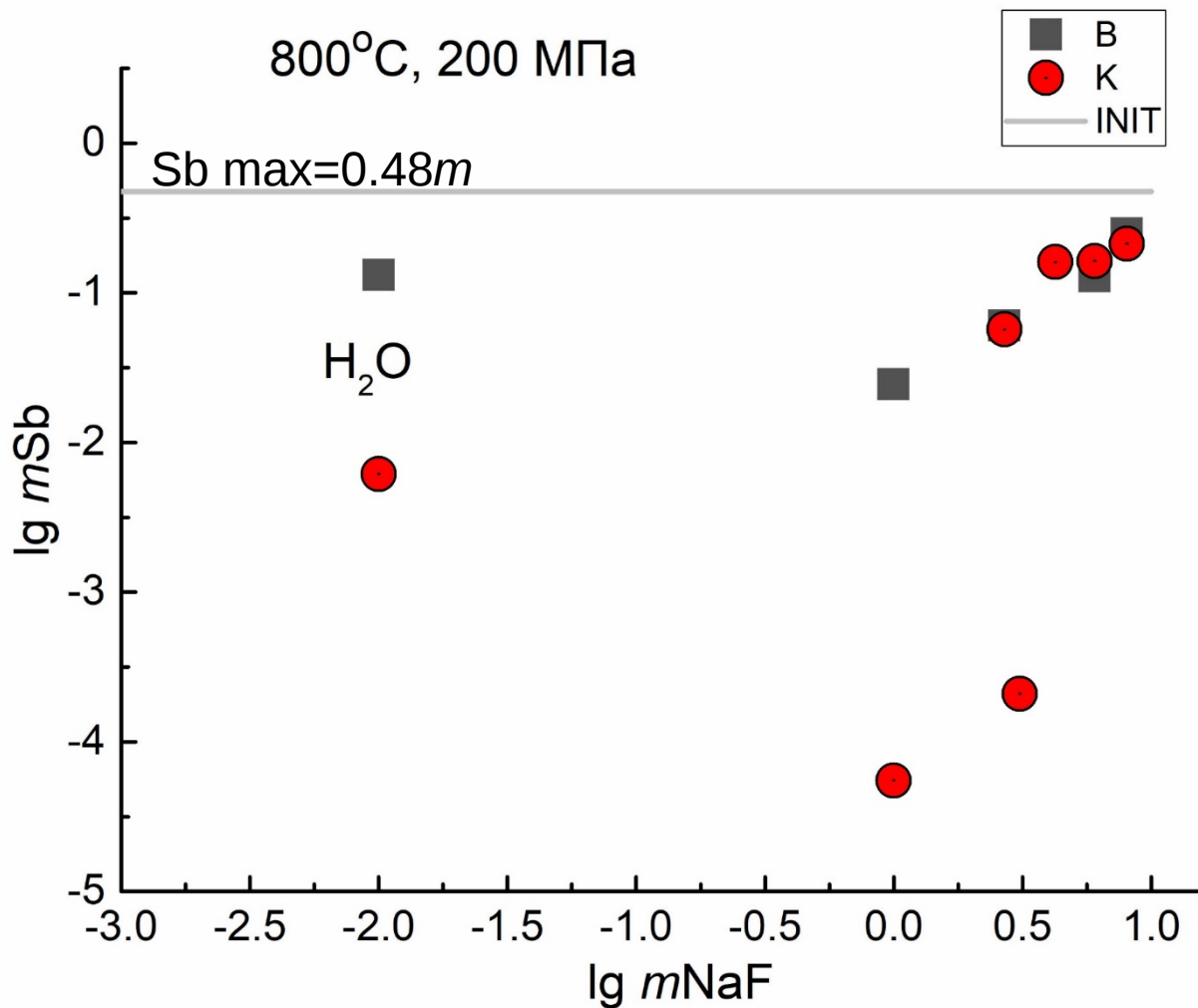


XRD твердых фаз после опытов



РЕЗУЛЬТАТЫ

ICP-MS анализа растворов п/о



Твердые продукты опытов (SEM + XRD)

