ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2022, том 502, № 1, с. 16–21

ГЕОХИМИЯ

УДК 550.41

ОЦЕНКА РОЛИ КАРБОНАТ-БИКАРБОНАТНЫХ ФЛЮИДОВ В ТРАНСПОРТЕ И ОСАЖДЕНИИ РЗЭ В ПРОЦЕССЕ РУДООБРАЗОВАНИЯ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

© 2022 г. Г. П. Широносова[1,*], И. Р. Прокопьев[1,2]

Представлено академиком РАН Н.В. Соболевым 12.08.2021 г.
Поступило 12.08.2021 г.
После доработки 01.10.2021 г.
Принято к публикации 06.10.2021 г.

Выполнены термодинамические расчеты по воздействию на монацит + кальцит карбонат-бикарбонатных охлаждающихся от 500 до 100°C флюидов с одновременным понижением давления от 2000 до 125 бар. Показано, что карбонат-бикарбонатные комплексы РЗЭ приобретают значение только при пониженных температурах. При этом общая концентрация лантаноидов во флюиде оказывается довольно низкой. Это свидетельствует о том, что в присутствии даже незначительных количеств фтора и кальция в гидротермальной системе карбонат-бикарбонатные флюиды не приводят к выносу РЗЭ, а способствуют их накоплению в виде осаждающихся фторокарбонатов. Таким образом, впервые для широкого ряда *TP*-параметров и всего ряда лантаноидов проведена оценка роли карбонат-бикарбонатных гидротермальных флюидов в транспорте и отложении редкоземельных элементов.

Ключевые слова: лантаноиды, карбонат-бикарбонатные комплексы, монацит, ксенотим, бастнезит, паризит, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S2686739722010078

Авторы обзора по карбонатитовым месторождениям редкоземельных элементов (РЗЭ) [1] приходят к выводу, что обогащение, миграция и осаждение РЗЭ в основном происходят во флюидах, богатых CO_2, при средних и высоких температурах, хотя предпосылкой для обеспечения достаточного количества РЗЭ на ранней стадии эволюции флюидов является жидкостная несмесимость между карбонатитовыми расплавами и гидротермальными флюидами. Широкое распространение CO_2 [2, 3] и бикарбонатных флюидов (вплоть до образования дочерних включений нахколита $NaHCO_3$ [4] и троны Na_2CO_3 $NaHCO_3$ H_2O [5] на карбонатитовых месторождениях заставляют обратить внимание на роль карбонат-бикарбонатных комплексов в транспорте редкоземельных элементов (РЗЭ) при формировании их месторождений.

[1] *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

[2] *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

**E-mail: shiron@igm.nsc.ru*

Экспериментально были изучены карбонат-бикарбонатные комплексы Y + РЗЭ только для нормальных условий в основополагающих работах [6, 7]. Для повышенных температур их устойчивость была предсказана методом экстраполяции [8]. В настоящей работе эти данные используются для оценки роли карбонат-бикарбонатных комплексов в транспорте и отложении РЗЭ при формировании их месторождений. С этой целью проведены термодинамические расчеты по составу равновесных минеральных ассоциаций и сосуществующих флюидов при воздействии на монацит + + кальцит слабокислого и близнейтрального щелочного флюидов, охлаждающихся от 500 до 100°C при одновременно снижающемся давлении от 2000 до 125 бар. Из твердых фаз в исходный состав системы вводилось 5.37×10^{-3} моль модельного монацита, содержащего РЗЭ в соотношении (моли соответствующих фосфатов): La – 1.3×10^{-3}, Ce – 2.4×10^{-3}, Pr – 2.7×10^{-4}, Nd – 8.3×10^{-4}, Sm – 1.17×10^{-4}, Eu – 4.7×10^{-6}, Gd – 9×10^{-5}, Tb – $9.17 \times \times 10^{-6}$, Dy – 3.8×10^{-5}, Ho – 5.2×10^{-8}, Er – $9.5 \times \times 10^{-6}$, Yb – 2.7×10^{-6}, Lu – 2×10^{-7}, Y – 2.4×10^{-4} и 0.001 моль $CaCO_3$. В качестве возможных равновесных твердых фаз РЗЭ-содержащие минералы в расчетах рассматриваются как идеальные твердые растворы: монацит ($LnPO_4$, где Ln – La, Ce, Pr,

