

**Зависимость состава монацита от концентрации HF и Т-Р-Х параметров флюидов
(термодинамическое моделирование)**

Г. Р. Колонин, Г. П. Широносова

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, Новосибирск
kolonin@igm.nsc.ru, факс:(383) 3333 27 92, тел.:(383) 3333 30 26

Ключевые слова: редкоземельные элементы, монацит, апатит, флюорит, термодинамическое моделирование, фракционирование лантанидов, флюид

Ссылка: Колонин, Г. Р., Г. П. Широносова (2011), Зависимость состава монацита от концентрации HF и Т-Р-Х параметров флюидов (термодинамическое моделирование), *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6037, doi:10.2205/2011NZ000167.

С помощью программного комплекса HCh [Шваров, 1999; Shvarov, Bastrakov, 1999] проведено термодинамическое моделирование возможного влияния фторид-иона на соотношение лантанидов в РЗЭ-составляющей «условного» монацита. Расчеты осуществлялись при Т-Р-Х параметрах, приведенных в Таблице 1. Для постоянства рН равновесных растворов вводилось дополнительное количество КОН и HCl (см. подписи к оси абсцисс на рисунках). Моделирование заключалось в расчете равновесного состава твердофазовых ассоциаций и сосуществующего флюида, образующихся после воздействия этих растворов на монацит в присутствии кальцита. В состав системы вводилось $5,07 \cdot 10^{-4}$ г-моль модельного монацита, содержащего РЗЭ в соотношении (г-моли соответствующих фосфатов): La – $1,3 \cdot 10^{-4}$; Ce – $2,4 \cdot 10^{-4}$; Pr – $2,7 \cdot 10^{-5}$; Nd – $8,3 \cdot 10^{-5}$; Sm – $1,17 \cdot 10^{-5}$; Eu – $4,7 \cdot 10^{-7}$; Gd – $9 \cdot 10^{-6}$; Y – $9 \cdot 10^{-7}$ и 0,01 г-моль CaCO₃. В указанных близнеитральных слабощелочных карбонатно-хлоридных растворах получена ассоциация монацита с РЗЭ-флюоритом и РЗЭ-фторапатитом.

Таблица 1. Параметры флюидов, действовавших на смесь кальцита и монацита*).

Т°С	500	400	300	200
P, бар	2000	1000	500	250
[NaCl], m	4	3,5	3	2,5
[H ₂ CO ₃], m	1,5	1,25	1	0,75
[HF] _{исходная} , m	0,1 – 0,005	0,1 – 0,005	0,1 – 0,002	0,1 – 0,002
pH _{равновесный}	5,9 – 6,3	5,6 – 6,0	5,5 – 5,7	5,8
pH _{нейтральности}	5,115	5,385	5,43	5,58

*) РЗЭ состав модельного монацита соответствует обр. № 67199 Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана (Якутия, Тимптонский район, гора Треугольная, участок Митинга), он определен методом ICP-MS в центре коллективного пользования ИГМ СО РАН.

При расчетах РЗЭ-содержащие минералы рассматриваются как идеальные твердые растворы: монацит (LnPO₄), РЗЭ-флюорит (CaF₂ – (Ln, Y)F₃) и РЗЭ-фторапатит (Ca₅(PO₄)₃F – (Ln, Y)₃(PO₄)₃), где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd. Такой набор лантанидов вынужденно выбран из-за того, что только для их фосфатов известна температурная зависимость теплоемкости от температуры. Термодинамические характеристики индивидуальных фосфатов РЗЭ заимствованы из статьи [Popa, Konings, 2006], для индивидуальных трифторидов РЗЭ они взяты из работы [Greis, Haschke, 1982], а для флюорита, ОН- и F-апатита, кальцита – из справочника [Robie, Hemingway, 1995]. Данные по устойчивости первого фторо- и первого и второго хлорокомплексов лантанидов заимствованы из статьи [Migdisov et al., 2009], а для остальных комплексов лантанидов взяты из работы [Haas et al., 1995]; для ионов и комплексных частиц макрокомпонентов флюидов термодинамические данные взяты из базы данных SUPCRT версии 98 [Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997]. Ниже рассматривается состав равновесного монацита в зависимости от Т-Р-Х параметров системы.

