

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЗЭ ВО ФТОРИДНОМ РАСТВОРЕ СЛОЖНОГО СОСТАВА В ХОДЕ ЕГО ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ

Г.Р.Колонин*, Г.П.Широносова*, Т.М.Сущевская**

*Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск.

**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 98-05-65299) и Научно-технической программы “Университеты России – фундаментальные исследования” (грант 2787)

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000.1/hydroterm17.pdf

Представленный доклад является первой попыткой выявления возможных концентраций РЗЭ и Y в модельном хлоридно-углекисло-фторидном флюиде после его взаимодействия со смесью из количественно преобладающего флюорита и твердых фторидов REE и Y. Термодинамическое описание гидротермальных реакций с участием РЗЭ теоретически обосновывает возможности для их использования в качестве маркеров как геохимических, так и технологических процессов. Константы устойчивости основных типов неорганических комплексных соединений РЗЭ в широком интервале температур и давлений были недавно рассчитаны [1] с помощью уравнения HKF [2]. В то же время иттрий остался за пределами систематического рассмотрения. Эта работа была проделана нами с помощью того же уравнения. Исходные значения констант при температуре 25°C для YF^{+2} , YF_2^+ , YF_3^0 и YCl^{+2} были взяты из [3,4], а для комплексов YCO_3^+ и $YNCO_3^{+2}$ – из [5]. Вслед за последними и др. авторами предполагалась наибольшая близость констант иттрия к средним по номеру РЗЭ из-за наибольшего сходства с ними ионных радиусов и других свойств Y. В то же время допускалась возможность изменения констант устойчивости галогенидных и карбонатных комплексов Y при температурах 25-500°C в пределах интервала изменений констант для всей группы РЗЭ. Это связано с тем, что с одной стороны Y является электронным аналогом La, а с другой он близок и к конечному члену ряда лантаноидов – Lu, обладающему полностью завершенной электронной f-подоболочкой. Кроме того, подобное изменение с температурой положения Y в ряду лантаноидов обнаруживается для его гидроксокомплексов при использовании их параметров HKF, имеющихся в работе [6].

Термодинамическое моделирование масштабов и особенностей растворимости фторидов РЗЭ и Y в рудообразующем флюиде сложного состава проводилось с помощью программно-вычислительного пакета “Hch” [7]. На первом этапе была выполнена оценка влияния на конечные результаты расхождений в исходных константах тех твердых редкоземельных фторидов, которые одновременно имеются как в работе [8], так и в справочнике [9]. Установлено, что если для Nd и Eu получаемые суммарные

концентрации РЗЭ отличаются не более чем на 0,1-0,2 лог. ед., то для La и Y они составляют уже 0,3-0,4 лог. ед. Для Ce же расхождения достигают 1,5 порядка величины, требуя дополнительного анализа их возможных причин и выбора наиболее обоснованных значений исходных констант.

На втором этапе моделирования выявлено влияние изменения состава природного флюида на растворимость смеси флюорита и одиннадцати выбранных фторидов РЗЭ и Y, в том числе обычно аналитически определяемых в геохимических объектах методом нейтронной активации [10]. В этом случае исходные константы для твердых фаз были взяты из работы [8], в которой имеется полный набор необходимой информации для всех редкоземельных фторидов и иттрия. Состав и P-T параметры эволюционирующего флюида выбраны на основании обобщения результатов изучения газовой-жидкой включений в жильном кварце различных стадий формирования Иультинского, Хинганского (Дальний Восток, Россия), Акчатауского (Казахстан) и др. редкометальных месторождений [11]. Эти данные представлены в форме взаимно согласованной пяти-шкальной оси абсцисс на рис. 1.

В качестве основных выводов из этого рисунка отметим следующее: 1) близость суммарной концентрации фтора, получаемой в результате растворения модельной смеси фторидов (верхняя кривая) как к данным изучения газовой-жидкой включений в кварце, так и к оценкам, имеющимся в работе [12]; 2) сближение растворимости CaF_2 с растворимостями РЗЭ-Y фторидов в ходе снижения температуры и химической эволюции флюида; 3) наиболее высокую и приближающуюся к флюориту растворимость фторидов Eu, Yb и Sm, относящихся к РЗЭ, для которых ожидается присутствие в природных растворах как в трех-, так и в двухвалентной форме [13]; 4) минимальную растворимость фторидов Y и Tb, которая на 4-5 порядков ниже, чем у CaF_2 ; 5) умеренную растворимость фторидов из смешанной группы РЗЭ (легкие La, Pr и Nd, промежуточный Ho, тяжелый Lu), изменяющуюся в пределах одного порядка; 6) весьма условное положение кривой растворимости для CeF_3 , связанное с отмеченным выше расхождением приводимых в

литературе его термодинамических констант. В целом полученные результаты должны быть весьма полезны при дальнейшей разработке физико-химических принципов использования РЗЭ-У как маркеров их фракционирования в процессах гидротермального рудообразования.

