

УДК 550.41

## ПОВЕДЕНИЕ PЗЭ+Y ВО ФТОРИДНО-ХЛОРИДНО-СУЛЬФИДНО-СУЛЬФАТНО-КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ЩЕЛОЧНЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПО ДАННЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Широносова Галина Петровна<sup>1</sup>,  
shiron@igm.nsc.ru

Прокопьев Илья Романович<sup>1,2</sup>,  
prokop@igm.nsc.ru

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3.

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

Актуальность работы обусловлена появлением термодинамических данных по фосфатам тяжелых PЗЭ, бастнезиту и паризиту, а также экспериментальных данных по устойчивости сульфатных комплексов лантаноидов и фторокомплексов иттрия в растворах. Это обстоятельство диктует необходимость оценки поведения PЗЭ+Y по обновленной термодинамической базе UNITHERM в условиях окисленных гидротермальных флюидов сложного хлоридно-сульфатно-бикарбонатного состава, характерных для щелочных магматических комплексов.

**Цель работы:** определение устойчивых ассоциаций минералов макро- и микросистемы и состава равновесных с ними гидротермальных флюидов, содержащих редкоземельные элементы в слабокислых и слабощелочных условиях при температуре 500–100 °C и давлении 2000–125 бар.

**Методы исследования:** термодинамическое моделирование взаимодействия монацита и кальцита с гидротермальными флюидами с применением программного комплекса HCh (разработчик Ю.В. Шваров). Для определения состояния равновесия в алгоритме программы использован метод минимизации свободной энергии Гиббса системы (программа GIBBS) в комплексе с базой термодинамических данных UNITHERM.

**Результаты.** Показано, что исходные твердые фазы монацит и кальцит при взаимодействии с флюидом в определенных условиях преобразуются в PЗЭ-флюорит, PЗЭ-фторапатит и ксенотим, при этом в слабокислых условиях образуется ангидрит, а при 100 °C еще и элементарная сера. В слабощелочных условиях сохраняется частично не прореагировавший кальцит и при высоких температурах (500 и 400 °C) образуется сода, при 100 °C обнаруживается нахколит. В обоих вариантах по кислотности-щелочности благодаря высокой концентрации сульфатной серы оказывается устойчивым тенардит. Рассмотрено распределение PЗЭ по формам во флюиде.

### Ключевые слова:

PЗЭ, монацит, ксенотим, PЗЭ-фторапатит, PЗЭ-флюорит, тенардит, нахколит, сера, окисленный флюид, термодинамическое моделирование.

Исследованием расплавных и флюидных включений в минералах щелочных магматических пород и связанных с ними рудно-метасоматических образований были выявлены своеобразные по составу окисленные магматогенные флюиды [1–3]. Они характеризуются широкими вариациями состава с преобладанием среди солевых компонентов в водно-солевой фазе хлоридов, сульфатов, карбонатов и фторидов. Одновременное присутствие во включениях сульфидов и сульфатов: ангидрита – CaSO<sub>4</sub>, и тенардита – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – указывает на окисленные значения Eh флюидов, соответствующие сульфид-сульфатному равновесию [1]. Наличие в ряде многофазных рассол-расплавных флюидных включений тенардита [1, 4] может свидетельствовать о высоких значениях концентраций этого компонента в исходном флюиде, т. к. известно, что насыщенные растворы в нормальных условиях должны иметь концентрацию Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не ниже 2 г-моль/кг H<sub>2</sub>O. Кроме того, во флюидных включениях щелочных (карбонатитовых) комплексов более поздних гидротермальных стадий исследователи диагностируют гидрокарбонаты Na и Ca: гейюлюссит – Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, и нахколит – NaHCO<sub>3</sub> [1]. В по-

следнее время особое внимание уделяется находкам самородной серы во флюидных включениях щелочных золоторудных массивов [5].