Установлено, что, как и в исходном монаците, в составе равновесного монацита при всех условиях преобладает фосфат церия, но содержание его в 2 – 3 раза превышает содержание

КОЛОНИН И ШИРОНОСОВА: КОНЦЕНТРАЦИЯ HF И Т-Р-Х ПАРАМЕТРЫ ФЛЮИДОВ

фосфатов лантана и неодима. В соотношениях La и Nd наблюдается следующая закономерность: при 500 и 400°C в интервале концентраций HF 0,1 – 0,02 m Nd > La, состав монацита необычный – церий > неодим > лантан, с дальнейшим уменьшением концентрации HF происходит инверсия в составе монацита, он становится более обычным – церий > лантан > неодим. При этом наибольшее превышение содержания неодима над лантаном в монаците наблюдается при 500°C, где в интервале концентраций HF 0,1 - 0,04m неодима в 3 раза больше, чем лантана (Рис. 1). При 400°C в этом же интервале концентраций HF содержание неодима примерно в 2 раза больше чем лантана (Рис. 2).

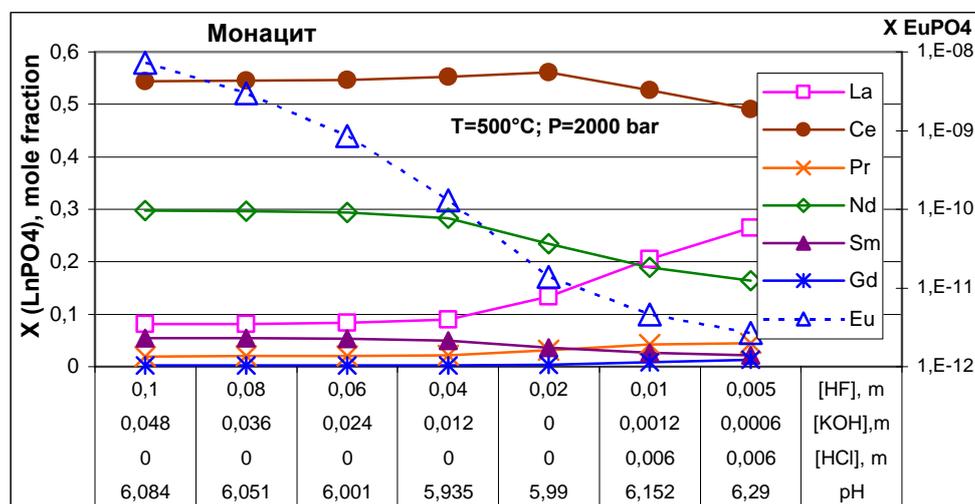


Рис. 1. Состав монацита (в мольных долях – X фосфатов лантанидов) в зависимости от исходной концентрации HF при 500°C, 2000 бар.

