

Экспериментальное исследование совместной растворимости пирохлора и уранинита во фторидных растворах при 800°C, 2300 бар, Со–СоО буфере

А. Ф. Редькин

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

redkin@iem.ac.ru

Исследована растворимость синтетического U-пирохлора (примерный состав $(\text{Na}_{1.0}\text{Ca}_{0.7}\text{U}_{0.3})(\text{Nb}_{1.0}\text{Ta}_{1.0})\text{O}_6\text{F}_{0.7}$) и уранинита ($\text{UO}_{2.03}$) при $T=800^\circ\text{C}$, $P=2300$ бар в растворах P–Q типа, содержащих от 5 до 35 % фторидов и до 2 моль/кг H_2O кремнекислоты. Состав флюидов выбран на основе анализа экспериментальных данных, полученных в системе расплав Li-F-гранита – фторидно-хлоридный флюид при указанных T – P параметрах. Составы соответствуют 3-х фазовым флюидным системам ($L_1+L_2+\text{Si}$ -раствор-расплав). Исходные растворы содержали также 0.667 моль/кг H_2O хлоридов (Na, K, Li) и 0.01 мНCl. Кислотность растворов, равновесных с расплавом Li-F-гранита, соответствовала 0.01–0.1 мНCl. Полученные данные указывают на то, что валовая растворимость U, Nb в таких флюидах значительна (от 0.001 до 0.01 моль/кг H_2O), имеет положительную зависимость от общей концентрации фторидов в растворе.

Ключевые слова: эксперимент, пирохлор, уранинит, растворимость, фторидные растворы, флюидная несмесимость

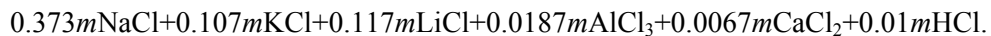
Ссылка: Редькин А. Ф. (2012), Экспериментальное исследование совместной растворимости пирохлора и уранинита во фторидных растворах при 800°C, 2300 бар, Со–СоО буфере. *Вестник ОНЗ РАН*, .4 NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Оксидные соединения ниобия (V), урана (IV) и тантала (V) обладают низкой растворимостью в разбавленных растворах электролитов. Наиболее устойчивыми для рассматриваемых элементов являются фторидные комплексы. Высокие концентрации (>0.001 моль/кг H_2O) этих комплексов могут появиться только в высококонцентрированных водно-солевых растворах. Вместе с тем, состав и свойства растворов определяются составом магматического расплава (играет роль кислотно-основного буфера), содержанием в нем рудных компонентов, температурой, давлением, окислительно-восстановительным потенциалом в системе расплав – раствор – летучий и общей концентрацией солей в растворе. В качестве возможного магматогенного источника рудного вещества может служить водонасыщенная гранитная магма, находящаяся в области (T – P -концентрация соли) несмесимости раствора, т.е. при T – P параметрах выше точки Q и области концентрации солей, лежащей между L_1 и L_2 флюидными фазами. Растворы P–Q типа в T – P области несмесимости представляют интерес в качестве растворителя рудных компонентов, поскольку образуют пару флюидных фаз L_1 и L_2 , существенно отличающихся по содержанию солей и растворимости в них рудных компонентов. Суммарная концентрация солей P–Q типа влияет на соотношение флюидных фаз L_1 и L_2 , но не оказывает влияния на накопление анионного компонента в сосуществующем с ними Al-Si-расплаве. Главным компонентом раствора, равновесном с расплавом Li-F-гранита, выбранного нами в качестве модельного магматического расплава [Редькин и др., 2011], является NaF. Система NaF– H_2O является системой 2-го P–Q типа с критической точкой Q, находящейся, примерно, при $T=760^\circ\text{C}$ и $P=2000$ бар [Котельникова, Котельников, 2010]. Поэтому, для опытов выбраны параметры $T=800^\circ\text{C}$, $P=2300$ бар, заведомо из области несмесимости флюидной системы NaF– H_2O . О-В условия задавались Со–СоО буфером, при которых устойчивой твердой урановой фазой является уранинит $\text{UO}_{2.0}$.

Главная цель этих исследований - найти условия для мобилизации урана магматогенными гидротермальными растворами в концентрациях достаточных для формирования гигантских гидротермальных месторождений. В настоящей работе рассмотрено влияние концентрации фторидов на растворимость уранинита и пирохлора в растворах P-Q типа, которые по составу близки к растворам, равновесным с расплавами Li-F-гранитов при T – P параметрах выше точки Q.

