

УДК 550.4.02+550.84+552.11

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ РОМЕИТА В ОБЛАСТИ ФЛЮИДНОЙ НЕСМЕСИМОСТИ СИСТЕМЫ NaF–H₂O ПРИ 800°C, 200 МПа

© 2024 г. А. Ф. Редькин^а, *, Н. П. Котова^а, Ю. Б. Шаповалов^а, А. Н. Некрасов^а^аИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН),
г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

*e-mail: redkin@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 05.09.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принята к публикации 07.11.2023 г.

Получены новые данные по растворимости ромеита (CaNa)Sb₂O₆F в системе NaF–H₂O P–Q типа в широкой области концентраций фторида натрия (от 0 до 25 мас. % NaF). Концентрация сурьмы, в равновесии с ромеитом и флюоритом в диапазоне концентраций NaF от 1 до 8 моль кг^{–1} H₂O (25 мас. % NaF), находится в интервале 0.02–0.2 моль кг^{–1} H₂O. Согласно полученным данным, концентрация сурьмы в L₁ и L₂ фазах в области флюидной несмесируемости в системе NaF–H₂O при $t = 800^\circ\text{C}$, $P = 200$ МПа и $f\text{O}_2 = 50.1$ Па, заданной Cu₂O–CuO буфером, составляет 0.4 и 2.1 мас. % Sb, соответственно. Впервые в ходе проведения настоящих опытов установлено образование скелетных форм флюорита и интерметаллического соединения Pt₃Sb гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ): $a = b = 4.56(4)$, $c = 4.229(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Пентаплатинат сурьмы образуется на поверхности Pt ампул при 800°C, $P = 200$ МПа и $f\text{O}_2 \leq 10^{-3.47}$ Па (Cu–Cu₂O буфер) в опытах по инконгруэнтному растворению ромеита, что вызывает резкое уменьшение (более чем в 1000 раз) концентрации сурьмы в растворе.

Ключевые слова: эксперимент, ромеит, флюорит, скелетные формы флюорита, Pt₃Sb, растворимость в области флюидной несмесируемости в системе H₂O–NaF, частицы Sb⁵⁺

DOI: 10.31857/S0016752524040064, EDN: KLJEVI

ВВЕДЕНИЕ

Ромеит (*Rom*) – редкий минерал пироксеновой группы, встречающийся в гидротермальных Sb-содержащих жилах (Brugger et al., 1997). Состав природного ромеита (Ca, Na, Fe, Mn)₂Sb₂⁵⁺O₆(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, фторкальций-ромеиты (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 магматогенногидротермальных) условиях не проводились. Поэтому исследование растворимости *Rom* в области флюидной несмесируемости

системы NaF–H₂O при 800°C, 200 МПа представляется важной задачей. Эти экспериментальные исследования необходимы для определения состава и валентного состояния преобладающих комплексных частиц сурьмы в магматогенных F-содержащих гидротермальных растворах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты проводили на гидротермальной установке высокого давления при 800°C, $P = 200$ МПа и Cu₂O–CuO кислородном буфере ($f\text{O}_2 = 50.1$ Па (Robie et al., 1978)). Длительность эксперимента составляла 24 часа. При увеличении продолжительности опытов свыше 2 суток в Cu₂O–CuO буфере происходило образование металлической меди, что указывало на изменение $f\text{O}_2$. В каждую Pt ампулу загружали 15 мг ромеита (*Rom*) + 2 мг флюорита (*Flu*) + + 150 мг H₂O + NaF (от 0 до 25 мас. %). Кислородный буфер готовился из смеси реактивов CuO (тенорит) и Cu₂O (куприт) в соотношении 2 : 1. Смесь CuO и Cu₂O в количестве 50 мг помещалась в

контейнер, представляющий собой 2 см кусок трубки от бронированной термопары $\varnothing = 5$ мм, зажатой под 120° (эмблема «Мерседес») или закрытой с двух сторон, из титанового сплава ВТ-8. Контейнер, используемый в опытах, как правило, был состарен в нескольких опытах по синтезу. В двух опытах были использованы новые контейнеры из неизвестного металлического материала, которые в ходе опыта сильно корродировали.

Исходный *Rom* (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 *mNaF* при 800°C , 200 МПа, в течение 1 суток. Соотношение навеска : раствор = 3 : 1. В продуктах опытов, согласно рентгенофазовому анализу (XRD) и исследованию на электронном сканирующем микроскопе (SEM), посторонние фазы не обнаружены.

Флюорит для опытов готовили из реактива CaF_2 особой чистоты путем перекристаллизации в 0.1 *mHF* при 500°C , 100 МПа в течение 2 недель, последующей сушке при 100°C и отжиге на воздухе при 500°C .

Растворы после опытов вымывали примерно 30-кратным объемом воды (~5 мл) в мерные полипропиленовые пробирки, осаждали твердые фазы центрифугированием (6000 об/мин) в течение 2–3 минут и затем в аликвоте раствора (объемом 4 мл) методами индуктивно связанной плазмы (ICP–AES, ICP–MS) определяли содержания Na, Ca и Sb. Твердые фазы исследовались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega TS5130MM и методом порошковой рентгеновской

дифракции на цифровом рентгеновском дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Твердые продукты опытов

Кислородные буферы. XRD анализ буферных смесей после опытов при 800°C , 200 МПа показал, что в смесях сохранились обе оксидные фазы CuO и Cu_2O . В двух опытах, проведенных в 4.03 и 10 мас. % *NaF* растворах, в кислородных буферах, наряду с указанными оксидами меди, наблюдалось образование красных кристаллов металлической меди. Контейнеры были сильно корродированы и непригодны для повторного использования. Эти два эксперимента были переделаны в состаренных контейнерах из трубки от бронированной термопары.