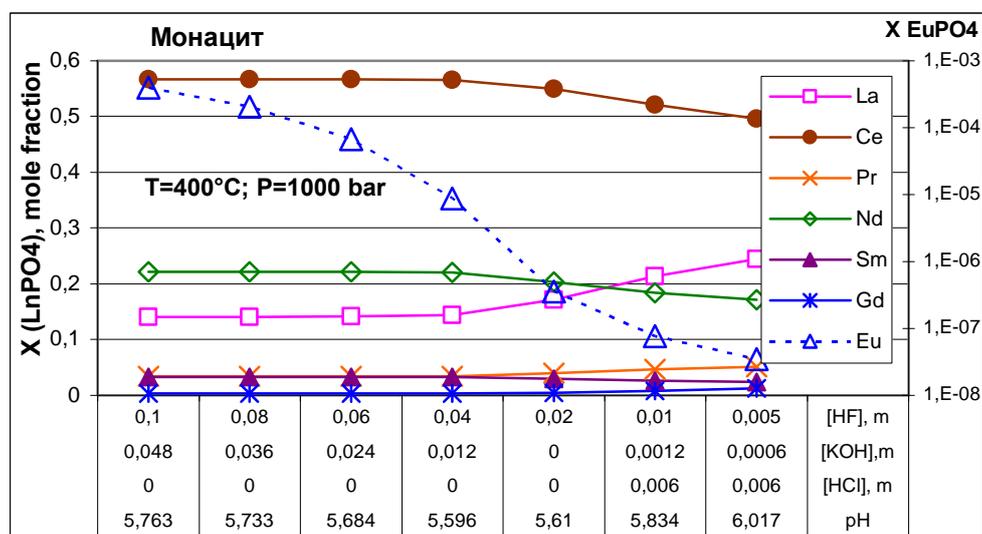


Рис. 2. То же при 400°C, 1000 бар.

При температуре 300°C в интервале концентраций HF 0,1 – 0,04m содержания неодима и лантана оказываются примерно одинаковыми с незначительным преобладанием неодима только при концентраций HF 0,1m, при концентрации HF 0,02m и далее уже нарастает преобладание в составе монацита лантана (Рис. 3).

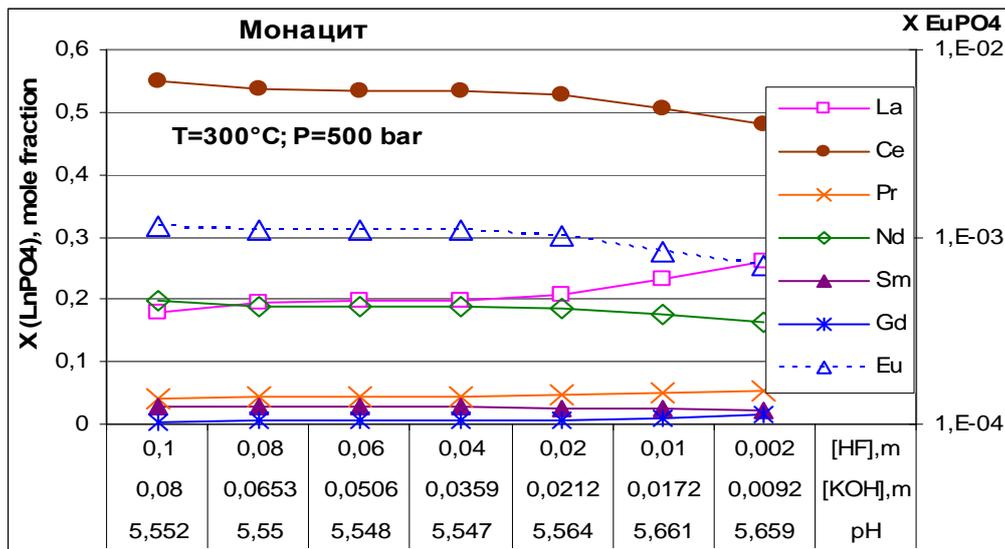


Рис. 3. То же при 300°C, 500 бар.

При 200°C близкое содержание La и Nd наблюдается только при высокой концентрации HF = 0,1 м, далее с уменьшением концентраций HF лантан с нарастанием преобладает в составе монацита над неодимом (Рис. 4).