По данным LA-ICP-MS анализа изученных включений, установлено, что законсервированные в них флюиды содержат редкоземельные элементы, концентрации которых могут достигать ураганных значений (например, месторождение Карасуг в Туве [6]). Все это сделало актуальным проведение термодинамических расчетов с целью анализа поведения PЗЭ в условиях сосуществования вышеуказанных минералов в присутствии окисленных флюидов фторидно-сульфидно-карбонатно-хлоридно-сульфатного состава [7], где к тому же приведены термодинамические характеристики тенардита. Отличительной чертой настоящей работы является то, что термодинамическая база данных UNITHERM программного комплекса HCh [8–10] пополнена новейшими результатами по характеристикам фосфатов тяжелых PЗЭ (для Y-, Dy-, Er-, Yb-фосфатов по данным [11]; для Tb-, Lu-фосфатов – по [12]) в отличие от предыдущей работы [7], где набор лантанидов ограничивался рядом только легких и средних PЗЭ от La до Gd, а

ксенотим состава  $YPO_4$  рассматривался как аналог фосфатов тяжелых РЗЭ. Таким образом, стало возможным проследить условия устойчивости ксенотима в качестве идеального твердого раствора более полного состава –  $(Y, Tb, Dy, Er, Yb, Lu)PO_4$  и РЗЭ-фторапатита, содержащего помимо легких РЗЭ (от La до Gd) практически все значимые лантаноиды и иттрий. В состав РЗЭ-фторапатита не введены фосфаты Ho и Tm из-за отсутствия для них термодинамических данных. Учитывая, что Ho и Tm являются нечетными лантаноидами, содержание которых на порядки ниже четных по номеру соседей, неучет их в составе РЗЭ-апатита не должен значимо исказить картину распределения лантаноидов в рассматриваемой системе. Помимо приведенных выше минералов, а также монацита и РЗЭ-флюорита, содержащих редкоземельные элементы, в состав возможных твердых фаз в ряде пробных вариантов включены РЗЭ-фторокарбонаты бастнезита и паризита 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 [13]. Кроме того, из публикаций [12, 14] заимствованы новые данные по сульфатным комплексам всех лантаноидов и по фторокомплексам иттрия в отличие от более ранней работы [15], в которой детально описаны источники термодинамических данных для прочих твердых фаз и комплексов в растворах, кроме нахколита. Оценка термодинамических характеристик последнего дана в работе [16], в которой также показано, что для образования нахколита в гидротермальных условиях требуется высокая концентрация бикарбоната натрия ( $NaHCO_3$ ).