Опыт Sb5 в 4 % NaF



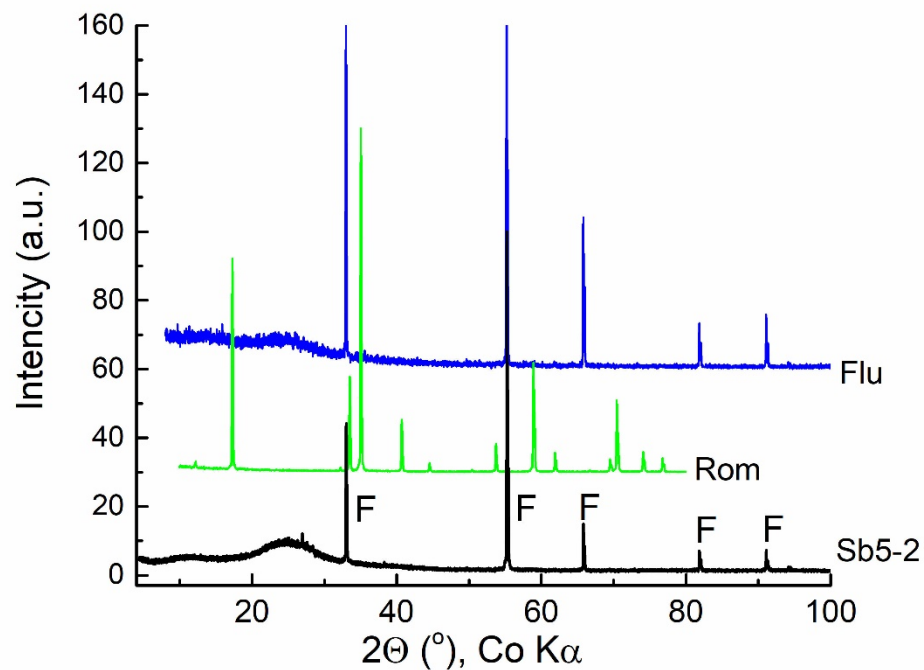
SEM HV: 30.00 kV
SEM MAG: 5.00 kx

Date(m/d/y): 11/17/22
View field: 76.32 μm

20 μm

VEGA\\ TESCAN

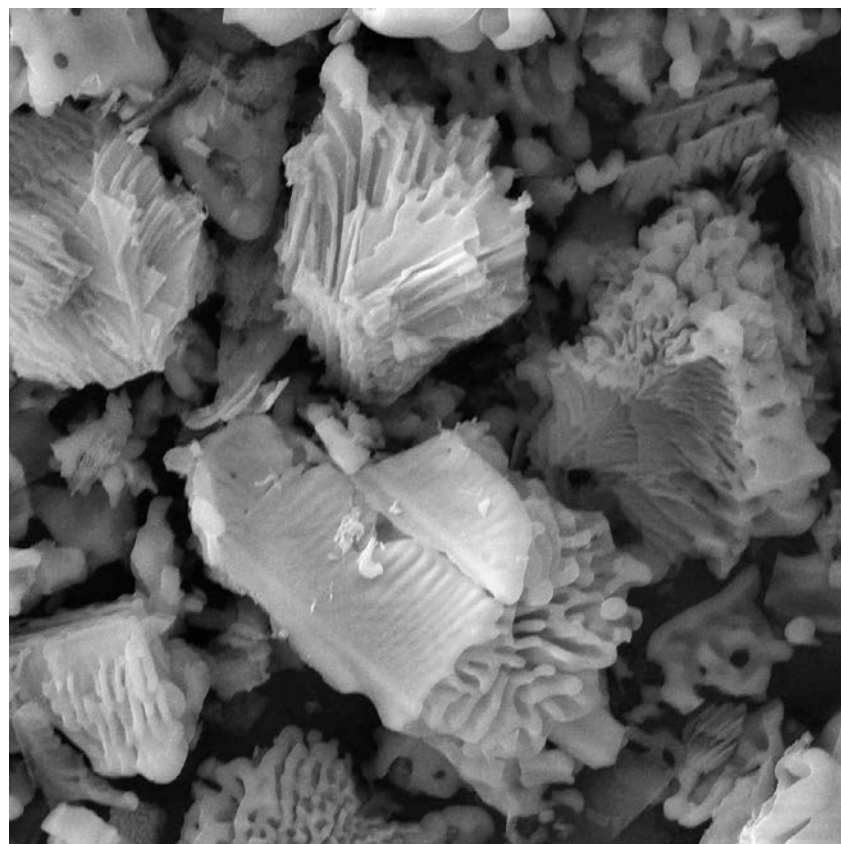
XRD-тв. прод.