РЕДЬКИН: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Исследования, проведенные нами в системе гранитный расплав – F-Cl-раствор – рудные (колумбит и уранинит) при 800–950°C, 2300 бар [Редькин и др., 2011], показали, что состав гранитного стекла изменялся в процессе взаимодействия с раствором. Наименьшие изменения отмечены для растворов, в которых соотношение фторидных компонентов было следующее: $0.705\text{Na}_3\text{AlF}_6/0.211\text{K}_2\text{SiF}_6/0.07\text{LiF}/0.013\text{CaF}_2$. Растворителем служил следующий хлоридный раствор (Cl-1):



На треугольных диаграммах на рис. 1 а, б представлены результаты микрозондовые анализы состава гранитных стекол после опытов (75U-78U) и составы растворов равновесные с ними при параметрах опытов. Составы растворов в опытах были рассчитаны методом баланса масс, исходя из усредненных данных состава стекол, валового состава системы с учетом того, что стекла аккумулировали 8 мас. % H_2O . На рис. 2 показаны зависимости концентраций главных породообразующих компонентов в растворах, равновесных с гранитными расплавами в зависимости от валового содержания F⁻ в растворах. Несмотря на присутствие в исходном растворе значительных концентраций Si (в виде K_2SiF_6), имел место вынос SiO_2 из гранитного расплава (рис. 1-а). Растворимость кварца в воде при 800°C, 2300 бар составляет по разным данным от 0.27 [Shibue, 1996] до 0.32 [Manning, 1994]. Валовое содержание Si (главным образом в виде кремнезема) в гетерогенном растворе составляет 2 моль/кг H_2O (рис. 2) и не зависит от общей концентрации фторидов. Очевидно, что флюидная система представлена по крайней мере тремя фазами L_1 , L_2 и Si-раствор-расплав. L_1 и L_2 фазы обнаруживаются в гранитном расплаве в качестве округлых включений различной плотности. Силикатная флюидно-расплавная фаза визуальнo в электронном микроскопе не диагностируется, но она могла принимать участие в качестве ПАВ между гранитным расплавом, L_1 и L_2 фторидными флюидными фазами. Несмотря на высокие валовые содержания фторидов во флюидно-магматической системе, расплавная гранитная фаза не аккумулировала фтор. Напротив, согласно электронно-микроскопическим анализам отмечен вынос фтора из модельного гранитного расплава (рис. 1-б). Составы растворов после опытов, в том числе для рудных элементов (рис.3), сильно отличались от валовых составов ввиду захвата значительной части L_1 , L_2 и Si-фаз гранитными расплавами. Поэтому, в настоящих экспериментах гранитный расплав был выведен из системы, а в качестве модельных были использованы растворы, представленные на рис. 2. Как и в большинстве ранее проведенных экспериментов в качестве растворителя применялся 0.667m хлоридный раствор Cl-1, а фториды вносились в виде пудры (перетертое фторидное стекло F5) в количестве от 5 до 35 мас. %, плюс рассчитанное количество аморфной SiO_2 , так чтобы общее содержание SiO_2 в растворе составляло 2 моль/кг H_2O . Пудра F5 состояла из 0.374 NaF, 0.13 AlF_3 , 0.019 K_2SiF_6 и 0.121 LiF. В качестве рудных минералов использовались синтетические уранинит ($\text{UO}_{2.03}$) и максимально насыщенный ураном пироксид пироксид-микролитового ряда (состава $(\text{Na}_{1.0}\text{Ca}_{0.7}\text{U}_{0.3})(\text{Nb}_{1.0}\text{Ta}_{1.0})\text{O}_6\text{F}_{0.7}$). Опыты проводились в Pt ампулах на гидротермальной установке при 800C, 2300 бар, Co–CoO буфере. Длительность опытов составляла 8 суток. Продукты опытов вымывались из ампул 50 кратным объемом 0.01mHCl и анализировались ICP методами. Результаты анализов представлены на рис. 3 в виде закрашенных символов, а их линейные аппроксимации – твердыми линиями. Для сравнения на этом же рис показаны результаты ICP анализов для опытов, проведенных в подобных растворах, но в присутствии расплава модельного Li-F-гранита (полые символы и пунктирные линии). Как и следовало ожидать, концентрации урана, ниобия и тантала в системе рудные минералы – раствор на 1–2 порядка выше, чем в системе рудные минералы – гранитный расплав – раствор. Полученные данные указывают на то, что 90–99 % U, Nb и Ta остаются после опытов во флюидных включениях в гранитном расплаве. Концентрации насыщения Nb и U в высококонцентрированных фторидных растворах, растворяющих только уранинит и U-пироксид, значительны (>0.001 моль/кг H_2O) и такие растворы могли служить средой при формировании крупных месторождений урана. Основной формой переноса урана в таких условиях могли быть натрий-фторидные или фторидные комплексы урана, которые находились главным образом в L_2 и силикатной флюидно-расплавной фазе и осаждались из этих флюидных фаз в процессе закалки опытов в виде малорастворимых фторидов натрия и урана $\text{Na}_{1+x}\text{UF}_{6+y}$ бирюзового цвета. Средний состав натрий-уранил фторидной фазы соответствовал формуле NaUF_6 , что указывает на присутствие

окисленных форм урана (преимущественно U(V)) в системе, несмотря на восстановительные условия (Co–CoO буфер) опытов.