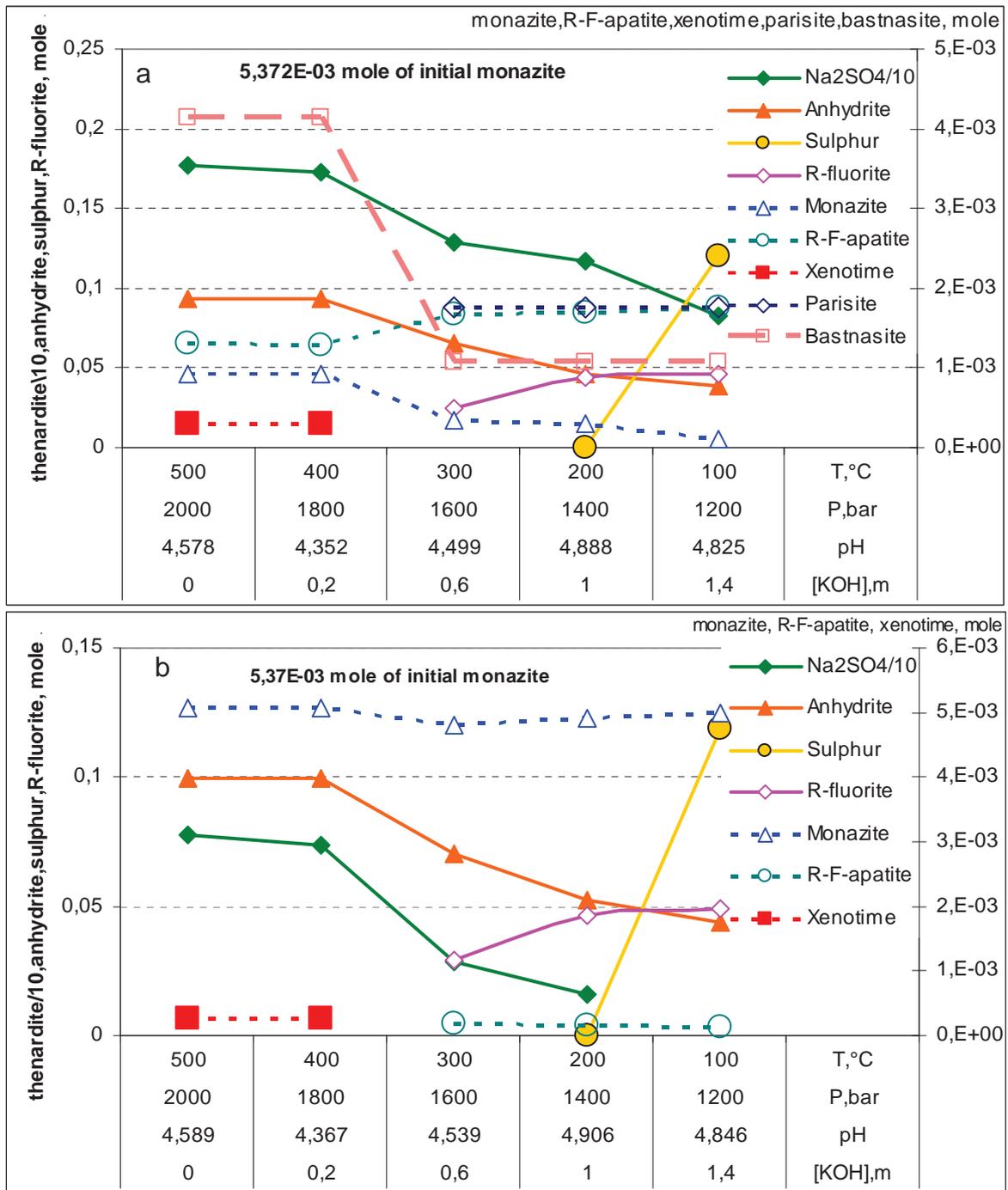
Расчеты проведены для вариантов флюидов: слабокислого и слабощелочного. В расчетах исходный монацит (обр. 67199 из музея им. А.Е. Ферсмана) содержал: La-1,32E-03, Ce-2,43E-03, Pr-2,72E-04, Nd-8,29E-04, Sm-1,17E-04, Eu-4,73E-06, Gd-8,97E-05, Tb-9,17E-06, Dy-3,81E-05, Ho-5,24E-08, Er-9,49E-06, Yb-2,67E-06, Lu-2,02E-07, Y-2,44E-04. Ниже приведены конкретные варианты составов системы. Слабокислые флюиды: (1) [0,1г-моль  $CaCO_3$  + 0,0053г-моль монацита обр.67199]<sub>тв.</sub> + 1мNaCl + 5м  $NaHCO_3$  + 1м  $Na_2SO_4$  + 2м  $NaHSO_4$  + 0,1м HF + 0,1м  $H_2S$  + 3,8м HCl + 0,4(i-0,5) м KOH + 1кг  $H_2O$  (вариант с учетом возможности образования бастнезита и паризита); (2) [0,1г-моль  $CaCO_3$  + 0,0053г-моль монацита обр.67199]<sub>тв.</sub> + 1мNaCl + 5м  $NaHCO_3$  + 2м  $NaHSO_4$  + 0,1м HF + 0,1м  $H_2S$  + 3,8м HCl + 0,4(i-0,5) м KOH + 1кг  $H_2O$  (вариант без учета возможности образования бастнезита и паризита); слабощелочной флюид (вариант 3 без учета возможности образования бастнезита и паризита): [0,1г-моль  $CaCO_3$  + 0,0053 г-моль монацита обр.67199]<sub>тв.</sub> + 1мNaCl + 5м  $NaHCO_3$  + 2м  $Na_2SO_4$  + 0,1м HF + 0,1м  $H_2S$  + 1,5м HCl + (0,5i) м KOH + 1кг  $H_2O$ , где i – шаг расчета (0–500 °C, 2000 бар; 4–100 °C, 125 бар).

На рис. 1, а показано соотношение равновесных твердых фаз в слабокислом варианте системы (1) (в случае учета образования бастнезита и паризита)