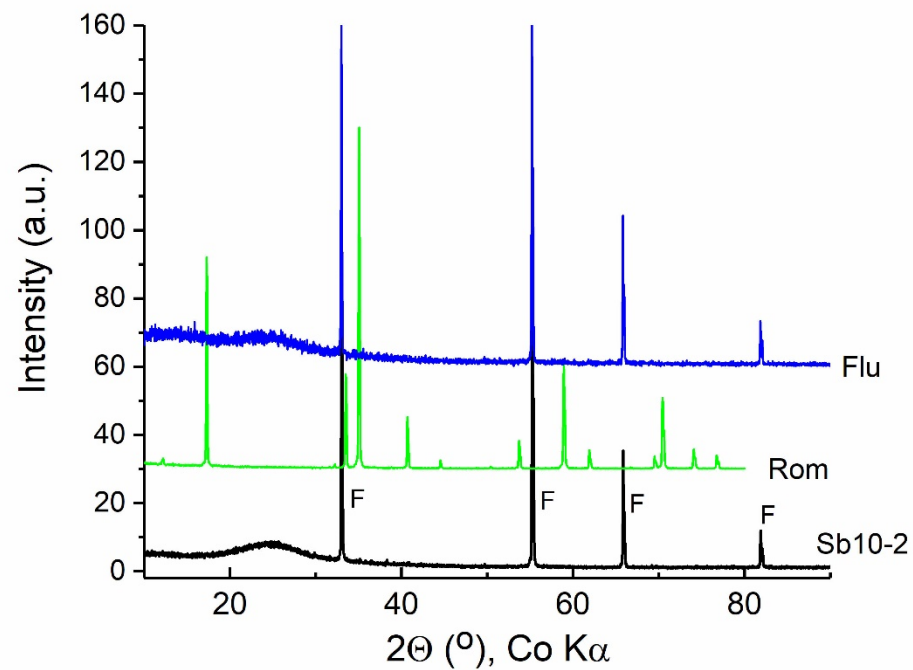
Твердые продукты опытов (электронный сканирующий микроскоп)