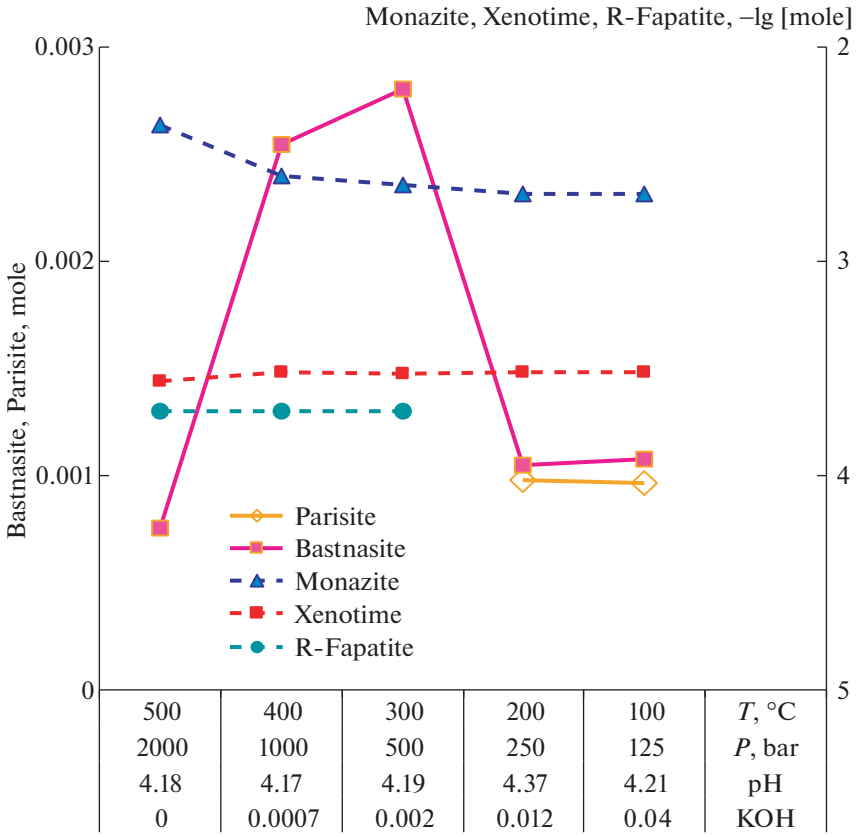

Рис. 1. Соотношение твердых фаз в результате взаимодействия ассоциации монацит + кальцит с охлаждающимся слабокислым карбонатным флюидом. Исходный состав системы: 0.001m$CaCO_3$ + 5E–3m monazite + 4mH_2CO_3 + E–4mHCl + 3E–3mHF + mKOH.

Nd, Sm, Eu, Gd); РЗЭ-флюорит (CaF_2 – (Ln, Y)F_3) и РЗЭ-фторапатит ($Ca_5(PO_4)_3F$ – (Ln, Y)$_3(PO_4)_3$), где Ln весь ряд от La до Lu, а также ксенотим (Y, Ln)PO_4, где Ln – Tb, Dy, Er, Yb, Lu. Из-за отсутствия данных по конечным миналам во фторокарбонатах РЗЭ бастнезит и паризит приняты как минералы постоянного состава $Ce_{0.5}La_{0.25}Nd_{0.2}Pr_{0.05}CO_3F$ и $CaCe_{0.95}La_{0.6}Nd_{0.35}Pr_{0.1}(CO_3)_3F_2$ соответственно [9]. Термодинамические данные для фосфатов РЗЭ заимствованы из [10]. Расчеты проведены для слабокислых и близнейтральных – слабощелочных флюидов с применением программного комплекса HCh [11] в комплексе с базой термодинамических данных UNITHERM, дополненной недостающими термодинамическими данными из работы [10]. Данные для кальцита, флюорита и фторапатита заимствованы из [12], для базовых ионов и комплексных частиц макросистемы – из термодинамической базы данных SUPCRT [13], а для HCl взяты из публикации [14].