Исследуемая навеска ромеита с флюоритом. В твердых продуктах опытов, проведенных в растворах от 0 до 25 мас. % *NaF* при $f\text{O}_2$, заданной буфером $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$, согласно XRD и SEM исследованиям, отмечено присутствие двух фаз: ромеита и флюорита. Других фаз не обнаружено. Дифрактограммы продуктов опытов в сравнении с исходными фазами представлены на рис. 1. Используя интенсивности линий $\langle 111 \rangle$ *Flu* и $\langle 311 \rangle$ *Rom*, рассчитано влияние концентрации *NaF* на долевой вклад *Flu* (в %) в продуктах опытов (рис. 2).

В исходной смеси, как и в опыте, проведенном в воде, отношение $\text{Flu}/(\text{Flu} + \text{Rom})$ составляло примерно 13%, тогда как в опыте с 25 мас. % *NaF* это отношение увеличилось до 37%.

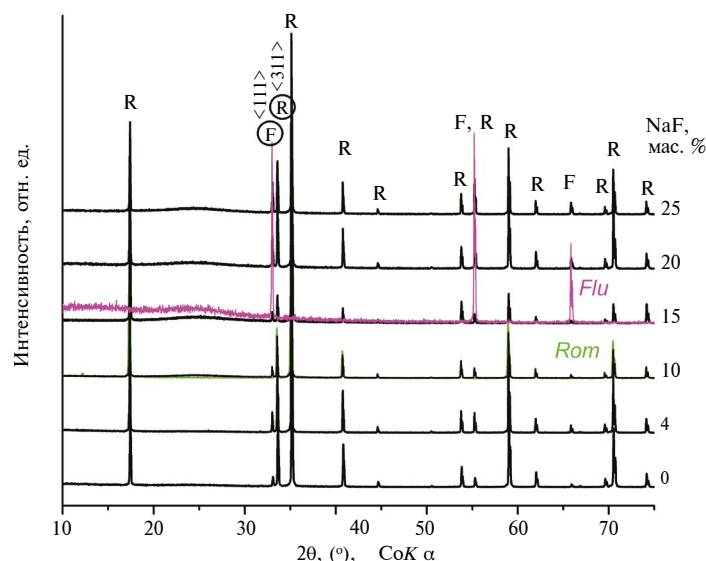


Рис. 1. XRD твердых фаз после опытов по растворимости *Rom* в растворах *NaF* от 0 до 25 мас. % при 800°C , 200 МПа и $f\text{O}_2$, заданной $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ буфером. Условные обозначения: R — *Rom*, F — *Flu*.

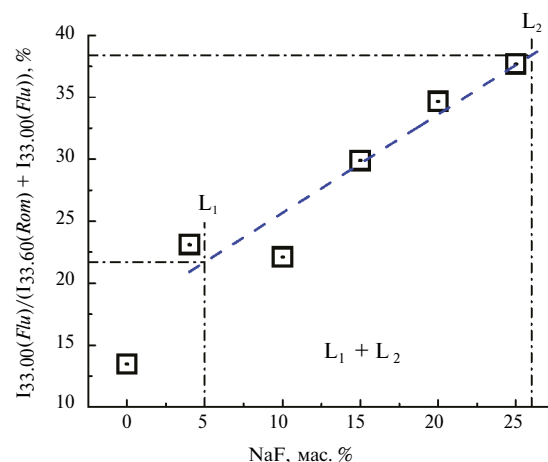


Рис. 2. Влияние концентрации *NaF* на относительную интенсивность линий $\langle 111 \rangle$ *Flu* и $\langle 311 \rangle$ *Rom* в продуктах опытов по растворимости смеси 15 мг *Rom* + 2 мг *Flu* при 800°C , 200 МПа и $f\text{O}_2$, заданной $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ буфером.