в зависимости от параметров охлаждающегося гидротермального флюида. Для сравнения на рис. 1, б то же приведено в варианте системы (2) без участия бастнезита и паризита в слабокислых условиях также в зависимости от параметров охлаждающегося гидротермального флюида. Кроме того, в варианте (1) исходный флюид содержал более высокую концентрацию сульфатной серы: 3м вместо 2м в варианте (2). Это сказалось на более широком поле устойчивости тенардита вплоть до 100 °C и не отразилось на устойчивости ангидрита, элементарной серы и РЗЭ-флюорита. Заметно различаются соотношения остальных РЗЭ-содержащих фаз. Как видно из рис. 1, а, бастнезит оказывается устойчивым во всем исследованном интервале параметров, а паризит только в интервале 300–100 °C, что сопровождается резким уменьшением количества бастнезита. При этом монацит интенсивно расходуется и его остаточное количество при 500–400 °C составляет чуть меньше 0,001 г-моля, постепенно уменьшаясь в области существования паризита. Одновременно монацит замещается ксенотимом и РЗЭ-фторапатитом, причем кривая количества последнего является зеркальным отражением кривой количества монацита. При отсутствии в числе возможных твердых фаз бастнезита и паризита (рис. 1, б) картина соотношения РЗЭ-содержащих равновесных фаз резко меняется. Практически не израсходованным оказывается монацит, т. к. уменьшились количества новообразованных ксенотима и особенно РЗЭ-фторапатита. Фазы макросистемы, как уже отмечалось выше, заметных изменений не претерпели, кроме тенардита, из-за более низкого содержания сульфатной серы в этом варианте он отсутствует при 100 °C.

В связи с тем, что бастнезит и паризит, по сути, являясь твердыми растворами, в нашем случае введены как фазы постоянного состава из-за отсутствия необходимых термодинамических данных для конечных минералов этих минералов, результаты, приведенные на рис. 1, а могут рассматриваться только как предварительные. На рис. 2 показано взаимоотношение равновесных твердых фаз для варианта слабощелочного состава системы (3) без учета возможности образования бастнезита и паризита в качестве устойчивых фаз. Хорошо видно, что в отличие от слабокислых условий состав минералов макросистемы изменился кроме тенардита, по-прежнему устойчивого в интервале 500–200 °C. Ангидрит в слабощелочном варианте системы уступает место кальциту; при 500 и 400 °C становится устойчивой сода, а при 100 °C элементарная сера уступает место нахколиту.

Примерно в два раза уменьшается количество новообразованного РЗЭ-флюорита. Что касается РЗЭ-минералов микросистемы, то по-прежнему остается мало израсходованным монацит, вместо которого во всем исследованном интервале параметров образуется РЗЭ-фторапатит, а в интервале температур 500–300 °C появляется еще и ксено-



**Рис. 1.** Соотношение равновесных твердых фаз в вариантах системы: а – (1) с учетом образования бастнезита и паризита; б – (2) в случае исключения возможности образования бастнезита и паризита в слабокислых условиях в зависимости от параметров охлаждающегося гидротермального флюида (см. подписи к шкале абсцисс). Сплошные линии относятся к левой шкале ординат, пунктирные – к правой шкале

**Fig. 1.** Equilibrium solid phase relationships in the system variants: a – (1) taking into account bastnesite and parisite formation; b – (2) in the case when the possibility of bastnasite and parisite formation under weakly acidic conditions is excluded, depending on the parameters of cooling hydrothermal fluid (see the signatures to the scale of abscissae). Solid lines are related to the left scale of the ordinate, dotted lines – to the right one

тим. При этом количество РЗЭ-фторапатита постепенно возрастает при понижении температуры: от  $10^{-5}$  г-моль при 500 °С до  $10^{-4}$  г-моль при 100 °С; количество ксенотима остается примерно на одном

уровне –  $3 \cdot 10^{-4}$  г-моля. Таким образом, из анализа рис. 1, 2 становится очевидным, что появление во включениях в минералах ангидрита и элементарной серы должно свидетельствовать о слабокислом