В случае слабокислого флюида в исходный состав его входило 4mH_2CO_3 + E-4mHCl + 3E-3mHF + mKOH (здесь и далее m означает моль/кг H_2O), KOH вводился для создания определенного pH примерно равным 4.2 (см. подписи к оси абсцисс на рис. 1). Соотношение равновесных твердых фаз после воздействия на монацит + кальцит слабокислого карбонатного раствора в условиях охлаждающегося гидротермального флюида приведено на рис. 1.

Во всем температурном интервале новообразованными оказываются бастнезит (привязан к левой оси ординат, количество приведено в молях) и ксенотим (правая ось ординат, где его количество приведено в логарифмических единицах).

В интервале 500–300°C образуется редкоземельный фторапатит (R-ftorapatite – правая ось ординат), который с понижением температуры замещается паризитом (левая ось ординат). Ввиду низкого содержания фтора во флюиде и исходно малого количества введенного кальция предусмотренная возможность образования редкоземельного флюорита не реализуется. За оба эти компонента идет конкуренция между редкоземельным фторапатитом и паризитом. Количество монацита исходно взято с избытком, поэтому он остается не израсходованным и присутствует в

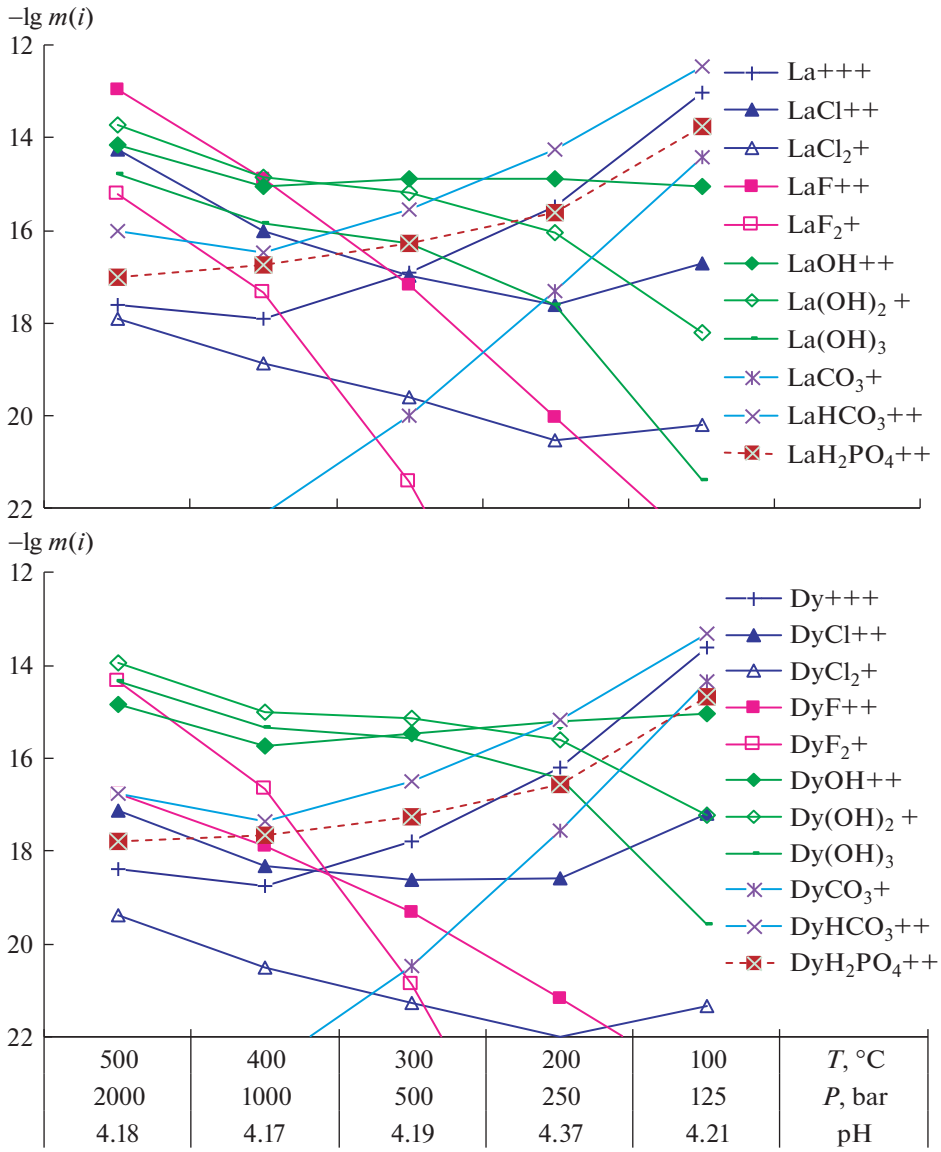

Рис. 2. Распределение по формам лантана и диспрозия в слабокислом карбонатном флюиде (см. рис. 1).