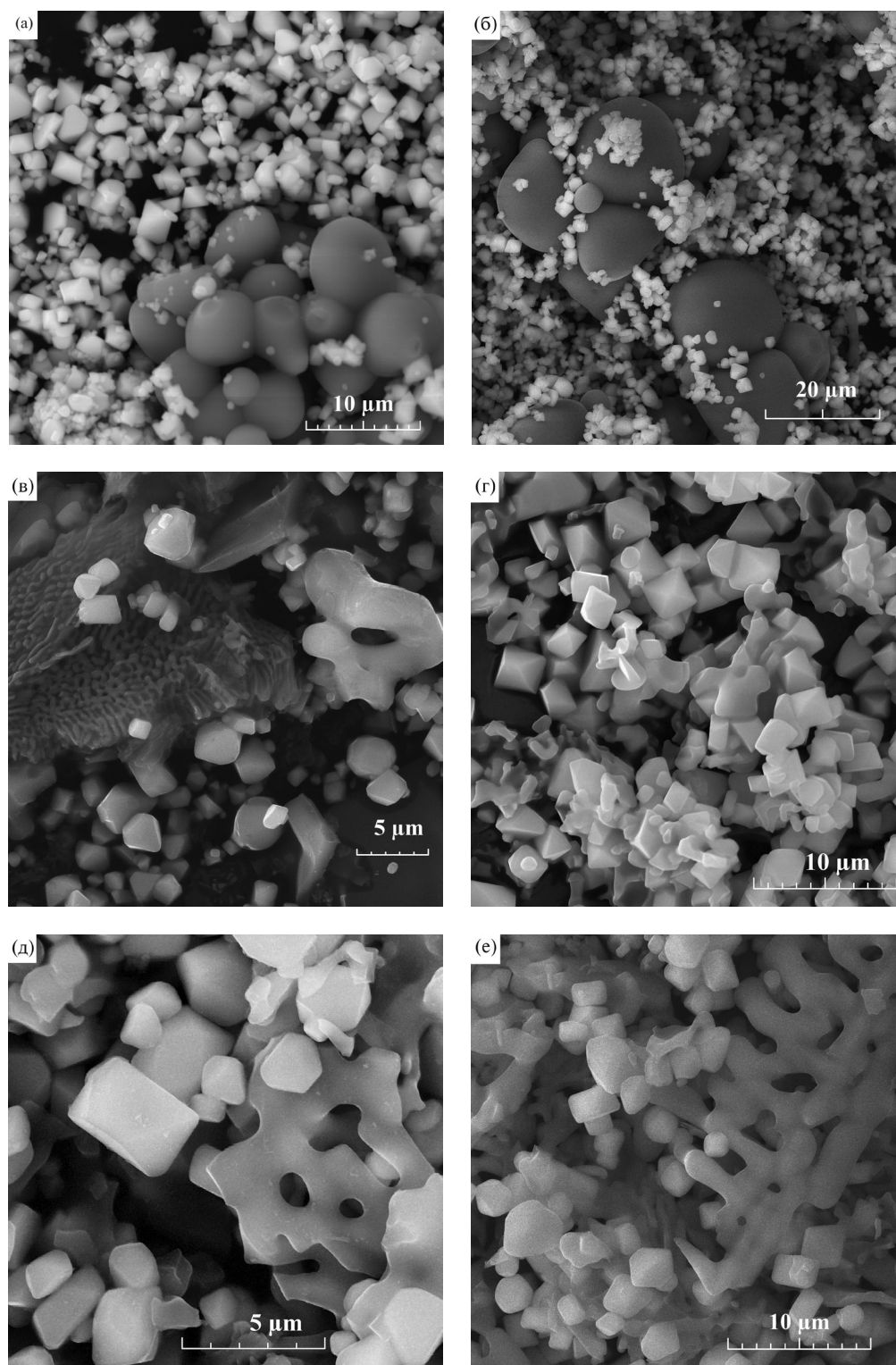


Рис. 3. SEM-изображения твердых фаз после опытов при 800°C, 200 МПа, в растворах NaF 0 (а), 4.03 (б), 10 (в), 15 (г), 20 (д), 25 мас. % (е) и fO_2 , заданной Cu_2O-CuO буфером.

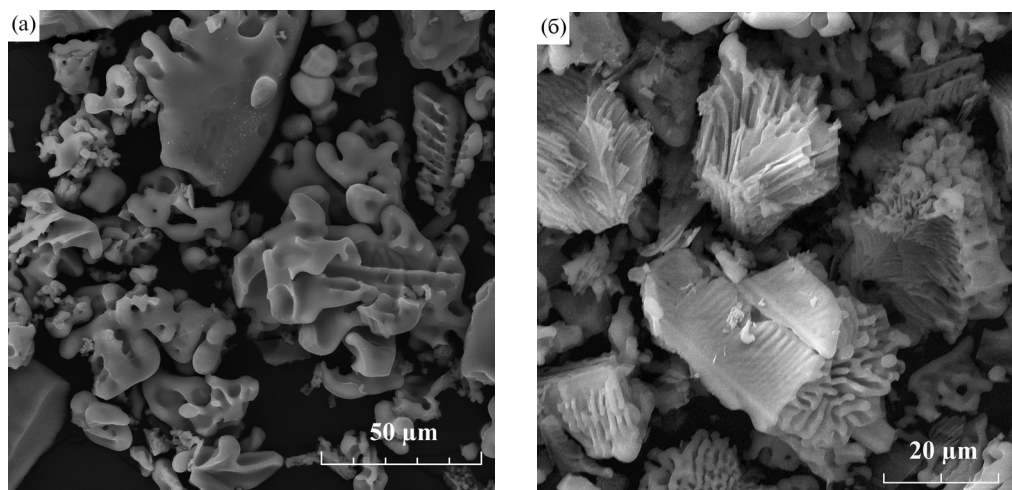


Рис. 4. SEM-изображения твердых фаз после опытов при 800°C, 200 МПа, в растворах NaF 4.03 (а) и 10 мас. % (б) и fO_2 , заданной Cu–Cu₂O буфером.

Изображения, полученные на электронном сканирующем микроскопе, представлены на рис. 3. В продуктах опытов, проведенных в воде (рис. 3а) и в растворе 4.03 мас. % NaF (рис. 3б), существенных изменений в кристаллических фазах не наблюдается. Ромелит, как и в исходной навеске, представлен мелкими (<5 мкм) октаэдрическими кристаллами (светлые на фото), а флюорит – округлыми зернами (темные на фото). В растворах, содержащих 10–25 мас. % NaF, происходит заметное уменьшение содержания *Rom* и наблюдается образование различных скелетных форм флюорита (рис. 3в, г, д, е). Согласно анализам, выполненным на сканирующем электронном микроскопе, скелетные формы флюорита состоят из кальция и фтора в соотношении, близком к составу CaF₂. Сурьма присутствовала только в кристаллах *Rom*, а других Sb-содержащих фаз не обнаружено.

На рис. 4 представлены SEM-изображения продуктов опытов в растворах 4 (рис. 4а) и 10 мас. % NaF (рис. 4б) при $fO_2 < 50$ Па. Так как в навеске кислородного буфера наблюдалось образование металлической меди, то можно предположить, что fO_2 задавалась буфером Cu–Cu₂O. Исследование твердых фаз после опытов SEM- (рис. 4) и XRD-методами (рис. 5) показало, что в продуктах опытов полностью отсутствовал *Rom*, а *Flu* был представлен скелетными формами. На рентгенограммах (рис. 5) наряду с четкими линиями, соответствующими *Flu*, наблюдается гало в области $2\theta = 25^\circ \pm 5^\circ$, что может быть в случае плохо раскристаллизованного CaF₂ ввиду короткой длительности опытов (24 часа).

