

СОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЗЭ МЕЖДУ ФЛЮОРИТОМ И РУДООБРАЗУЮЩИМ ФЛЮИДОМ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Колонин Г.Р., Широносова Г.П. (ИГМ СО РАН)

kolon@uiggm.nsc.ru; Факс: (383) 333-27-92; Тел.: (383) 333-30-26

Ключевые слова: флюорит, высокотемпературный флюид, редкоземельные элементы, аномальная растворимость Eu, симметрия Eu экстремумов, коэффициенты распределения РЗЭ

Флюорит как широко распространенный минерал используется последние 20-30 лет для выявления как химических особенностей и свойств рудообразующих флюидов, так и фракционирования РЗЭ в процессах постмагматического рудообразования. В частности, работы [1-3] посвящены рассмотрению особенностей РЗЭ-составляющей флюоритов на Ве-месторождениях фенакит-берtrandитового типа. В ряде статей фактические данные по распределению РЗЭ во флюоритах редкометалльных месторождений рассматриваются с точки зрения возможных физико-химических сценариев его кристаллизации в ходе процесса рудообразования [4,5].

Целью нашего сообщения является рассмотрение сущности процесса кристаллизации РЗЭ-флюорита из гидротермальных хлоридно-фторидных растворов с особым интересом к сопоставлению модельных картин распределения РЗЭ во флюорите и в остаточном флюиде; причем отдельное внимание уделено поведению Eu. Метод термодинамического моделирования поведения РЗЭ в рудообразующих флюидах сложного состава в широком интервале Т-Р-Х-параметров описан авторами в работах [6,7]. Он основан на использовании программного комплекса NCh [8] и известной базы термодинамических данных "SUPCRT98", а также дополнительной информации, представленной в работе [9]. Принципиально новым методическим моментом является использование для термодинамического описания РЗЭ-содержащего флюорита модели идеального твердого раствора $(РЗЭ)F_3 - CaF_2$, которая является составной частью указанного программного комплекса.

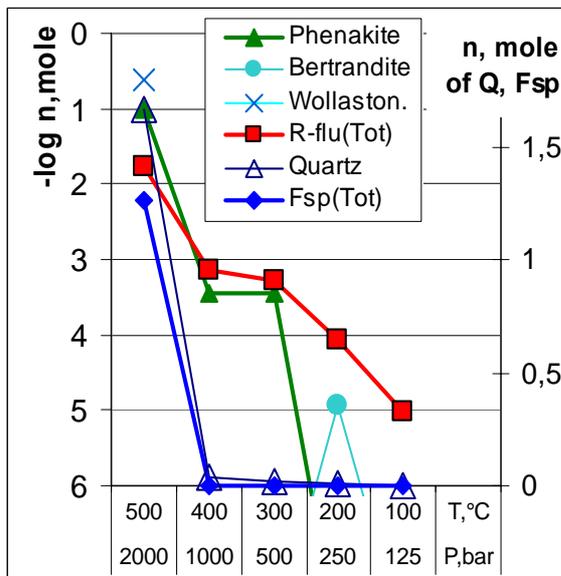


Рис.1. Количество твердых фаз, которое осаждается из охлаждающегося флюида (его исходный состав: 1kg H₂O + 0,05m HF + 1,0m KCl + 0,5m NaOH), прореагировавшего при 500°C со смесью твердых фаз (в г-молях на 1 кг H₂O): 3 Q (кварц) + 0,25 Ab + 0,25 Mcl + 0,5 An + 0,1 фенакит + по 0,001 каждого из пяти (РЗЭ)₂O₃.

Химический состав исходного модельного флюида задавался условной Т-Р-Х траекторией, которая для постмагматических редкометалльных месторождений была обоснована в свое время в работе [10]. Соответствующие алюмосиликатные буферы вводились в систему для контроля pH, Ca и других петрогенных компонентов (K, Na, Si, Al и др.) [7]. Сущность выполненных численных экспериментов состояла в первоначальном расчете состава сложного флюида, равновесного с введенной буферной минеральной ассоциацией (см. подпись к рис.1) при 500°C и давлении 2000 бар. После этого проводилось вычисление возможного количества каждого из устойчивых минералов, которое должно осаждаться из флюида при его ступенчатом (через каждые 100°C) охлаждении от 500 до 100°C, сопровождающемся соответствующим ступенчатым снижением давления. В качестве примера результатов одного из подобных численных экспериментов приведен рис. 1, который показывает соотношение количеств основных твердых фаз, соосажденных из щелочно-хлоридного раствора, включая РЗЭ - содержащий флюорит (R-flu).