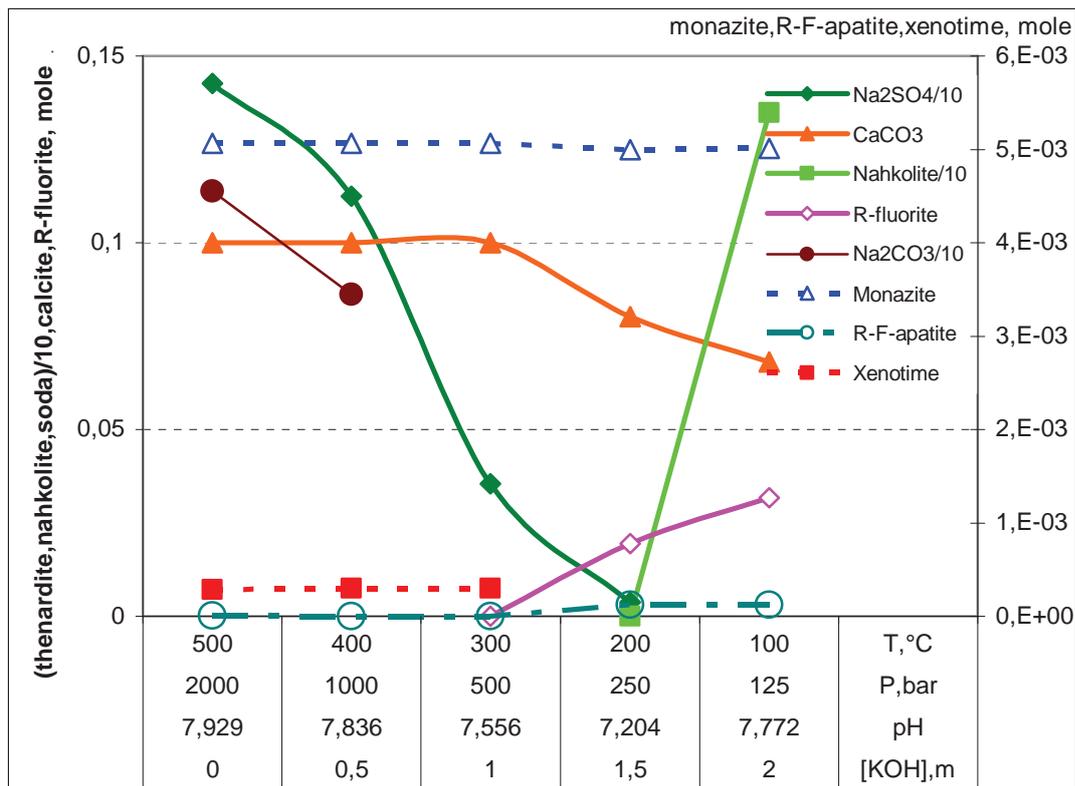


Рис. 2. Соотношение равновесных твердых фаз в варианте системы (3) в случае не учета образования бастнезита и паризита в слабощелочных условиях в зависимости от параметров охлаждающегося гидротермального флюида (см. подписи к шкале абсцисс). Сплошные линии относятся к левой шкале ординат, пунктирные – к правой шкале

Fig. 2. Equilibrium solid phase relationships in the system variant (3) excluding bastnasite and parisite formation in the weakly alkaline conditions depending on the parameters of cooling hydrothermal fluid (see the scale of abscissa). Solid lines are related to the left scale of ordinate, dotted lines – to the right one