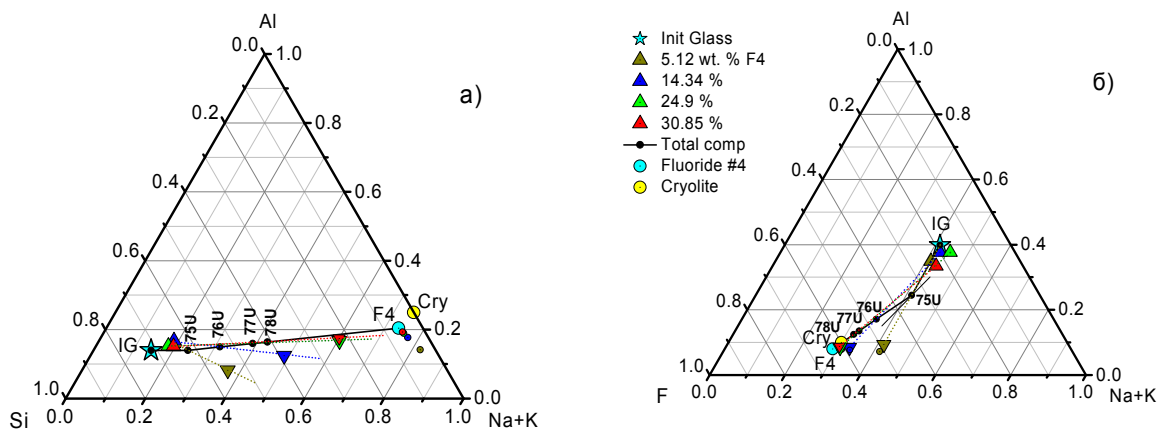


Рис. 1 а, б. Система модельный гранитный расплав (Δ) – фторидный флюид (▽) при 800°C, 2300 бар, Co–CoO буфер. Условные обозначения: звездочка (IG) – исходный состав гранитного стекла, нормальные треугольники – составы стекол после опытов в растворах содержащих 5.12 мас. % фторидов (грязно-зеленый), 14.34 % (синий), 24.9 % (светло-зеленый), 30.85 % (красный); F4 (голубой кружок) – фторидный плав, Cry (желтый кружок) – криолит, мелкие цветные кружки – исходные растворы, черные мелкие кружки помеченные номерами 75U–78U – валовые составы опытов, перевернутые цветные треугольники – рассчитанные составы равновесных растворов, при разных исходных концентрациях фторидов от 5.12 до 30.85 мас. %.

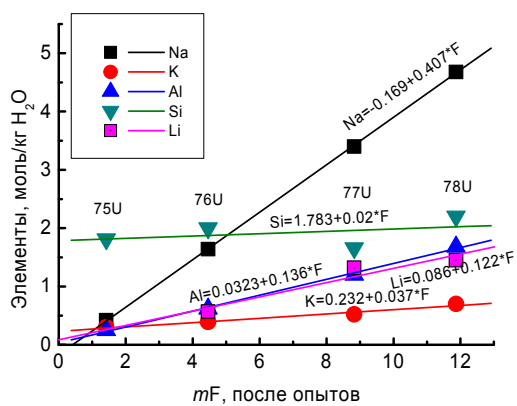


Рис. 2. Состав фторидных растворов, равновесных с гранитными расплавами в зависимости от валовой концентрации фторидов в опытах №№ 75U–78U (расчетные данные).

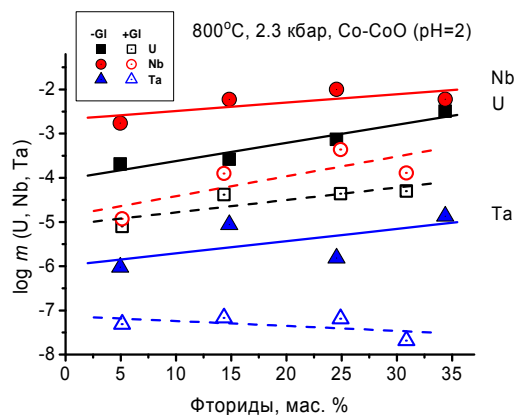


Рис. 3. Кажущаяся растворимость уранинита и U-пироксена в 3-х фазовой флюидной системе, на основе фторидных стекол F4 (с Gr расплавом) и F5 (только p-p) (pH=2).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-05-01185а и программы ОНЗ РАН № 2.

Литература

Редькин, А. Ф. и др. (2011). Особенности взаимодействия высококонцентрированных фторидных растворов с гранитными расплавами при T 800–950 °C и P 2300 бар, *Материалы конф. Граниты и процессы рудообразования*, ИГЕМ РАН, сс. 105–106.

Котельникова, З. А., А. Р. Котельников (2010). Экспериментальное изучение гетерогенных флюидных равновесий в системах силикат–соль–вода, *ГРМ*, № 52(2), сс. 171–185.

Shibue, Y. (1996). Empirical expressions of quartz solubility in H_2O , $H_2O + CO_2$, and $H_2O + NaCl$

РЕДЬКИН: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

fluids, *Geochemical Journal*, v. 30, pp. 339–354.

Manning, C. E. (1994). The solubility of quartz in H₂O in the lower crust and upper mantle, *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, pp. 4831–4839.