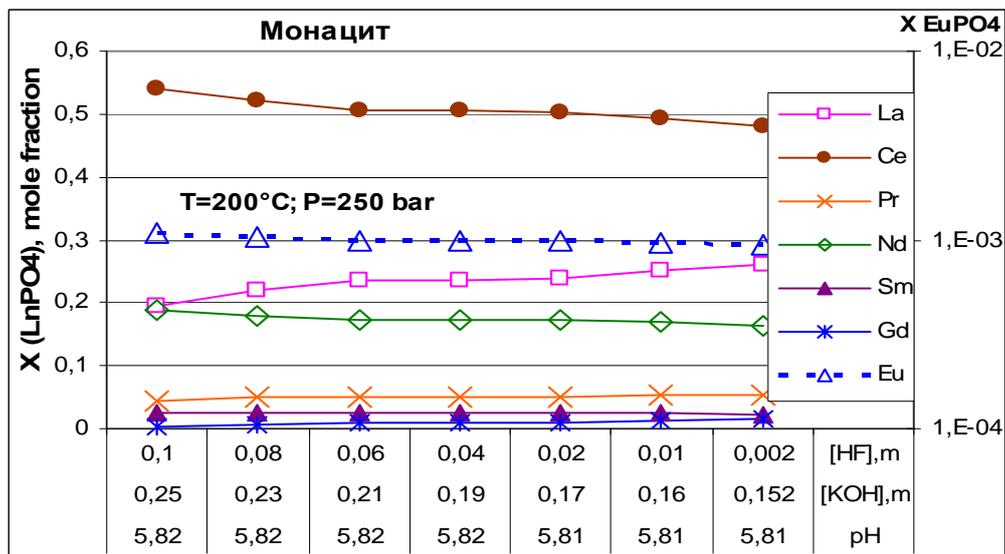


Рис. 4. Состав монацита (в мольных долях – X фосфатов лантанидов) в зависимости от исходной концентрации HF при 200°C, 250 бар.

Интересны взаимоотношения лантана с самарием: если при 500°C содержание самария в интервале концентраций HF 0,1 - 0,04 м приближается к содержанию лантана (мольная доля SmPO₄ около 0,06, а LaPO₄ ~0,08), то при 400°C разрыв между их содержанием резко возрастает (мольная доля SmPO₄ около 0,033, а LaPO₄ ~0,14). При 300°C этот разрыв еще более увеличивается (мольная доля SmPO₄ около 0,028, а LaPO₄ ~0,2). Соотношения Sm и Pr наиболее интересны при 500°C (Рис. 1), где в области повышенных концентраций HF Sm > Pr, а затем они меняются местами. При остальных температурах везде Pr > Sm.

Такие необычные соотношения главных лантанидов в составе монацита получены нами при изучении темных монацитов – куларитов [Колонин и др., 2010]. В центральных частях куларитовых зерен наблюдается нарушенное соотношение лантанидов: Ce > Nd > La > Sm > Pr, тогда как в краевых частях состав монацита становится обычным: Ce > La > Nd > Pr > Sm. Можно предположить, что при зарождении и формировании ядер куларитов существовали условия сочетания повышенного содержания фтора при достаточно высоких температурах. Возможно, главным фактором, вызывающим такое фракционирование лантанидов, является соотношение устойчивости их комплексов в равновесных флюидах.

Литература

- Шваров Ю. В. (1999), Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов, *Геохимия*, № 6, сс. 646-652.
- Колонин Г. Р., Г. П. Широносова, И. В. Швецова (2010), Зональное распределение РЗЭ в темных монацитах (куларитах) Тиманского кряжа, *ДАН*, Том 432, № 4, сс. 524–527.
- Greis O. & J. M. Haschke (1982), *In Handbook on the physics and chemistry of rare earth: K. A. Gschneidner, Jr. & LeRoy Eyring (eds.). Amsterdam, N.-Y., Oxford: North-Holland Publishing Company*, pp. 387-460.
- Haas J. R., E. L. Shock, D.C. Sassani (1995), Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures, *Geochim. et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, pp. 4329–4350.
- Migdisov Art. A., A. E. Williams-Jones, T. Wagner (2009), An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300°C, *Geochim. et Cosmochimica Acta*, Vol. 73, N 23, pp. 7087-7109.
- Popa K., R. J. M. Konings (2006), High-temperature heat capacities of EuPO₄ and SmPO₄ synthetic monazites, *Thermochimica Acta*, Vol. 445, pp. 49-52.
- Robie R. A. and B. S. Hemingway (1995), Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures, *U.S. Geological Survey Bulletin 2131*. Washington. 461 p.
- Shvarov, Yu. V. & E. Bastrakov (1999), *HCh: a software package for geochemical equilibrium modeling: User's Guide* (AGSO RECORD 1999/y). Canberra: Australian Geological Survey Organisation, Dept. of Industry, Science and Resources, 57 p.
- Shock E. L., D. C. Sassani, M. Willis & D. A. Sverjensky (1997), Inorganic species in geologic fluids: Correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, pp. 907 – 950.
- Sverjensky, D. A., E. L. Shock, H. C. Helgeson (1997), Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb, *Geochim. et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, pp. 1359 – 1412.