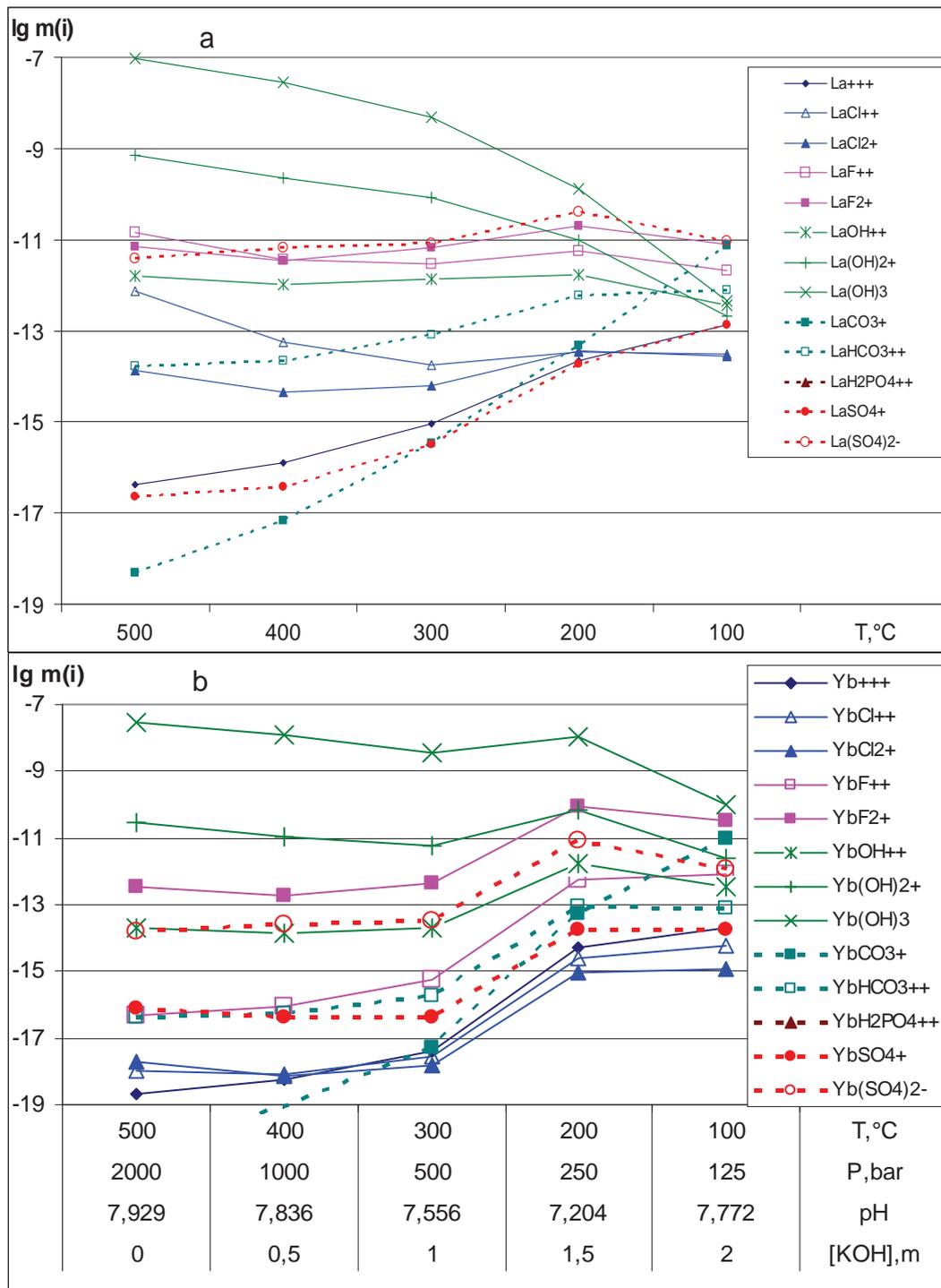
характере рудообразующего флюида. Наличие же в них кальцита и нахколита говорит о повышенной щелочности рудообразующего флюида.

На рис. 3 представлено распределение лантана – представителя легких РЗЭ (а), и иттербия – представителя тяжелых РЗЭ (б), по формам в растворе в слабощелочных условиях, в зависимости от параметров гидротермальной системы. Для La в интервале температур 500–200 °С ведущим оказывается гидроксокомплекс  $\text{La}(\text{OH})_3^0$ , к которому в интервале температур 500–300 °С присоединяется второй гидроксокомплекс  $\text{La}(\text{OH})_2^+$ . При низких параметрах флюида ведущими становятся комплексы  $\text{LaSO}_4^+$ ,  $\text{LaF}_2^+$  и  $\text{LaCO}_3^+$ . Далее идут комплексы  $\text{LaF}^{++} > \text{LaHCO}_3^{++} > \text{La}(\text{OH})_3^0$  и другие гидроксокомплексы. Для Yb нейтральный гидроксокомплекс  $\text{Yb}(\text{OH})_3^0$  является ведущим во всем температурном интервале. В интервале 500–200 °С к нему присоединяется гидроксокомплекс  $\text{Yb}(\text{OH})_2^+$ , а при 200–100 °С на второе место выходит второй фторокомплекс  $\text{YbF}_2^+$ , при 100 °С на третье место выходит карбонатный комплекс  $\text{YbCO}_3^+$ . Остальные комплексные формы в слабощелочном флюиде играют подчиненную роль, особенно низкую концентрацию имеет фосфатный комплекс, концентрация которого, как и для La, составляет по-

рядка  $10^{-20}$  м и ниже (не умещается в формате на рис. 3).

В слабощелочных условиях распределение РЗЭ по формам в растворе уже совсем иное: для легких РЗЭ, особенно для лантана, при высоких температурах играют значительную роль первые хлор- и фторокомплексы  $\text{LaCl}^{++}$  и  $\text{LaF}^{++}$  соответственно, но с увеличением номера лантаноида и с понижением температуры возрастают концентрации сульфатных комплексов  $\text{La}(\text{SO}_4)_2^-$  и  $\text{LaSO}_4^+$ . Так что для тяжелых лантаноидов ведущими во всем температурном интервале становятся сульфатные комплексы, хотя при высокой температуре заметную роль играет первый фторокомплекс типа  $\text{LuF}^{++}$ . Таким образом, наши результаты по распределению лантаноидов по формам в растворе находятся в хорошем соответствии с выводами в работах [12, 14]: усиление роли сульфатных и фторидных комплексов с возрастанием номера лантаноида.