Материал Pt ампул. Платиновые ампулы использовались в 2–3 опытах, причем в каждом последующем опыте концентрацию NaF увеличивали, чтобы

исключить «заражение» раствора остатками соли, оставшейся внутри ампул. Отожженные и мягкие до опытов ампулы в процессе опыта становились более жесткими и в некоторых неудавшихся экспериментах даже ломались по месту сгиба. Особый интерес представляли ампулы, в которых произошло восстановление оксидов меди до металлической меди, что указывало на то, что окислительно-восстановительный потенциал (или фугитивность кислорода) в реакторе задавался буфером Cu–Cu₂O. Результаты SEM-анализов показали, что на внутренней

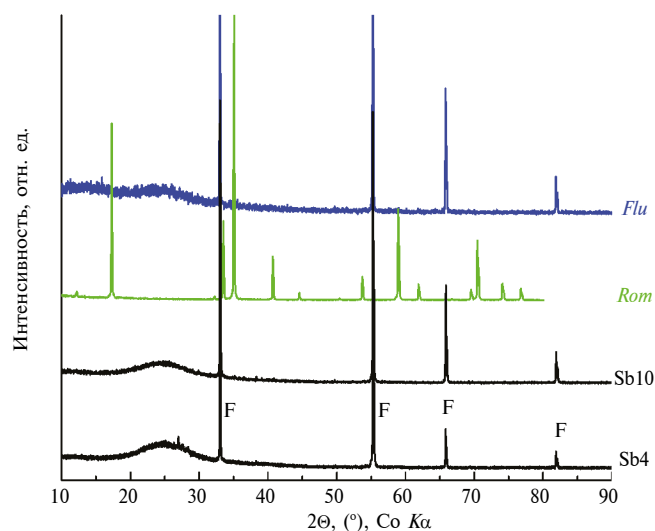


Рис. 5. XRD твердых фаз после опытов по растворимости *Rom* в растворах NaF 4.03 и 10 мас. % при 800°C, 200 МПа и fO_2 , заданной Cu–Cu₂O буфером. Условные обозначения: Sb4 – эксперимент в 4.03 мас. % NaF; Sb10 – в 10 мас. % NaF; F – *Flu*.

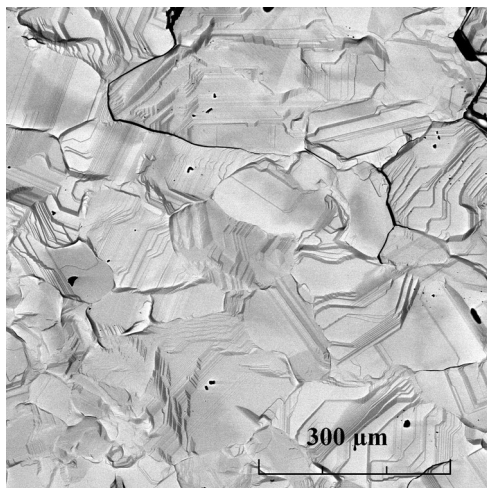


Рис. 6. Поверхность Pt ампулы после опыта при 800°C, 200 МПа, в растворе 4.03 мас. % и fO_2 , заданной $Cu-Cu_2O$ буфером.

поверхности Pt ампул произошло образование интерметаллида платины с сурьмой состава Pt_5Sb (рис. 6). Согласно результатам 18 анализов, выполненных на электронном сканирующем микроскопе, средний состав антимонита платины соответствовал 89.00 ± 0.56 мас. % Pt и 11.00 ± 0.56 мас. % Sb. Других новообразованных фаз платины с сурьмой не обнаружено. Структура Pt_5Sb , согласно рентгеноструктурным исследованиям, предположительно соответствует гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ) $a = b = 4.56(4)$, $c = 4.229(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Согласно опубликованным данным, соединению Pt_5Sb приписывается кубическая структура пространственной группы $Fm\bar{3}m$ с ПЭЯ $a = 7.984$ Å (Durussel, Feschotte, 1991), тетрагональная с ПЭЯ $a = 3.948(1)$,

$c = 16.85(1)$ Å (Kim, Chao, 1990; Kim, 1993). В работе (Itkin, Alcock, 1996) эти данные использованы для уточнения фазовой диаграммы в системе Pt–Sb. Согласно новым построениям, фаза Pt_5Sb имеет узкую область устойчивости как по составу, так и по температуре. При $t > 748^\circ C$ Pt_5Sb фаза инконгруэнтно плавится, образуя Pt с низким содержанием Sb и расплав сурьмы в платине, содержащий менее 27.5 ат. % Sb. В работе (Liu et al., 2013), на основе термодинамических расчетов, температура распада кубической фазы Pt_5Sb принимается равной $866^\circ C$.

Водорастворимые продукты опытов

После опытов бесцветный раствор, извлеченный из Pt ампул, помещали в полипропиленовые градуированные пробирки. Остатки раствора и твердой навески тщательно вымывали из ампул водой до суммарного объема 5 мл и затем пробирку центрифугировали. Из пробирки извлекали 4 мл раствора для ИСП анализа. Результаты анализа растворов после опытов представлены в табл. 1. Анализ на содержание Sb в разбавленных растворах, выполненный в ИПТМ РАН (г. Черноголовка) и на геологическом факультете МГУ (г. Москва), показал близкие результаты.

В экспериментах, проведенных в растворах NaF в диапазоне концентраций от 4 до 25 мас. % и fO_2 , заданной куприт-теноритовым буфером, отмечается рост содержания Sb в растворе от концентрации Na F. Растворимость Rom значительна и превышает 10^{-2} моль kg^{-1} H_2O .