равновесной ассоциации во всем интервале исследованных параметров флюида. Оговоримся, что низкие концентрации хлорид- и фторид-ионов во флюиде приняты во избежание превалирования их РЗЭ-комплексов и подавления образования карбонат-бикарбонатных комплексов РЗЭ.

На рис. 2 в качестве примера показано распределение представителя легких лантана и тяжелых РЗЭ – диспрозия по их формам в слабокислом флюиде. Хорошо видно, что в случае La, несмотря на принятую низкую концентрацию HF при 500°C, первый его фторокомплекс LaF^{+2} оказывается ведущим, при 400°C к нему присоединяется второй гидроксокомплекс $La(OH)_2^+$, а к 300°C они оба уступают место первому гидроксокомплексу $LaOH^{+2}$. Только при 200–100°C на первое место выходит бикарбонатный комплекс лантана $LaHCO_3^{+2}$. Обратим внимание на то, что в целом общая концентрация лантана максимальная при 500 и 100°C не превышает 10^{-12} молей, при средних температурах опускаясь до 10^{-15} молей. Что касается диспрозия, то в высокотемпературной области вплоть до 300°C на первое место выходит второй гидроксокомплекс $Ln(OH)_2^+$, а на втором месте оказывается второй фторокомплекс DyF_2^+, но только при 500°C. Бикарбонатный комплекс диспрозия $DyHCO_3^{+2}$ также как и для лантана становится преобладающим только при 200–100°C. Аналогичная картина наблюдается и для осталь-

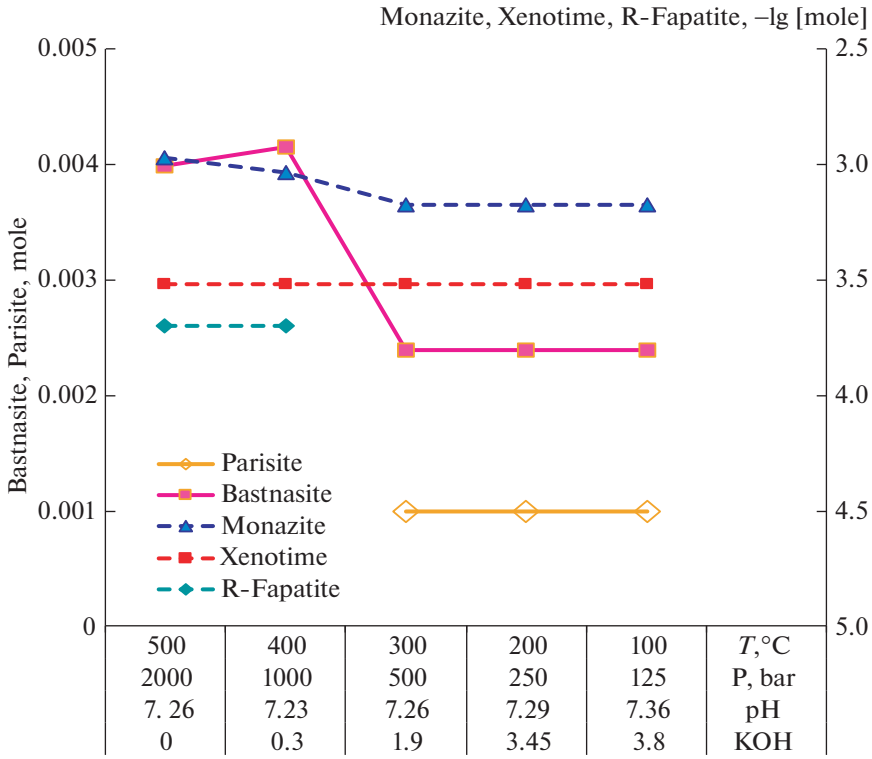

Рис. 3. Соотношение твердых фаз после взаимодействия ассоциации монацит + кальцит с охлаждающимся слабощелочным раствором бикарбоната натрия. Исходный состав системы: 0.001m$CaCO_3$ + 5E–3m monazite + 4m$NaHCO_3$ + + 3.8mHCl + 5E–3mHF + mKOH.