Опыт Sb10-2 в 10 % NaF

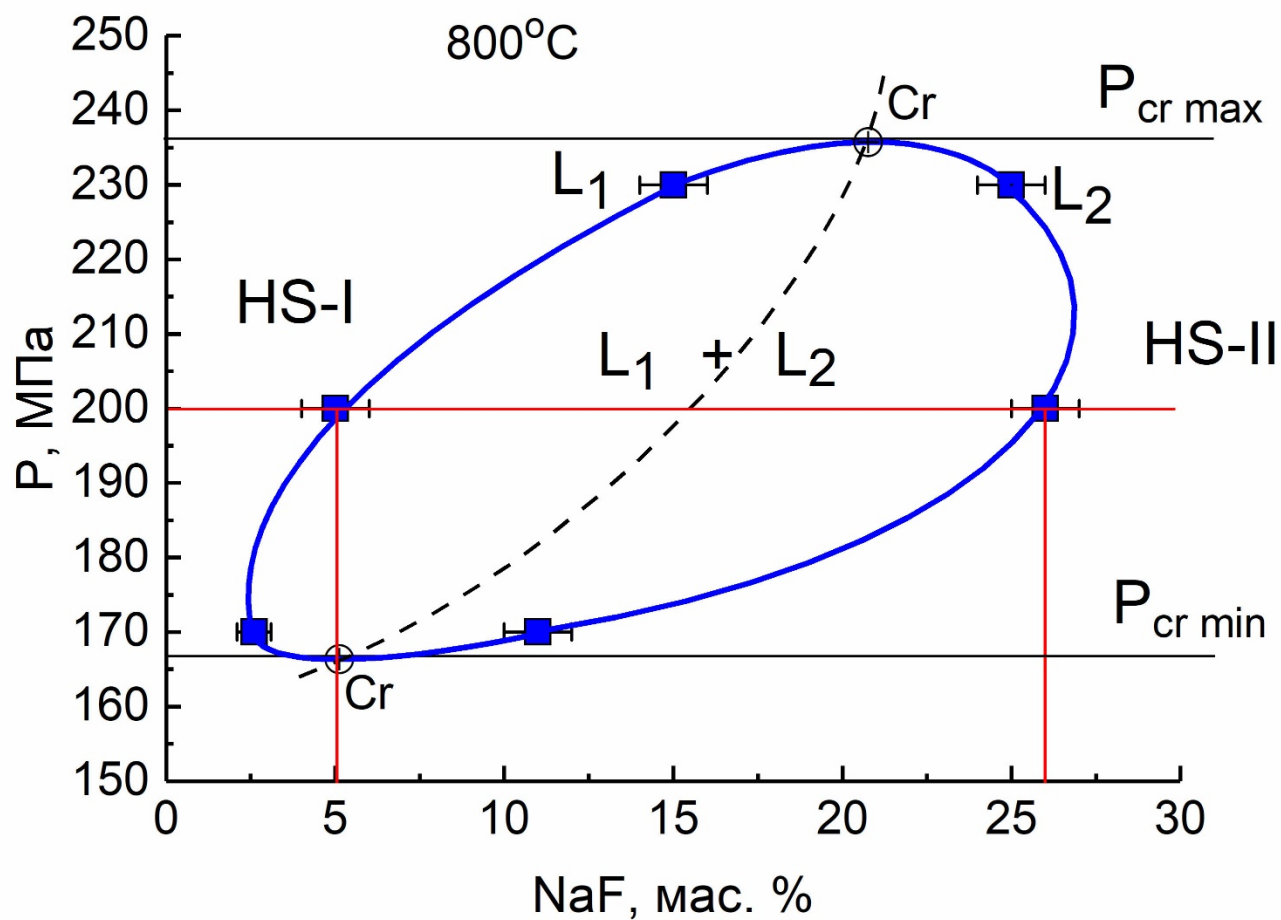
XRD-тв. прод.



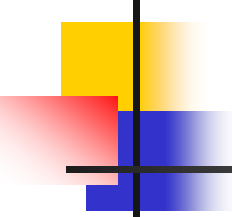
SEM HV: 30.00 kV Date(m/d/y): 12/13/22
SEM MAG: 4.50 kx View field: 84.80 μm 20 μm VEGA\\TESCAN



Система NaF-H₂O при 800°C



Влияние конц. NaF на содержание Sb^{5+} в растворе, равновесном с Rom и Flu


$$\textbf{Rom} + \text{раствор}_{\text{init}} = \textbf{Flu} + \text{раствор}_{\text{fin}} (+ \text{частицы } \text{Sb}^{5+})$$