В двух экспериментах, проведенных в более восстановительных условиях (устойчивости металлической меди), концентрация Sb была ниже 10^{-4} моль kg^{-1} . Следует отметить, что в твердых

Таблица 1. Результаты химического анализа растворов после опытов по растворимости ромеита $CaNaSb_2O_6F$ при $800^\circ C$, 200 МПа, в растворах NaF от 0 до 25 мас. % и fO_2 заданной медно-оксидными буферами. Длительность опытов 24 часа

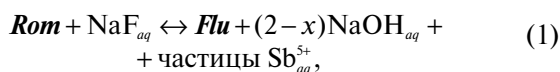
№ опыта	O_2 буфер	Исходный $mNaF$	Измеренный после опыта (ICP-AES, ICP-MS)			
			$lg\ mNa$ (1)	$lg\ mCa$ (1)	$lg\ mSb$ (1)	$lg\ mSb$ (2)
Sb0	Cu_2O-CuO	0	–1.41	–	–2.21	–0.88
Sb4	$Cu-Cu_2O?$	1.00	0.07	–2.84	–4.85	–
Sb4-1	Cu_2O-CuO	1.00	–0.10	–	–1.66	–1.61
Sb10	Cu_2O-CuO	2.69	0.35	–2.70	–1.24	–1.22
Sb10-1	$Cu-Cu_2O?$	2.69	0.42	–2.18	–4.28	–
Sb15	Cu_2O-CuO	4.24	0.45	–2.75	–0.8	–
Sb20	Cu_2O-CuO	6.03	0.61	–2.67	–0.79	–0.89
Sb25	Cu_2O-CuO	8.05	0.75	–3.04	–0.67	–0.61

Примечания. (1) — Лаб. ИПТМ РАН; (2) — геол. фак. МГУ.

продуктах опытов ромеит и другие Sb-содержащие оксидные фазы (рис. 4, 5) не обнаружены. Это указывает на то, что вся сурьма, содержащаяся в ромеите, была поглощена платиновой ампулой с образованием интерметаллического соединения Pt_5Sb .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования инконгруэнтной растворимости ромеита с образованием флюорита проводились главным образом в области флюидной несмеси-мости системы $NaF-H_2O$ при $800^\circ C$, 200 МПа (Редькин и др., 2016). В общем виде *Rom* растворялся в растворе согласно реакции



где индекс *aq* означает водный, x – количество молей, ушедшее на образование Na-содержащей частицы Sb^{5+} . Сурьма в ромеите (Sb-содержащий пироклор) представлена ионами Sb^{5+} в октаэдрической координации. В растворе в режиме опыта сурьма также должна быть представлена частицами Sb^{5+} , т.к. в случае частиц Sb^{3+} уменьшение fO_2 со значения 50 Па (Cu_2O-CuO) до $10^{-3.47}$ Па ($Cu-Cu_2O$) должно вызвать рост концентрации Sb^{3+} в растворе более чем на 5 порядков.

Данные, представленные в табл. 1, характеризуют кажущиеся концентрации Ca, Na и Sb, т.е. те значения, которые получены в результате смешения флюидных фаз L_1 (малой плотности) и L_2 (высокой плотности). Если предположить, что составы L_1 и L_2 остаются постоянными, то кажущаяся концентрация сурьмы определяется правилом рычага:

$$C_{Sb}^{total} (\text{мас. \%}) = X_{NaF}^{L_1} \times C_{Sb}^{L_1} + X_{NaF}^{L_2} \times C_{Sb}^{L_2}, \quad (2)$$

где C – массовая концентрация сурьмы суммарная (total), в L_1 - и L_2 -фазах флюида; X – массовая доля NaF соответственно в L_1 - и L_2 -фазах флюида: $X_{NaF}^{L_1} + X_{NaF}^{L_2} = 1$. Заменив весовые доли NaF фаз L_1 и L_2 на концентрации и проведя некоторые преобразования, получим линейную зависимость кажущейся концентрации сурьмы от суммарной концентрации NaF:

$$C_{Sb}^{total} (\text{мас. \%}) = A \times C_{NaF}^{total} \times (C_{Sb}^{L_1} - C_{Sb}^{L_2}) + B \times (C_{Sb}^{L_1} - C_{Sb}^{L_2}) + C_{Sb}^{L_2}, \quad (3)$$

где $C_{NaF}^{total} = C_{NaF}^{L_1} + C_{NaF}^{L_2}$, $A = 1 / (C_{NaF}^{L_2} - C_{NaF}^{L_1})$,

$$B = C_{NaF}^{L_2} / (C_{NaF}^{L_2} - C_{NaF}^{L_1}).$$

В уравнении 3 переменными параметрам являются C_{NaF}^{total} и C_{Sb}^{total} , все остальные величины за-

висят только от T и P в выбранной водно-солевой системе. Используя математический аппарат, были рассчитаны параметры линейного уравнения зависимости C_{Sb}^{total} от C_{NaF}^{total} и при значениях $C_{NaF}^{L_1} = 5$ мас. % и $C_{NaF}^{L_2} = 26$ мас. % (Редькин и др., 2016) определены концентрации сурьмы в L_1 - и L_2 -фазах: $C_{Sb}^{L_1} = 0.4$ мас. % и $C_{Sb}^{L_2} = 2.1$ мас. % (рис. 7).

Принимая во внимание, что растворимость ромеита в изученных растворах значительна, можно предположить, что растворенная сурьма могла оказать влияние на границы флюидной несмеси-мости в системе $NaF-H_2O$. Так как концентрация сурьмы в растворе, содержащем 4 мас. % NaF, соответствует линейной аппроксимации C_{Sb}^{total} от C_{NaF}^{total} , можно сделать вывод, что растворенная сурьма привела к расширению границ флюидной несмеси-мости, а это, в свою очередь, привело к уменьшению $C_{Sb}^{L_1}$ и увеличению $C_{Sb}^{L_2}$.