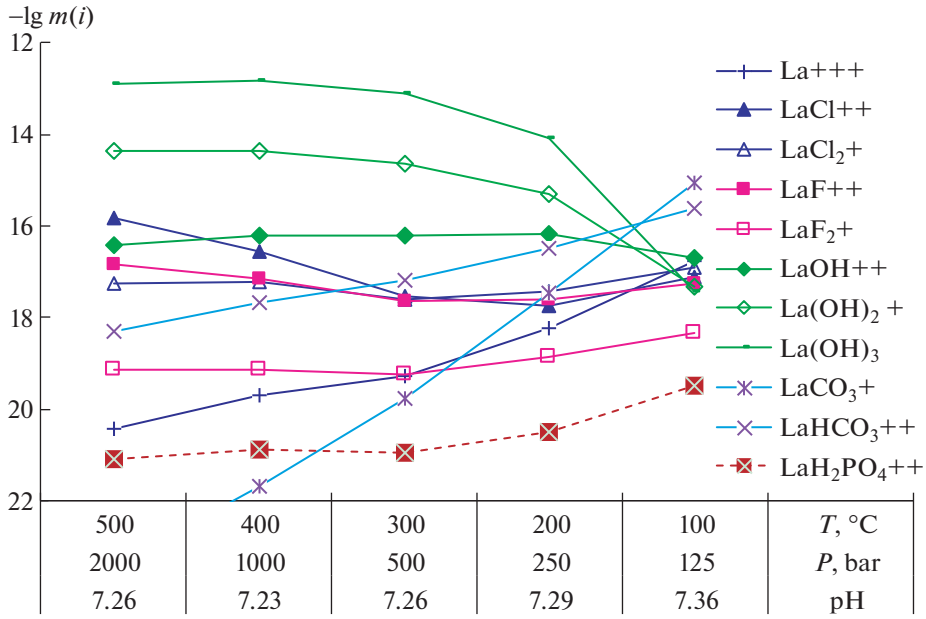

Рис. 4. Распределение по формам лантана в слабощелочном–близнейтральном флюиде бикарбоната натрия (см. рис. 3).

ных РЗЭ с той лишь разницей, что и при 100°C с возрастанием номера лантаноида наблюдается общее понижение их концентрации до 10^{-14}–10^{-15} моля, несмотря на то, что при 100°C к бикарбонатным их комплексам присоединяется частица Ln^{+3}. Таким образом, в слабокислых условиях карбонатные растворы несут низкие концентрации РЗЭ и не способствуют их выносу в процессе

рудообразования благодаря осаждению их фторокарбонатных минералов бастнезита и паризита.

При расчетах в близнейтральных–слабощелочных условиях в исходный состав раствора введено $4mNaHCO_3 + 3.8mHCl + 5E\text{-}3mHF + mKOH$, количество щелочи менялось для создания определенного pH примерно равным 7.3 (показано в подписях к оси абсцисс рис. 3). На рис. 3 приведено соотношение равновесных твердых фаз в варианте слабощелочного флюида, воздействовавшего также на исходную ассоциацию монацита с кальцитом. Сплошными линиями показано количество молей новообразованных бастнезита и паризита (левая ось ординат). Пунктирными линиями обозначены логарифмы количеств (lg [моль], правая ось ординат) остаточного монацита и новообразованных ксенотима и фторапатита.

В целом равновесная ассоциация остается аналогичной наблюдавшейся при воздействии слабокислого флюида. По-прежнему во всем исследованном интервале параметров наблюдаются образование бастнезита и ксенотима и конкуренция за кальций и фтор между редкоземельным фторапатитом и паризитом. РЗЭ-фторапатит оказывается устойчивым в высокотемпературной области, а при понижении температуры уступает место фторокарбонату – паризиту. Отличие заключается лишь в том, что в слабощелочных условиях область устойчивости РЗЭ-фторапатита сокращается до 500–400°C, а паризит появляется на 100°C раньше в интервале 300–100°C.