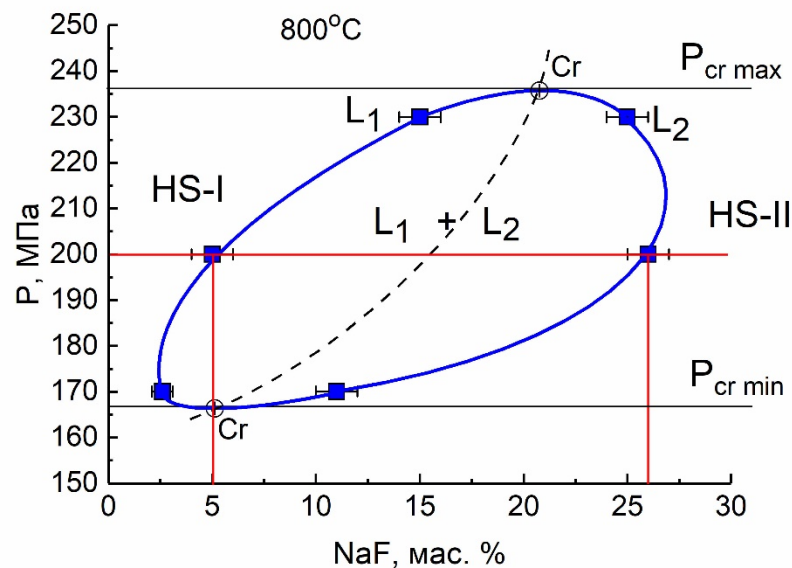
В области флюидной несмешиваемости ($L_1 + L_2$)
кажущаяся растворимость Sb^{5+} (правило рычага):

$$C_{\text{Sb}}^{\text{total}} (\text{wt. \%}) = A \times C_{\text{NaF}}^{\text{total}} \times (C_{\text{Sb}}^{L1} - C_{\text{Sb}}^{L2}) + B \times (C_{\text{Sb}}^{L1} - C_{\text{Sb}}^{L2}) + C_{\text{Sb}}^{L2}$$

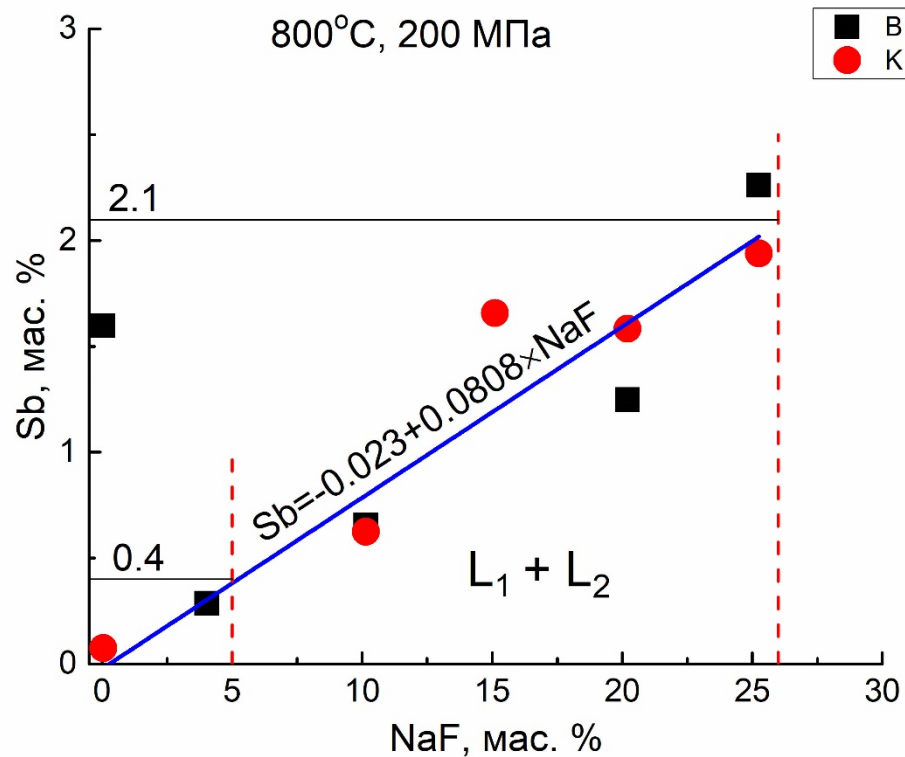
где $A = 1/(C_{\text{NaF}}^{L2} - C_{\text{NaF}}^{L1})$ и $B = C_{\text{NaF}}^{L2}/(C_{\text{NaF}}^{L2} - C_{\text{NaF}}^{L1})$
– const (от C_{NaF} в $L_1 + L_2$ области).

