

## ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО РУТИЛА В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ HF И HCl ПРИ 473–973 К И 1 КБАР

Титан, как правило, относится к числу малоподвижных компонентов в метасоматических процессах /4, 5/, хотя, некоторые исследователи допускают возможность переноса значительных его количеств магматическими и постмагматическими флюидами /3, 6, 7, 9/. Повышенная миграционная способность титана во флюидах может быть обусловлена Р, Т, рН-условиями и анионным составом флюидов, способствующими образованию устойчивых и хорошо растворимых комплексов титана. Экспериментальное подтверждение этому существует для щелочных и близонейтральных водных растворов, содержащих анионы  $F^-$  /2/,  $CO_3^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$  /1/ при 673–723 К и  $P = 1$  кбар. Область кислых растворов не изучалась.

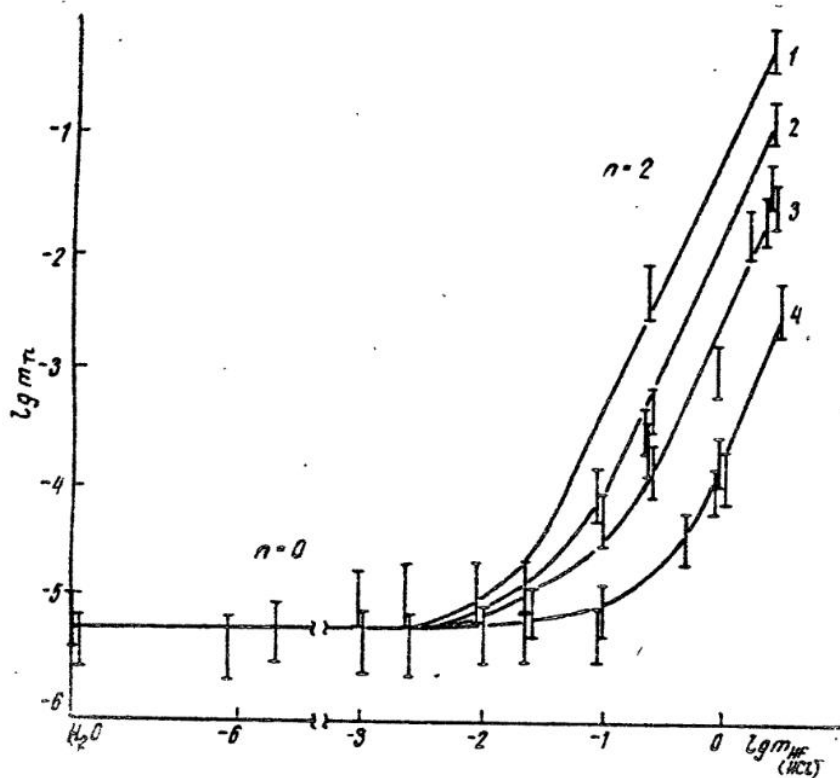
Нами экспериментально в интервале температур 473–973 К и давлении 1 кбар изучено влияние HCl и HF на растворимость рутила, синтезированного наплавлением электронным пучком. Опыты проводились в золотых ампулах на гидротермальной установке высокого давления /8/. Определения содержания титана в растворах осуществлялись фотоколориметрически с реагентом диантипирилметаном.

Полученные результаты показали (см. рисунок), что растворимость  $TiO_2$  в воде и водных растворах HF ( $m_{HF} < 1 \cdot 10^{-3}$  моль/кг  $H_2O$ ) практически не зависит от температуры и составляет  $2,4-9,5 \cdot 10^{-6}$  моль/кг  $H_2O$ . Согласно литературным и опытным данным, в исследованном интервале температур и концентраций HF преобладающей формой  $Ti(IV)$ , равновесной с  $TiO_2$ , является комплекс  $Ti(OH)_4^0$ .

В растворах HF ( $m_{HF} > 0,01$  моль/кг  $H_2O$ ) растворимость  $TiO_2$  определяется концентрацией HF и температурой. При 473–673 К наблюдается обратная зависимость растворимости рутила от температуры, тогда как при 673–973 К растворимость  $TiO_2$  зависит исключительно от общей концентрации HF. Можно предположить, что характер растворения  $TiO_2$  в интервале 473–673 и 673–973 К различный.

В соответствии с результатами расчета равновесного состава растворов HF произведенного нами с помощью микроЭВМ по программе "BALANCE" в ИЭМ РАН, можно сказать, что при температурах 473–973 К преобладают недиссоциированные молекулы HF<sup>0</sup>. С ростом температуры заметно изменяется лишь величина рН. Поэтому падение растворимости  $TiO_2$  с повышением температуры от 473 до 673 К можно связать с увеличением рН раствора от 2,15 при 473 К до 3,24 при 673 К. При рН > 3,24 растворимость диоксида титана остается постоянной.