На рис. 4 для примера показано распределение лантана по формам в равновесном флюиде. Как и следовало ожидать, в слабощелочных условиях в широкой области параметров системы (от 500 до 200°C) ведущими оказываются третий и второй гидроксокомплексы $La(OH)_3^0 > La(OH)_2^+$. Отметим, что четвертый гидроксокомплекс $La(OH)_4^-$ нами исключен из числа возможных, так как при экспериментальном исследовании устойчивости гидроксокомплексов РЗЭ в работе [15] этот комплекс не обнаружен. К 100°C концентрация гидроксокомплексов значительно понижается, и на первое место выходит сначала карбонатный комплекс $LaCO_3^+$ и следом за ним идет бикарбонатный комплекс $LaHCO_3^{+2}$. Для остальных лантаноидов с возрастанием их номера начиная с самария всю область температур от 500 до 200°C занимают все три гидроксокомплекса в порядке $La(OH)_3^0 > La(OH)_2^+ > La(OH)^{+2}$. Следует отметить, что если в слабокислых условиях ведущим был бикарбонатный комплекс и концентрация его при 100°C приближалась к 10^{-12} моль, то при тех же 100°C, где карбонат-бикарбонатные комплексы преобладают, общая концентрация их достигает лишь 10^{-15} моль. Это, по-видимому, обусловлено повышенным образованием паризита в близнейтральных условиях (максимально возможным из-за ограничения по кальцию – 0.001 моль). Увеличение при расчетах исходной концентрации $NaHCO_3$ до 6 молей приводит при 100°C к образованию в равновесной ассоциации нахколита, в соответствии с данными работы [16], но это не сопровождается повышением концентрации карбонат-бикарбонатных комплексов РЗЭ.

Таким образом, проведенное исследование воздействия на монацит в ассоциации с кальцитом карбонат-бикарбонатных флюидов в широком диапазоне *TP*-параметров показало, что карбонат-бикарбонатные комплексы РЗЭ приобретают значение только при пониженных температурах. При этом общая концентрация лантаноидов во флюиде оказывается довольно низкой. Это свидетельствует о том, что в присутствии даже незначительных количеств фтора и кальция в гидротермальной системе карбонат-бикарбонатные флюиды не приводят к выносу РЗЭ, а способствуют их накоплению в виде осаждающихся фторокарбонатов, в нашем случае – бастнезита и паризита. Следует особо отметить тот факт, что наши оценки роли карбонат-бикарбонатных флюидов являются приблизительными из-за не учета возможной гетерогенности карбонатных флюидов в области повышенных *TP*-параметров, а также из-за отсутствия экспериментальных данных по определению констант устойчивости карбонатных комплексов РЗЭ. Для уточнения сделанных выводов требуется настоятельная необходимость их определения особенно в области повышенных температур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне благодарны рецензенту за ценные замечания, что позволило улучшить качество работы.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (0330-2016-0002). Численные эксперименты в щелочных системах проведены за счет средств гранта РНФ 19-77-10004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang Zhen-Yu, Fan Hong-Rui, Zhou L., Yang Kui-Feng, She H.-Dong.* Carbonatite-Related REE Deposits: An Overview // Minerals. 2020. 10. 965. https://doi.org/10.3390/min10110965
2. *Chen J., Yang R.-D., Du L.-J., Gao J.-B., Zheng L.-L., Huang Z.-L.* Multistage Fluid Sources and Evolution of Qinglong Sb-(Au) Deposit in Northern Margin of Youjiang Basin, SW China: REE Geochemistry and Sr-H-O Isotopes of Ore-related Jasperoid, Quartz and Fluorite // Ore Geology Reviews. 2020. V. 127. 103851.