Растворимость R_{om} при 800°C, 200 МПа

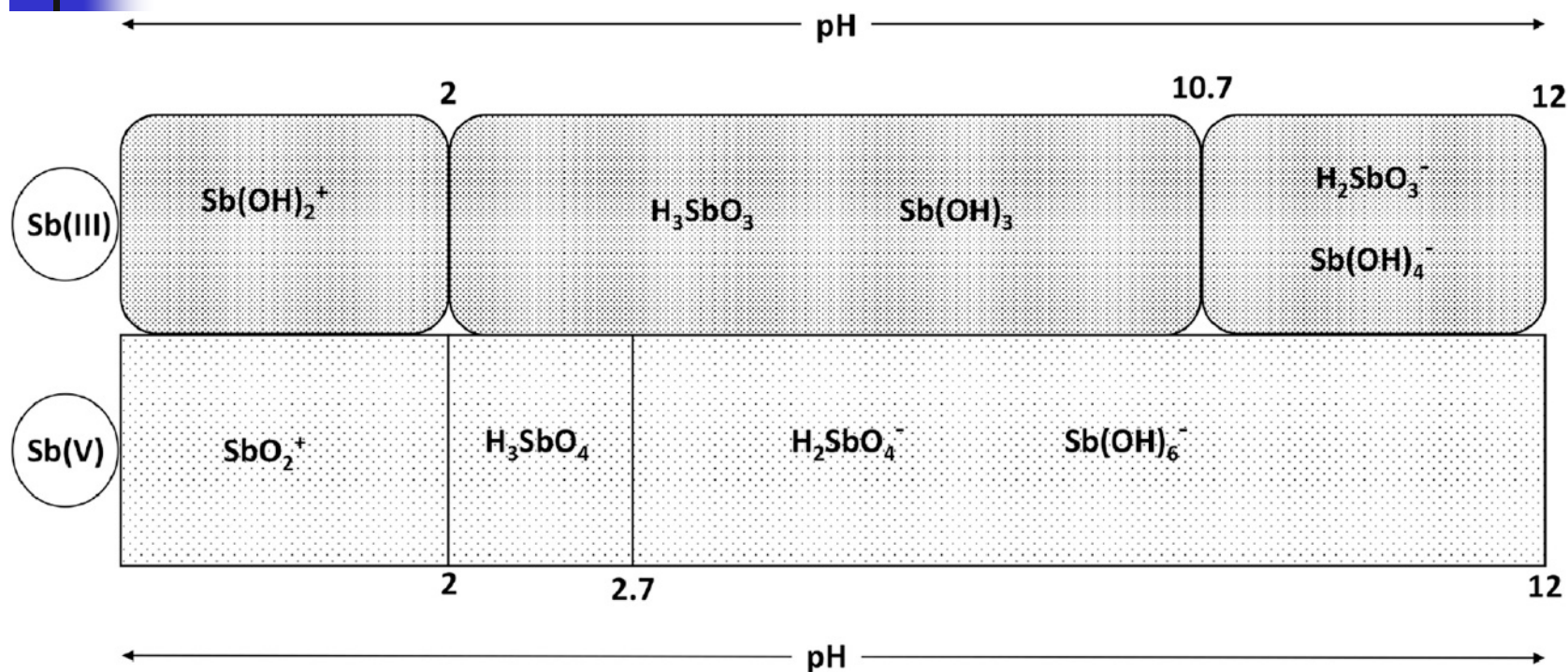
NaF-H₂O system



800°C, 200 МПа

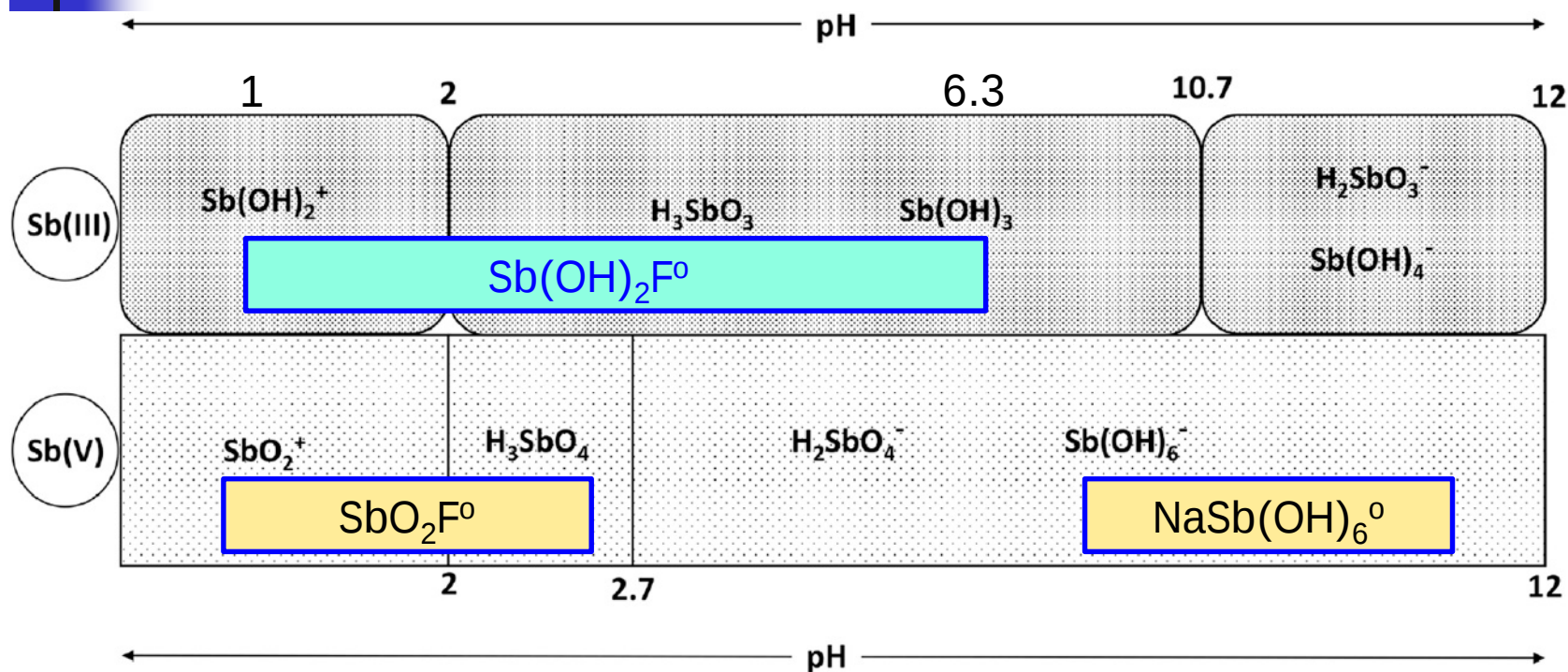


Частицы Sb^{3+} и Sb^{5+} в растворе при 25°C



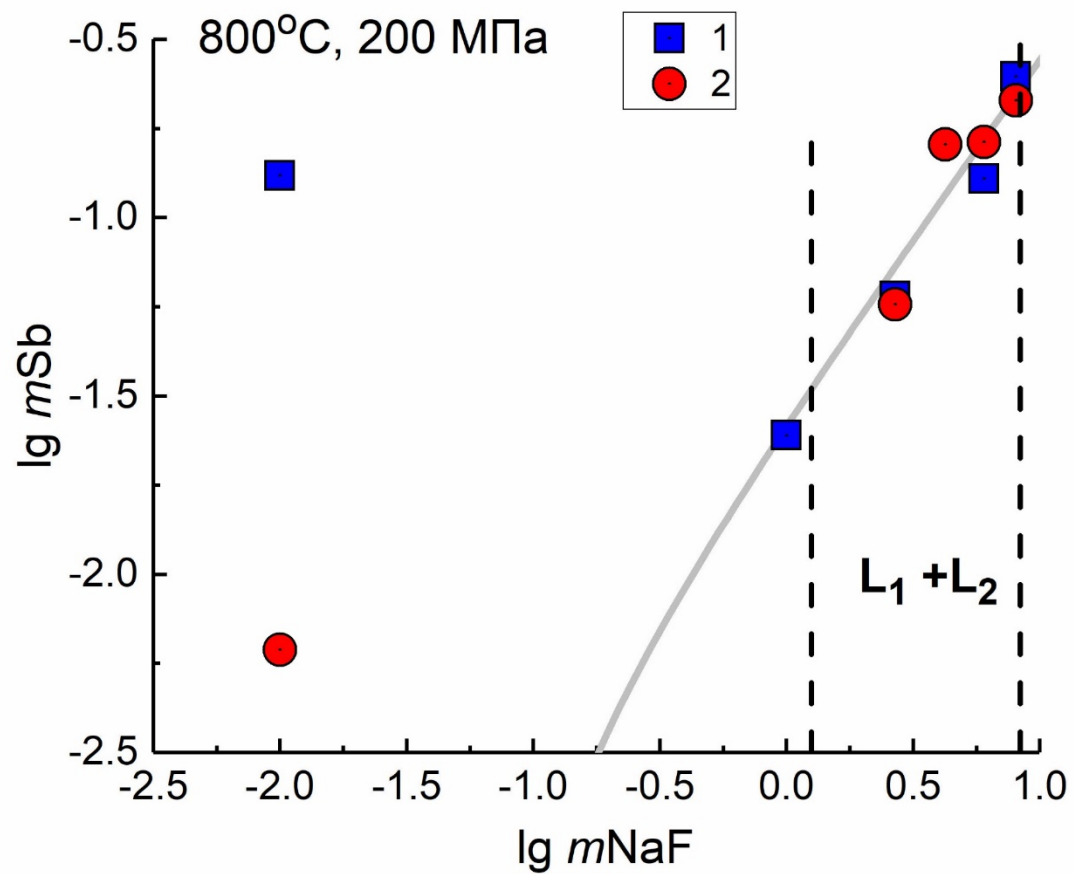
по данным [Filella & May, 2003GCA; Herath et al., 2017EP]

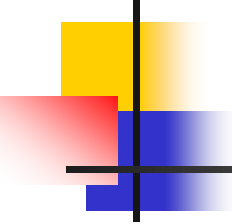
Частицы Sb^{3+} и Sb^{5+} во фторидном растворе



по данным [Filella & May, 2003GCA; Herath et al., 2017EP]

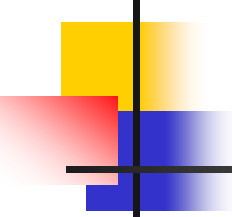