В хорошем согласии с природными данными является установленная в работе способность монацита замещаться РЗЭ-фторапатитом и ксенотимом. В ряде публикаций приводятся яркие примеры замещения монацита каймами РЗЭ-фторапатита [17–19] и обратные взаимоотношения замещения первичного обогащенного лантаноидами фто-

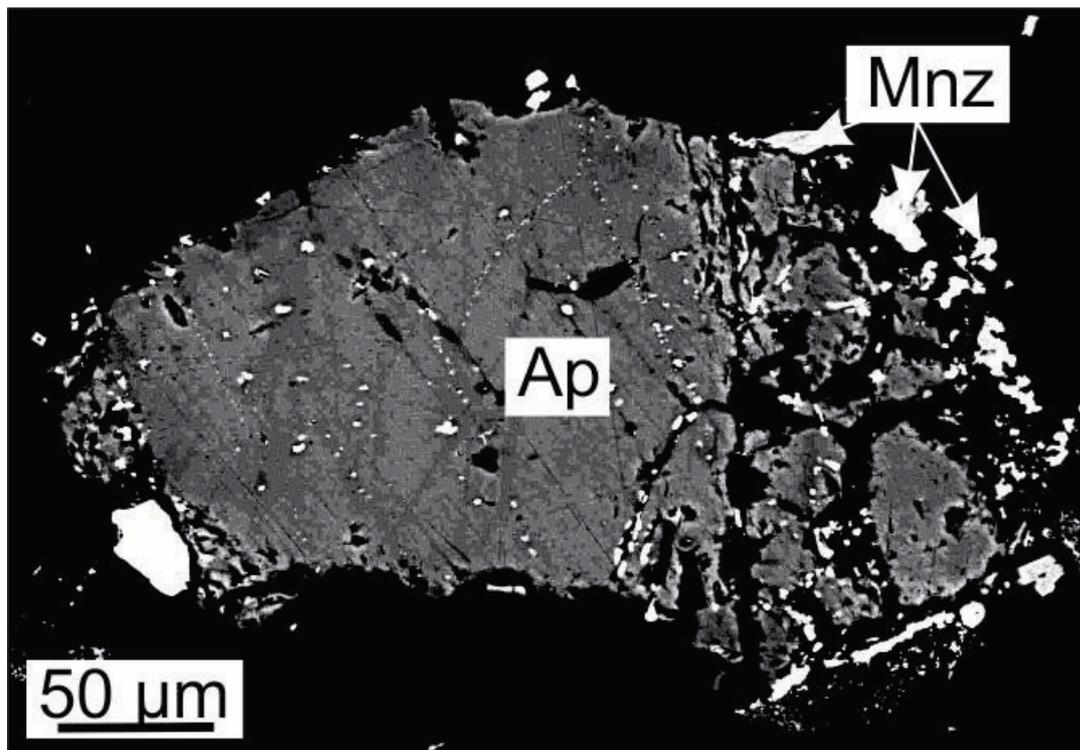


**Рис. 3.** Соотношение концентраций растворенных форм лантана (а) и иттербия (б) в варианте системы (3) в случае не учета образования бастнезита и паризита в слабощелочных условиях в зависимости от параметров гидротермального флюида

**Fig. 3.** Relations of the dissolved lanthanum (a) and ytterbium (b) forms in the system variant (3) excluding bastnasite and parisite formation in the weakly alkaline conditions depending on the parameters of hydrothermal fluid

рапатита вторичным монацитом при воздействии гидротермальных флюидов [20]. На рис. 4 показано образование монацита в результате перераспределения РЗЭ и Р в апатите при гидротермально-

тасоматических процессах, которое авторами обнаружено в доломитовых карбонатах Селигдарского апатитового месторождения (Алдан, Ю.Якутия).