Заметим, что, в отличие от микролита (Редькин и др., 2016) и пироклора (Редькин и др., 2022), у которых концентрации Ta и Nb уменьшались в области флюидной несмеси-мости, растворимость ромеита (концентрация Sb), наоборот, увеличивалась с ростом суммарной концентрации NaF. Такое поведение указанных элементов связано с составом преобладающих комплексов. Во фторидных растворах Ta^{5+} и Nb^{5+} преобладают гидроксофторидные комплексы (Timofeev et al., 2015; Redkin et al., 2015, 2016, 2018; Akinfiev et al., 2020; Редькин и др., 2022), концентрация которых растет с ростом концентрации NaF в гомогенной области раствора. В области флюидной несмеси-мости, когда флюидная фаза L_1 обогащается HF из-за гидролиза NaF, а L_2 -фаза – NaOH,

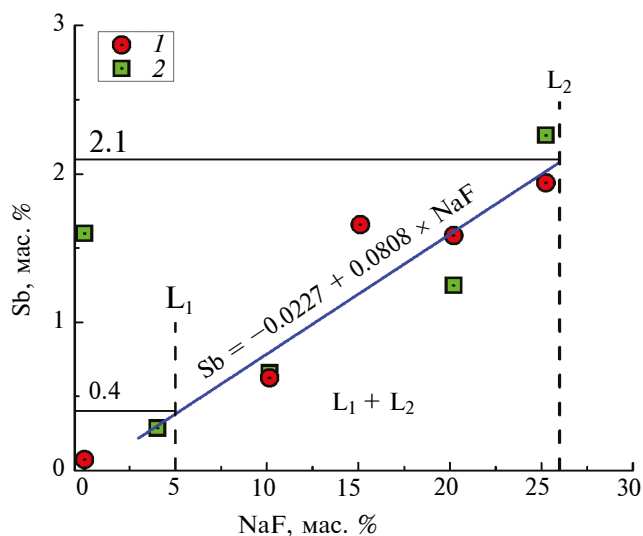
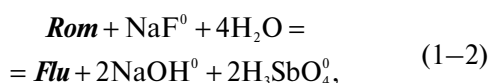
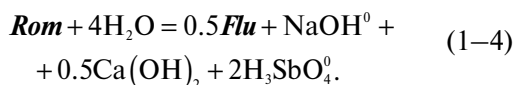


Рис. 7. Зависимость C_{Sb}^{total} от C_{NaF}^{total} в опытах по инконгруэнтной растворимости *Rom* при $800^\circ C$, 200 МПа. По результатам ICP-MS анализа в лабораториях (1) – ИПТМ РАН; (2) – геол. фак. МГУ.

происходит перераспределение частиц Ta и Nb в малоплотную, богатую HF фазу L_1 (Redkin et al., 2015, 2018). Так как микролит и пироклор имеют низкую растворимость в растворах NaF, то количество новообразованного NaOH по реакции, подобной реакции 1, ничтожно мало. При растворении ромеита образуется значительное количество NaOH во флюидной фазе L_1 , в которой должны преобладать нейтральные комплексы Sb^{5+} , производные от SbO_2^+ или $H_3SbO_4^0$ (Filella, May, 2003; Herath et al., 2017). При 800°C, 200 МПа такой частицей могла быть SbO_2F^0 . В L_2 -флюидной фазе, напротив, главный вклад вносят частицы $NaSb(OH)_6^0$, производные от $Sb(OH)_6^-$ или от $H_2SbO_4^-$, имеющие октаэдрическую координацию (Baes, Mesmer, 1976). Принимая во внимание, что нейтральные гидроксокомплексы $H_3SbO_4^0$ или $Sb(OH)_5^0$ устойчивы в кислых растворах, их доля в суммарном содержании Sb^{5+} может быть незначительной. Таким образом, реакции растворения *Rom* в L_1 (реакции 1–1, 1–2) и L_2 (1–3) флюидных фазах можно представить в виде:



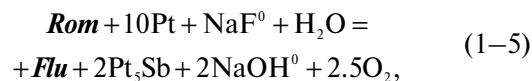
В чистой воде, несмотря на высокую концентрацию сурьмы в растворе после опыта (табл. 1), количество новообразованного флюорита при растворении *Rom* значительно меньше (рис. 2), чем в растворах NaF. В этом случае растворение *Rom* в воде могло протекать согласно реакции:



Согласно рис. 7 и реакциям 1–1, 1–2 и 1–3, в L_1 фазе растворилось 0.4 мас. % сурьмы в виде *Rom*, что составляет 7.2 мас. % от исходных 15 мг *Rom* и образовалось 2.2 мас. % в дополнение к 2 мг *Flu*. В L_2 -фазе растворилось 2.1 мас. % сурьмы, т.е. 48.8 мас. % *Rom*, в результате чего массовая доля *Flu* выросла на 63 мас. %. Используя данные по растворимости, несложно рассчитать зависимость мольного содержания *Flu* в смеси *Rom* + *Flu* от концентрации Na F. Согласно этим расчетам, отношение $100 \times Flu / (Rom + Flu)$ в исходной навеске составляет 11.7%, в 5 мас. % NaF (L_1) – 23.1% и в 26 мас. % NaF (L_2) – 41%. Эти оценки удовлетворительно согласуются с результатами XRD исследований (рис. 2).

Особый случай представляют опыты при fO_2 , в которых произошло восстановление медно-ок-

сидного буфера до металлической меди. В этих двух экспериментах *Rom* полностью разлагается, образуя интерметаллическое соединение Pt_5Sb



которое, по-видимому, имеет более низкую растворимость, чем *Rom*, и контролируется частицами Sb^{3+} .