Растворимость $R_{\text{от}}$ при 800°C, 200 МПа





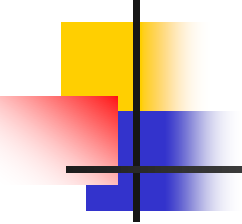
Заключение

- Проведенные исследования указывают на то, что
- ❑ Sb-содержащий пироклор (Rom) при 800°C, 200 МПа устойчив только в окислительной обстановке.
 - ❑ Во фторидных растворах, ромеит, равновесный с флюоритом, имеет значительную растворимость, которая в области флюидной несмешиваемости растет с ростом суммарной концентрации фторида натрия.
 - ❑ Оценены концентрации сурьмы в сосуществующих флюидных фазах L1 и L2 в области несмешиваемости системы NaF-H₂O.



Благодарности

- Авторы благодарны Некрасову А.Н. (ИЭМ РАН) за помощь в проведении СЭМ анализов, Дрожжиной Н.А. (ИЭМ РАН) за рентгеновские анализы твердых продуктов опытов, кхн Карандашеву В.К. (ИПТМ РАН) и дг-мн Бычкову А.Ю. (МГУ) за ICP анализы растворов после опытов.
- Работа ведется при финансовой поддержке РФФИ 20-05-00307а и ФНИ государственных Академий Наук FMUF-2022-0003.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