Известно, что  $Ti(IV)$ , обладающий большим положительным зарядом и малым радиусом (0,64 Å), легко гидролизуется. При растворении двуокиси титана в кислотах сначала образуется гидратный комплекс  $Ti(H_2O)_6^{4+}$ , который в дальнейшем подвергается гидролизу с депротонизацией с образованием аквакомплекса  $Ti(OH)_p(H_2O)_{n-p}^{4-p}$ , где  $p+n = 6$  и  $0 < p < 4$ ,  $p$  зависит от величины рН. При  $2 < рН < 4$  образуется  $Ti(OH)_3^+$ , а при рН > 4 доминируют нейтральные частицы  $Ti(OH)_4^0$ . В присутствии конкурирующих ионов в растворе происходит образование смешанных комплексов  $Ti(OH)_{4-n}X_n$ , где  $X = F, Cl$  и т.д., а  $n$  соответствует тангенсу угла наклона изотерм. Из рисунка видно, что  $n=2$  для всех изотерм,



Зависимость  
растворимости рутила  
( $TiO_2$ ) от концентра-  
ции  $HF$  и  $HCl$  при 473-  
973 К и 1 кбар.

1-3 -  $HF - H_2O$ :  
1 - 473 К, 2 - 573К,  
3 - 673, 773, 873,  
973 К; 4 -  $HCl - H_2O$ :  
773, 873, 973 К

поэтому при 473-973К  
преимущественно об-  
разуется комплекс  
 $Ti(OH)_2F_2^0$ , комплекс  
 $Ti(OH)_3F^0$  образуется  
в незначительных ко-  
личествах

Растворимость  
 $TiO_2$  в водных раст-  
ворах  $HCl$  изучалась

при температурах 773-973 К в аналогичном интервале концентраций.  $TiO_2$  в среде  $HCl$  ведет себя сходно с растворами  $HF$ : растворимость рутила при 773-973 К не зависит от температуры и определяется лишь концентрацией  $HCl$ . Однако растворимость  $TiO_2$  в среде  $HCl$  примерно на один порядок ниже, чем в растворах  $HF$ . Это можно объяснить значительной устойчивостью гидроксофторидных комплексов по сравнению с гидроксохлоридными комплексами. Поскольку тангенс угла наклона изотерм равен примерно 2, то возможной формой переноса титана в растворах  $HCl$  будет  $Ti(OH)_2Cl_2^0$ .

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы: 1) растворимость рутила в чистой воде практически не зависит от температуры в интервале 473-973 К при  $P = 1$  кбар и составляет приблизительно  $5,2 \cdot 10^{-6}$  моль/кг  $H_2O$ ; 2) введение в систему  $HF$  или  $HCl$  стимулирует процесс растворения за счет образования комплексов; 3) в растворах  $HF$  растворимость  $TiO_2$  на порядок выше, чем в растворах  $HCl$ ; 4) при постоянной концентрации  $HF$  растворимость рутила зависит от величины pH в интервале 473-673 К и не зависит при более высоких температурах.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. А г а п о в а Г.Ф., М о д н и к о в И.С., Ш м а р и н о в и ч Е.М. Экспериментальное изучение поведения титана в термальных сульфидно-карбонатных растворах // Геология рудных месторождений. 1989, 31, № 2. 73.

2. Б а р с у к о в а М.Л., К у з н е ц о в В.А., Д о р о ф е е в а В.А., Х о д а к о в с к и й И.Л. Экспериментальное исследование растворимости рутила  $TiO_2$  во фторидных растворах при повышенных температурах // Геохимия. 1979. № 7. С.1017.

3. Д н и к и н А.М. Петрология и генезис магнетитовых месторождений Тургая. Новосибирск: Наука, 1966.
  4. З а р а й с к и й Г.П. Зоизальность и условия образования метасоматических пород. М.: Наука, 1989.
  5. К о р ж и н с к и й Д.С. Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., 1955.С.622.
  6. К о р о л е в К.Г., М и г у т а А.К., П о л я к о в а В.М., Р у м я н ц е в Г.В. Минералогия, геологические и физико-химические особенности образования урано-титанатов. М.: Недра, 1979.
  7. Д я ш е н к о Ю.М. К вопросу о геохимии титана в гидротермальном процессе (на примере одного из месторождений пьезокварца) // Труды Ин-та геологии и геохимии УНЦ АН СССР. 1974. Вып. 108. С.98-103.
  8. П у р т о в В.К., Я т л у к Г.М. Геохимия петрогенных элементов в скарнообразующих растворах. М.: Наука, 1987.
  9. С а з о н о в В.Н. Хром в гидротермальном процессе. М.: Наука, 1978.
-