Рис. 2 представляет наиболее важные результаты – изменение концентраций всех присутствующих в нем компонентов, включая РЗЭ, являющееся откликом химически закрытой системы на изменение ее Р и Т параметров. Прежде всего, это соотношение РЗЭ-фторидных компонентов, которые могли бы присутствовать во флюорите при тестированных температурах, а также лантанидная составляющая растворов равновесных с этим флюоритом. Бросается в глаза, что распределение РЗЭ во флюорите аналогично хорошо известной для природных минералов и пород равноплечной картине, которую иногда называют «крылья птицы» (“bird wings”). Это связано в основном с тем, что Eu практически полностью переходит из твердой фазы в раствор, обеспечивая формирование в ней глубокого и прогрессирующего с температурой минимума, которому соответствует максимум концентрации в растворе. Зеркальная асимметричность для остальных РЗЭ не наблюдается из-за меньшей разницы их концентраций между твердой фазой и раствором (т.е. из-за относительной близости к 1 их коэффициентов распределения).

Опираясь на полученные результаты можно полагать, что широко известное аномальное поведение Eu в геохимических процессах обычно слишком формально связывается с его зависимостью от окислительно-восстановительных условий в рудообразующей системе. С нашей точки зрения еще более важное и общее значение имеет его существенно более высокая растворимость даже в трехвалентных комплексных формах по сравнению с аналогичными формами других лантанидов. На примере фторидов это в свое время было уже показано еще в [6,11], а более подробно обсуждается в новой публикации [12].

В целом же накопленный авторами опыт термодинамического анализа многокомпонентных РЗЭ-содержащих систем в пространстве 5-6 независимых переменных позволил поставить и решить в первом приближении задачу системного расчета коэффициентов распределения РЗЭ между твердой фазой (РЗЭ-флюорит) и хлоридно-фторидным флюидом, эволюционирующим по заданной Т-Р-Х траектории от исходной точки с высокими Р – Т параметрами к конечным значениям температуры и давления.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ, грант № 04-05-64370

Литература

1. Булнаев К.Б., Каперская Ю.Н. // Геохимия. 1990. № 12. СС. 1742-1755.
2. Новикова М.И., Куприянова И.И., Кукушкина О.А. и др. // Геология рудных месторождений, 1998. Т.40. № 5. СС. 459-476.
3. Куприянова И.И., Кукушкина О.А., Шпанов Е.П. и др. // Геология рудных месторождений, 2001. Т.43. № 6. СС. 540-554.
4. Graupner T., Kempe U., Dombon E. et al. // Chemical Geology. 1999. V. 154. PP. 21–58.
5. Monecke T., Kempe U., Monecke J. et al. // Geochim. Cosm. Acta. 2002. V. 66. PP. 1185–1196.
6. Kolonin G.R., Shironosova G.P. // Geochemistry International. Suppl. issue. 2002. V. 1. PP. S103-S112.
7. Колонин Г.Р., Широнослова Г.П. // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар. 2005. СС. 258-260.
8. Шваров Ю.В. // Геохимия. 1999. № 6. СС. 646-652.
9. Колонин Г.Р., Широнослова Г.П., Моргунов К.Г. // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 6. СС. 881-890.

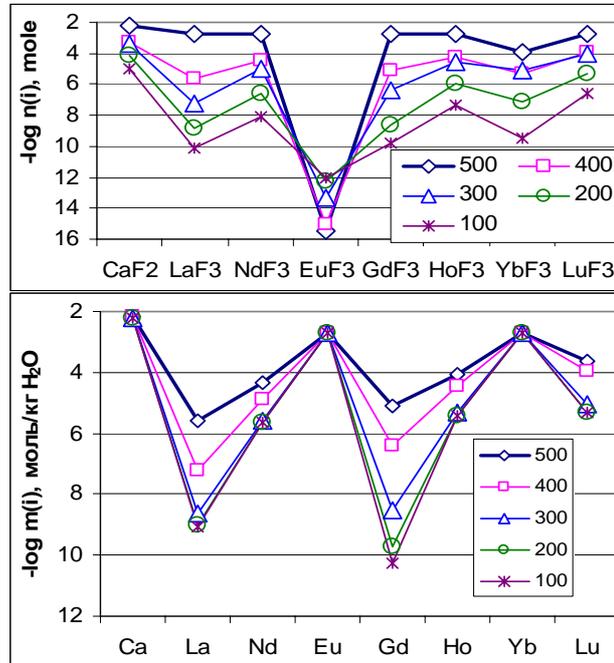


Рис. 2. Соотношение РЗЭ-фторидов во флюорите при разных температурах, рассчитанное в рамках модели идеального твердого раствора (**вверху**) и Ca + РЗЭ-составляющая равновесных с ним растворов (**внизу**).

10. *Shironosova G.P., Kolonin G.R., Sushchevskaya T.M.* // *Geochemistry International*. 2001. V. 39. Suppl. 2. PP. S235–S240.
 11. *Kolonin G.R., Shironosova G.P.* // *Proceedings of WRI-10*. Ed. R. Cidu. 2001. V. 1. PP. 287-290.
 12. *Колонин Г.Р.* // *Доклады РАН*. 2006. Т.404. № 4.
-

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/hydroterm-7.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,

ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна