

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РЗЭ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФТОРИДНО-ФОСФАТНЫХ СИСТЕМАХ

Колонин Г.Р., Широносова Г.П.

Институт минералогии и петрографии СО РАН, г. Новосибирск

kolon@uiggm.nsc.ru

Факс: (3832) 33-27-92, тел. (3832) 33-30-26

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ проекта 01-05-65255)

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)'2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#hydroterm-9

Введение

Фториды и фосфаты редких земель составляют важную часть минералов месторождений РЗЭ гидротермального генезиса [1] и лучше других охарактеризованы термодинамическими константами. Термодинамическое моделирование условий образования РЗЭ-флюорита в ходе геохимической эволюции гидротермального флюида сложного состава [2-5] показало принципиальную возможность выявления как основных причин осаждения лантаноидов, так и их фракционирования, связанного со спецификой комплексообразования различных РЗЭ. В настоящем докладе представляются первые результаты оценки влияния температуры, кислотности-щелочности и концентрации фтора в модельном флюиде на условия смены обычно более ранней фосфатной РЗЭ-минерализации более поздней фторидной. Все расчеты выполнены с помощью программно-вычислительного комплекса HCh [6] с использованием термодинамических констант ОН-апатита и F-апатита, а также РЗЭ-фосфатов, имеющих в работе [7].

Результаты

На рис. 1. показаны линии ожидаемых концентраций фосфора, Са, четырех основных легких РЗЭ и Y, появляющихся при взаимодействии с минеральной ассоциацией *гидроксил-апатит* + «модельный монацит» (количественно эквивалентная смесь CePO_4 , LaPO_4 , NdPO_4 и EuPO_4) и YPO_4 (*ксенотим*) модельного эволюционирующего флюида. Его состав и свойства выбраны на основании Таблицы 1 из работы [8] и других имеющихся в литературе данных. За счет добавленных концентраций HCl, указанных в нижней строке на пяти-параметрической оси абсцисс, pH этого флюида при снижении температуры плавно повышается в интервале значений 3,4 – 4,4. Главными особенностями рассматриваемой системы является очень низкая растворимость всех компонентов «монацита» не только по отношению к апатиту, но и по сравнению с фторидами тех же РЗЭ [3]. Растворимость же YPO_4 вообще оказывается за пределами какой-либо геохимической значимости (ниже 10^{-12} моль/кг H_2O).

Рис. 2 представляет наглядную возможность убедиться в резкой зависимости растворимости фосфатов легких РЗЭ от pH флюида, особенно в щелочных условиях, когда при pH=8 они достигают и даже превосходят растворимость ОН-апатита. Обратим внимание, что на кислой ветви V-образных кривых, где, согласно расчетам, преобладают хлорокомплексы РЗЭ, наиболее растворимы фосфаты La и Ce, а на щелочной ветви, обусловленной образованием гидроксокомплексов, эти фосфаты наименее растворимы. Следует также подчеркнуть, что щелочная ветвь данной диаграммы, относящейся к температуре 300°C и давлению 500 бар, может рассматриваться в качестве своеобразной развертки соответствующего сечения Рис. 1, как бы перпендикулярной его плоскости, за счет появления дополнительной переменной – концентрации КОН.

Было проведено также достаточно детальное моделирование влияния температуры на пороговые концентрации HF в рассматриваемом модельном флюиде, необходимые для замещения более ранней апатит – РЗЭ-фосфатной минерализации на флюорит – фторидную.

Оно показало, что:

1) появление фтора в системе приводит к нарастающим по направлению от 400 к 200°C процессам замещения ОН-апатита на F-апатит, а затем и к образованию CaF_2 вместо F-апатита, что сопровождается занижением концентрации Ca во флюиде по сравнению с концентрацией фосфора;

2) с понижением температуры эволюционирующего рудообразующего флюида, начиная с

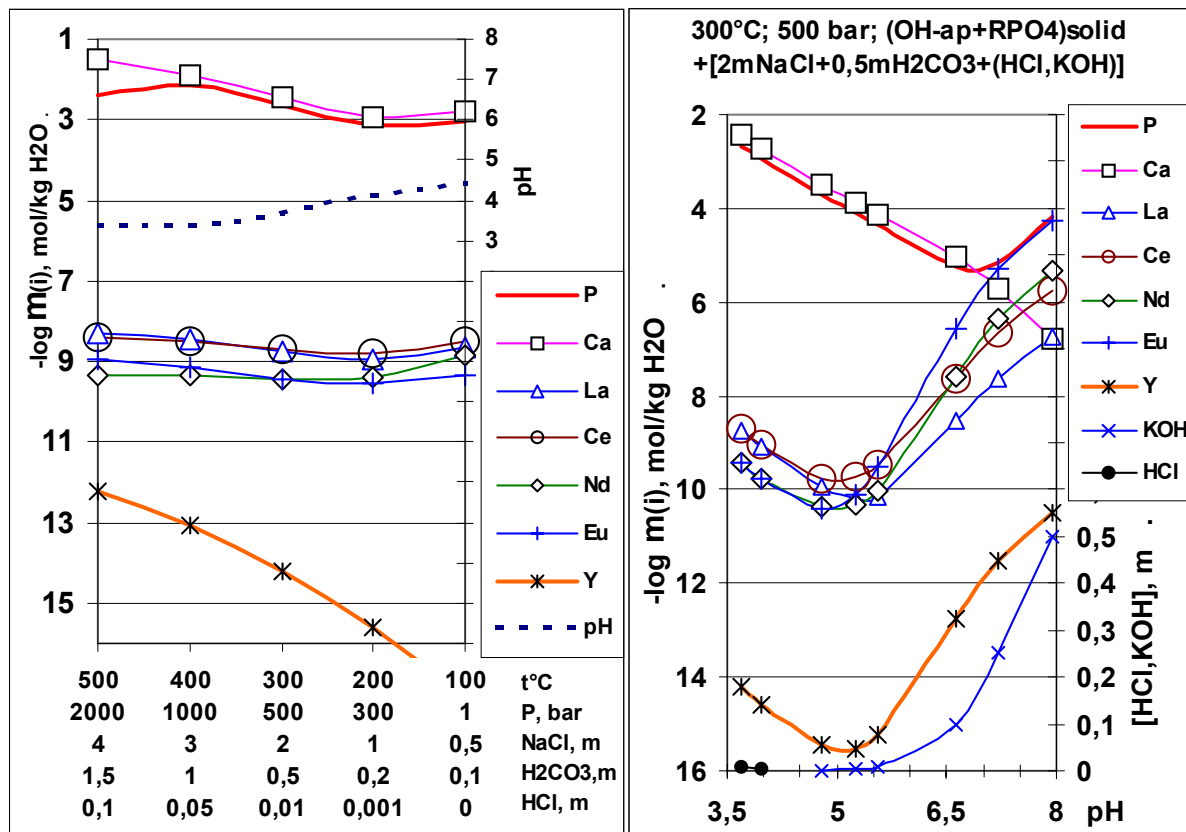


Рис. 1. (слева). Кривые сопряженной растворимости в эволюционирующем флюиде указанного состава количественно преобладающего ОН-апатита (0,1 г-моль) и фосфатов La, Ce, Nd, Eu, Y (по 0,01 г-моль каждого).

Рис. 2. (справа). V-образный характер кривых зависимости от pH растворимости фосфатов легких РЗЭ и Y (развертка по оси pH сечения рис. 2 для $T = 300^\circ\text{C}$ и $P = 500$ бар).

400°C, фиксируется замещение фосфатов РЗЭ их фторидами, особенно при охлаждении до 300 – 200°C;

3) необходимая для появления модельного «монацита» пороговая концентрация фтора снижается от 0,25 (при 400°C) до 0,1 моль/кг H₂O (при 200°C);

4) концентрации Ce, La и Nd в растворе резко (на 2-3 порядка) повышаются при переходе от фосфатной к фторидной ассоциации, незначительно (в пределах точности расчетов) меняясь с температурой и оставаясь в интервале порядка 10^{-7} – 10^{-6} моль/кг H₂O.

Заключение

Проведенное термодинамическое моделирование позволило впервые установить возможные физико-химические условия смены ранней высокотемпературной апатит-монацитовый РЗЭ-минерализации флюорит-фторидной. Показано, что в безкарбонатных слабо кислых средах (pH=4) для замещения РЗЭ-фосфатов фторидами необходимо и достаточно присутствие в модельном флюиде умеренных концентраций HF (порядка – 0,1 моль/кг H₂O) и охлаждение его до температур 400°C и ниже.

Литература

1. *Минеев Д.А.* Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений // М.: Наука. 1974.
2. *Колонин Г.Р., Моргунов К.Г., Широносова Г.П.* Банк данных констант устойчивости комплексных соединений редкоземельных элементов в широком интервале температур и давлений // Геология и геофизика. 2001. Т. 42, №6. СС.881-890.
3. *Kolonin G.R., Shironosova G.P.* Thermodynamic model of dissolution of Ca, REE and Y fluorides in fluid of complex composition at temperatures from 100 to 500°C // Proceedings of Joint ISHR and ICSTR (Kochi, Japan), Kochi. 2001a. PP.35-40.
4. *Kolonin G.R., Shironosova G.P.* Thermodynamic elucidation of Eu anomalies in REE pattern in hydrothermal fluorite // Water Rock Interaction (Proceed. of WRI-10), Ed. Roza Cidu, Balkema, Lisse. 2001b. V.1. PP.287-290.
5. *Shironosova G.P., Kolonin G.R., Sushchevskaya T.M.* Thermodynamic modeling of the influence of isothermal dilution of ore forming fluid on its potential tungsten productivity // Geochem. Internat., V.39. Suppl. 2. 2001. PP.S235-S240.
6. *Шваров Ю.В.* Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. СС.646 – 652.
7. *Vieillard, P., Tardy, Y.* Thermochemical properties of phosphates // J.O.Nriagu and P.B.Moore (Editors), Phosphate Minerals. Springer. New York. PP.171-198.
8. *Kolonin G.R., Shironosova G.P.* Thermodynamic model of complex formation of rare Earth elements during interaction of REE-fluorite with hydrothermal fluid // Geochem. Internat. V.40.. Suppl. 2002 (in press).