ВЫВОДЫ

Экспериментально изучена растворимость ромеита $(CaNa)Sb_2O_6F$ в системе NaF– H_2O P–Q типа в широкой области концентраций фторида натрия (от 0 до 25 мас. % NaF) при 800°C, 200 МПа. Показано, что Sb-содержащий пироклор (*Rom*) при 800°C, 200 МПа устойчив только в окислительной обстановке (Cu_2O –CuO буфер, $fO_2 = 50.1$ Па). Во фторидных растворах ромеит, равновесный с флюоритом, имеет значительную растворимость (*mSb*), которая в области флюидной несмесимости растет с ростом суммарной концентрации фторида натрия и в интервале концентраций NaF от 1 (4 мас. % NaF) до 8 моль $кг^{-1}$ H_2O (25 мас. % NaF) находится в интервале 2×10^{-2} – 2×10^{-1} моль $кг^{-1}$ H_2O . Впервые методом растворимости оценены концентрации сурьмы в L_1 - и L_2 -фазах в области флюидной несмесимости в системе NaF– H_2O при 800°C, $P = 200$ МПа и fO_2 заданной Cu_2O –CuO буфером. Установлено, что при растворении ромеита образуются скелетные формы флюорита.

Можно предположить, что главный вклад в растворимость ромеита в L_1 -флюидной фазе вносят частицы SbO_2F^0 и $Sb(OH)_5^0$, а в L_2 -фазе, содержащей 26 мас. % NaF, преобладающей частицей является $NaSb(OH)_6^0$.

Впервые в восстановительных условиях установлено образование интерметаллического соединения Pt_5Sb гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ): $a = b = 4.56(4)$, $c = 4.229(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Это соединение образуется на поверхности Pt ампул при 800°C, $P = 200$ МПа и $fO_2 \leq 10^{-3.47}$ Па (Cu – Cu_2O буфер), что приводит к значительному уменьшению (в 1000 раз) концентрации сурьмы в растворе.

Авторы благодарны м.н.с. Дрожжиной Н.А. (ИЭМ РАН) за рентгеновские анализы твердых продуктов опытов, к.х.н. Карандашеву В.К. (ИПТМ РАН) и д.г.-м.н. Бычкову А.Ю. (МГУ) за ИСР-анализы растворов после опытов. Мы признаем отзывы рецензентов за дискуссию и полезные рекомендации, а также научному редактору статьи д.г.-м.н., Луканину О.А. и редакторам журнала за внимание к нашей публикации.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ 20-05-00307а и ФНИ государственных Академий наук FMUF-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ерёмин О. В., Юргенсон Г. А., Солодухина М. А., Эпова Е. С. (2018) Гипергенные минералы сурьмы и висмута: методы оценки их стандартных потенциалов Гиббса. В сб.: Минералогитехногенеза-2018. РАН, Уральское отделение. С. 103–131.
- Кужугет Р. В. (2014) Золото-теллуридное оруденение Алдан-Маадырского рудного узла (Западная Тува): минералогическо-геохимические особенности руд и условий их образования. Дис. канд. г.-мин. наук, Кызыл. 152 с.
- Редькин А. Ф., Котова Н. П., Шаповалов Ю. Б. (2016) Жидкостная несмесимость в системе $\text{NaF-H}_2\text{O}$ и растворимость микролита при 800°C. *ДАН*. **469**(2), 210–214.
- Редькин А. Ф., Котова Н. П., Шаповалов Ю. Б. (2022) Растворимость пироклора при 800°C и $P = 170\text{--}230$ МПа. *ДАН*. **507**(1), 42–45. <https://doi.org/10.31857/S2686739722601405>
- Akinfiev N. N., Korzhinskaya V. S., Kotova N. P., Redkin A. F., and Zotov A. V. (2020) Niobium and Tantalum in Hydrothermal Fluids: Thermodynamic description of Hydroxide and Hydroxofluoride Complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **280**(), 102–115. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.04.009>
- Amador J., Gutierrez-Puebla E., Monge M. A., Rasines I., Ruiz-Valero C. (1988) Diarsimony tetraoxides revisited. *Inorg. Chem.* **27**(), 1367–1370. <https://doi.org/10.1021/ic00281a011>
- Atencio D., Ciriotti M. E., and Andrade M. B. (2013) Fluorocalciomroméite, $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Sb}_2^{5+}(\text{O}, \text{OH})_6\text{F}$, a new roméite-group mineral from Starlera mine, Ferrera, Grischun, Switzerland: description and crystal structure. *Mineral. Mag.* **77**(4), 467–473. <https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.4.06>
- Bahfenne S., Frost R. L. (2010) Raman spectroscopic study of the antimony mineral roméite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **75**(2), 637–639. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.11.031>
- Baes C. F. Jr., Mesmer R. E. (1976) The Hydrolysis of Cations. John Wiley–Interscience: New York, NY, P. 370–375. 489 P. ISBN: 0471039853, 9780471039853
- Brugger J., Gieré R., Graeser S., and Melsser N. (1997) The crystal chemistry of roméite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127**(1–2), 136–146. <https://doi.org/10.1007/s004100050271>
- Cody C. A., DiCarlo L., and Darlington R. K. (1979) Vibrational and thermal study of 1007 antimony oxides. *Inorg. Chem.* **18**(6), 1572–1576. <https://doi.org/10.1021/ic50196a036>
- Diemar G. A., Filella M., Leverett P., and Williams P. A. (2009) Dispersion of antimony from oxidizing ore deposits. *Pure Appl. Chem.* **81**(9), 1547–1553. <https://doi.org/10.1351/pac-con-08-10-21>
- Durussel P., Feschotte P. (1991) Les systèmes binaires Pd–Sb et Pt–Sb. *J. Alloys Compd.* **176**(1), 173–181. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(91\)90023-O](https://doi.org/10.1016/0925-8388(91)90023-O)
- Filella M., May P. M. (2003) Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(III) and antimony(V) in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**(21), 4013–4031. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00095-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00095-4)
- Gayer K. H., Garrett A. B. (1952) The equilibria of antimonous oxide (rhombic) in dilute solutions of hydrochloric acid and sodium hydroxide at 25°C. *J. Am. Chem. Soc.* **74**(9), 2353–2354. <https://doi.org/10.1021/ja01129a051>
- Hashimoto H., Nishimura T., and Umetsu Y. (2003) Hydrolysis of antimony(III)-hydrochloric acid solution at 25°C. *Mater. Trans.* **44**(8), 1624–1629. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.1624>
- Herath I., Vithanage M., and Bundschuh J. (2017) Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. *Environ. Pollut.* **223**(), 545–559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057>
- Kim W.-S., Chao G. Y. (1990) Phase relations in the system Pt–Sb–Te. *Can. Mineral.* **28**(), 675–685.
- Kim W.-S. (1993) Phases and phase equilibria of the Pt–Sb system. *Korean J. Cryst.* **4**(1), 18–24.
- Liu J., Zhang Y., and Guo C. (2013) Thermodynamic assessment of the Pt–Sb system. *Int. J. Nonferrous Metallurgy*. **2**(), 95–99. <https://doi.org/10.4236/ijnm.2013.23013>
- Redkin A. F., Kotova N. P., and Shapovalov Y. B. (2015) Liquid immiscibility in the system $\text{NaF-H}_2\text{O}$ at 800°C and 200–230 Pa and its effect on the microelite solubility. *J. Solution Chem.* **44**(10), 2008–2026. <https://doi.org/10.1007/s10953-015-0394-1>
- Redkin A. F., Kotova N. P., Shapovalov Yu. B., and Velichkin V. I. (2018) Experimental study and thermodynamic modeling of niobium, tantalum, and uranium behaviour in supercritical fluoride hydrothermal solutions. In: *Solution Chemistry Advances in Research and Applications*: (Ed.: Yongliang Xiong). Published by Nova Science Publishers, Inc. New York. P. 1–46. ISBN: 978-1-53613-101-7
- Redkin A. F., Kotova N. P., and Shapovalov Yu. B. (2016) Liquid immiscibility in the system $\text{NaF-H}_2\text{O}$ and microelite solubility at 800°C. *Dokl. Earth Sci.* **469**(1), 722–727. <https://doi.org/10.1134/S1028334X16070151>
- Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. US Geol Surv Bull 1452, 456 p.
- Timofeev A., Migdisov A. A., and Williams-Jones A. E. (2015) An experimental study of the solubility and speciation of niobium in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **158**(), 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.015>
- Tourky A. R., Mousa, A. A. (1948) Studies of some metal electrodes. Part V. The amphoteric properties of antimony tri- and pent-oxide. *J. Chem. Soc.* 759–763. <https://doi.org/10.1039/JR9480000759>
- Itkin V. P., Alcock C. B. (1996) The Pt–Sb (platinum–antimony) system. *J. Phase Equilib.* **17**(), 356–361. <https://doi.org/10.1007/BF02665564>
- Zotov A. V., Shikina N. D., and Akinfiev N. N. (2003) Thermodynamic properties of the Sb(III) hydroxide complex $\text{Sb}(\text{OH})_3(\text{aq})$ at hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**(10), 1821–1836. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)01281-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)01281-4)