1. Haas J.R., Shock E.L., Sassani D.C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v.59, p.4329-4350.
2. Johnson J., Oelkers E., Helgeson H. *Computers and Geosciences*, 1992, v.18, p.899-947.
3. Paul A.D., Gallo L.S. and VanCamp J.B. *J. Phys. Chem.*, 1961, v.65, p.441-443.
4. Paul A.D. *J. Phys. Chem.*, 1962, v.66, p.1248-1252.
5. Liu X., Byrne R.H. *Marine Chem.*, 1995, v.51, p.213-221.
6. Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v.61, p.907-950.
7. Шваров Ю.В. *Геохимия*, 1999, №6, с.646-652.
8. Greis O. and Haschke J.M. In: "Handbook on the physics and chemistry of rare earths" A.Gschneidner, Jr, LeRoy Eyring (eds.), 1982, v.5, p.387-460.
9. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. VCH. 1989. 1739 p.
10. Матвеева С.С. *Петрология*, 1997, т.5, с.326-336.
11. Широносова Г.П., Колонин Г.Р., Сущевская Т.М. *Геохимия*, 2000 (в печати).
12. Аксюк А.М. *Физ.-хим. пробл. эндогенных геологич. процессов*. М-ва, РАН, 1999, с.162-163.
13. Wood S.A. *Chem. Geol.* 1990, v.88, p.99-125.

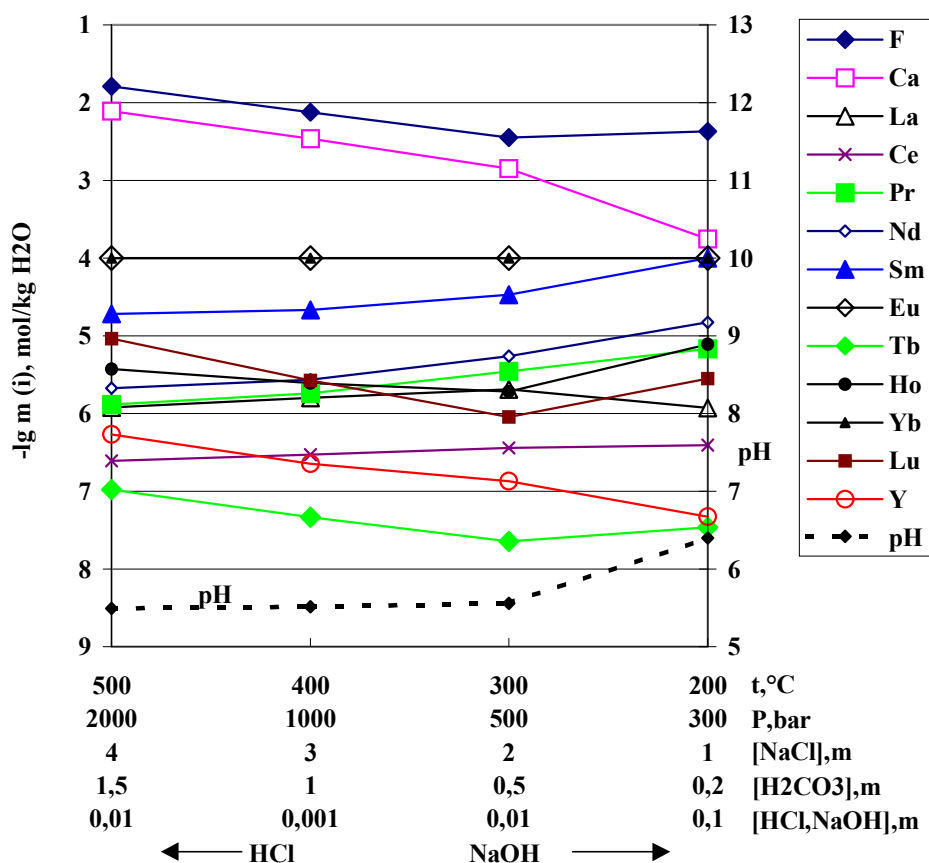


Рис. 1. Зависимость растворимости фторидов Ca, Y и РЗЭ от состава и P-T параметров эволюционирующего флюида.