3. *Yuan H.-X., Ni P., Chen H., Lv Z.-Ch., Yu X.-F., Bao T., Wang G.-G., Hu R.-H., Du J.-W.* Geology, Fluid Inclusion and H-O-S-Pb Isotope Constraint on the Genesis of the Changxing Gold Deposit, Fujian, South China // Ore Geology Reviews. V. 129. 103887.
4. *Vasyukova O.V., Williams-Jones A.E.* Direct Measurement of Metal Concentrations in Fluid Inclusions, a Tale of Hydrothermal Alteration and REE Ore Formation from Strange Lake, Canada // ChGeol. 2018. V. 483. P. 385–396.
5. *Prokopyev I.R., Doroshkevich A.G., Zhumadilova D.V., Starikova A.E., Nugumanova Ya.N., Vladykin N.V.* Petrogenesis of Zr–Nb (REE) Carbonatites from the Arbarastakh Complex (Aldan Shield, Russia): Mineralogy and Inclusion Data // Ore Geology Reviews. 2021. V. 131. 104042.
6. *Liu X.W., Byrne R.H.* Comprehensive Investigation of Yttrium and Rare Earth Element Complexation by Carbonate Ions Using ICP Mass Spectrometry // J. Solution Chem. 1998. V. 27. P. 803–815.
7. *Luo Y.R., Byrne R.H.* Carbonate Complexation of Yttrium and the Rare Earth Elements in Natural Waters // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 691–699.
8. *Haas J., Shock E.L., Sassani D.* Rare Earth Elements in Hydrothermal Systems: Estimates of Standard Partial Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Complexes of the Rare Earth Elements at High Temperature and Pressure // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. V. 59. P. 4329–4350.
9. *Gysi A.P., Williams-Jones A.E.* The Thermodynamic Properties of Bastnasite-(Ce) and Parisite-(Ce) // Chemical Geology. 2015. V. 21. P. 87–101.
10. *Migdisov A., Williams-Jones A.E., Brugger J., Caporuscio F.A.* Hydrothermal Transport, Deposition, and Fractionation of the REE: Experimental Data and Thermodynamic Calculations // Chemical Geology. 2016. V. 439. P. 13–42.
11. *Shvarov Yu.V.* HCh: New Potentialities for the Thermodynamic Simulation of Geochemical Systems Offered by Windows // Geochemistry International. 2008. V. 46. № 8. P. 834–839.
12. *Robie R.A., Hemingway B.S.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures // U.S.Geological Survey Bulletin. 1995. V. 2131. P. 461.
13. *Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C.* SUPCRT92: A Software Package for Calculating the Standard Molal Thermodynamic Properties of Minerals, Gases, Aqueous Species, and Reactions from 1 to 5000 Bar and 0 to 1000°C // Computer Geoscientist. 1992. V. 18. P. 899–947.
14. *Tagirov B.R., Zotov A., Akinfiev N.* Experimental Study of Dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 Bars: Thermodynamic Properties of HCl°(aq) // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1997. V. 61. P. 4267–4280.
15. *Stepanchikova S.A., Biteikina R.P., Shironosova G.P., Kolonin G.R.* An Experimental Study of Hydroxo Complex Formation in Basic and Near-neutral Solutions of Rare-earth Elements and Yttrium at 25°C // Russian Geology and Geophysics. 2014. V. 55. P. 941–944.
16. *Широносова Г.П., Борисенко А.С., Колонин Г.Р.* Термодинамическая оценка условий устойчивости нахколита // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва. 2015. С. 167–170.

ASSESSMENT OF THE ROLE OF CARBONATE-BICARBONATE FLUIDS IN THE TRANSPORT AND DEPOSITION OF REE IN THE PROCESS OF ORE FORMATION (THERMODYNAMIC MODELING)

G. P. Shironosova[a, #] and I. R. Prokopyev[a, b]

[a] *Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

[b] *Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation*

[#] *E-mail: shiron@igm.nsc.ru*

Presented by Academician of the RAS N.V. Sobolev August 12, 2021

Thermodynamic calculations on the impact on the monazite + calcite association of carbonate-bicarbonate fluids cooling from 500 to 100°C with a simultaneous decrease in pressure from 2000 to 125 bar have been performed. It has been shown that the carbonate-bicarbonate complexes of REE become important only at low temperatures. In this case, the total concentration of lanthanides in the fluid turns out to be rather low. This indicates that in the presence of even insignificant amounts of fluorine and calcium in the hydrothermal system, carbonate-bicarbonate fluids do not lead to the removal of REE, but contribute to their accumulation in the form of precipitating fluorocarbonates. Thus, the role of carbonate-bicarbonate hydrothermal fluids in the transport and deposition of rare earth elements has been assessed for the first time for a wide range of TP-parameters and for the entire series of lanthanides.

Keywords: lanthanides, carbonate-bicarbonate complexes, monazite, xenotime, bastnasite, parisite, thermodynamic modeling