STUDY OF ROMÉITE SOLUBILITY IN THE FLUID IMMISCIBILITY REGION OF THE NaF–H₂O SYSTEM AT 800°C, 200 MPa

A. F. Red'kin^{a,*}, N. P. Kotova^a, Yu. B. Shapovalov^a, A. N. Nekrasov^a

^a*Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS (IEM RAS),
Acad. Osipyan st., 4, Chernogolovka, Moscow district, 142432 Russia*

**e-mail: redkin@iem.ac.ru*

Received: September 5, 2023

Revised: October 30, 2023

Accepted: November 7, 2023

New data on roméite (CaNa)Sb₂O₆F solubility in the NaF–H₂O system of P–Q type in a wide range of sodium fluoride concentrations (from 0 to 25 wt. % NaF) have been obtained. The concentration of antimony, in equilibrium with roméite and fluorite, in the range of NaF concentrations from 1 to 8 mol kg^{−1} H₂O (25 wt. % NaF), is in the interval of 0.02–0.2 mol kg^{−1} H₂O. According to the data obtained, the concentration of antimony in the L₁ and L₂ phases in the fluid immiscibility region of the NaF–H₂O system at 800°C, 200 MPa and $f(\text{O}_2) = 50$ Pa, specified by the Cu₂O–CuO buffer, is 0.4 and 2.1 wt. % Sb, respectively. For the first time, during these experiments, the formation of fluorite skeletal forms and an intermetallic compound Pt₅Sb of a hexagonal crystal system with lattice parameters (LP): $a = b = 4.56(4)$, $c = 4.229(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ was established. Pentaplatinum antimonide is formed on the surface of Pt ampoules at 800°C, $P = 200$ MPa and $f(\text{O}_2) \leq 10^{-3.47}$ Pa (Cu–Cu₂O buffer) in experiments on the incongruent dissolution of roméite, which causes a sharp decrease (more than 1000 times) the concentration of antimony in solution.

Keywords: experiment, roméite, fluorite, skeletal forms of fluorite, Pt₅Sb, solubility in the region of fluid immiscibility in the H₂O–NaF system, Sb⁵⁺ particles