**Рис. 4.** Формирование зерен монацита по краям и трещинам в кристалле апатита (фото на сканирующем электронном микроскопе). Доломитовые карбонатиты Селигдарского апатитового месторождения (Алдан, Якутия). Ap – апатит; Mnz – монацит

**Fig. 4.** Formation of monazite grains along the edges and cracks in apatite crystal (photographic image taken with a scanning electron microscope). Dolomite carbonatites of the Seligdar apatite deposit (the Aldan, Yakutia). Ap – apatite; Mnz – monazite

#### Заключение

Выполнено термодинамическое моделирование взаимодействия ассоциации монацит+кальцит со слабокислыми и слабощелочным охлаждающимися флюидами, содержащими хлорид, бикарбонат, сульфат и бисульфат натрия (в преобладающих концентрациях) в присутствии  $H_2S$ , HF, HCl, KOH (в подчиненных количествах) при температурах 500–100 °C и давлениях 2000–125 бар. Показано, что исходные твердые фазы при взаимодействии с флюидом в определенных условиях преобразуются в РЗЭ-флюорит, РЗЭ-фторапатит и ксенотим, при этом в слабокислых условиях во всем интервале параметров образуется ангидрит, при 100 °C добавляется элементарная сера. В слабощелочных условиях сохраняется частично не прореагировавший кальцит и при высоких температурах образуется сода, а при низкой температуре обнаруживается нахколит. В обоих вариантах по кислотности-щелочности благодаря высокой концентрации сульфатной серы оказывается устойчивым тенардит. Таким образом, появление во включениях в мине-

ралах ангидрита и элементарной серы должно свидетельствовать о слабокислом характере рудообразующего флюида, обнаружение в них кальцита и нахколита может свидетельствовать о повышенной щелочности рудообразующего флюида. Рассмотрение распределения лантаноидов по формам во флюиде показывает, что в слабокислых условиях для легких лантаноидов, особенно для лантана, при высоких температурах ведущими являются первые хлоро- и фторокомплексы, но с увеличением номера лантаноида и с понижением температуры возрастают концентрации сульфатных комплексов, поэтому для тяжелых лантаноидов главными во всем температурном интервале становятся сульфатные комплексы. В слабощелочных флюидах, как для легких, так и для тяжелых лантаноидов, ведущими являются гидроксокомплексы. Фосфатные комплексы лантаноидов в их транспорте не играют существенной роли независимо от кислотно-щелочных характеристик флюидов.

*Исследование выполнено за счет средств и по теме проекта НИР ИГМ СО РАН № 0330–2016–0002.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окисленные магматогенные флюиды, их металлоносность и роль в рудообразовании / А.С. Борисенко, А.А. Боровиков, Е.А. Васюкова, Г.Г. Павлова, А.Л. Рагозин, И.Р. Прокопьев, Н.В. Владыкин // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 1. – С. 182–206.
2. Фторидно-сульфатные и хлоридно-сульфатные солевые расплавы карбонатитсодержащего комплекса Мушугай-Худук, Южная Монголия / И.А. Андреева, В.Б. Наумов, В.И. Коваленко, Н.Н. Кононкова // Петрология. – 1998. – Т. 6. – № 3. – С. 307–315.
3. Рокосова Е.Ю., Панина Л.И. Вещественный состав и условия кристаллизации шонкинитов и минет Рябинового массива (Центральный Алдан) // Геология и Геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 6. – С. 797–814.
4. Mineralogy, age and genesis of apatite-dolomite ores at the Seligdar apatite deposit (Central Aldan, Russia) / I.R. Prokopyev, A.G. Doroshkevich, A.V. Ponomarchuk, S.A. Sergeev // Ore Geology Reviews. – 2017. – V. 81. – P. 296–308.
5. Физико-химические условия формирования руд Самолазовского месторождения золота, Центральный Алдан / И.Д. Борисенко, А.А. Боровиков, А.С. Борисенко, И.В. Гаськов // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 12. – С. 1915–1927.
6. Origin of REE-rich ferrocarnatites in southern Siberia (Russia): implications based on melt and fluid inclusions / I.R. Prokopyev, A.S. Borisenko, A.A. Borovikov, G.G. Pavlova // Mineralogy and Petrology. – 2016. – V. 110. – P. 845–859.
7. Термодинамическое моделирование поведения РЗЭ в высококонцентрированных по сульфатной сере окисленных гидротермальных флюидах / Г.П. Широносова, Г.Р. Колонин, А.А. Боровиков, А.С. Борисенко // ДАН. – 2016. – Т. 469. – № 5. – С. 611–615.
8. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. – 1999. – № 6. – С. 646–652.
9. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows // Геохимия. – 2008. – № 8. – С. 898–903.
10. Shvarov Yu.V., Bastrakov E. 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, 1999. – 57 p.
11. Gysi A.P., Williams-Jones A.E., Harlov D. The solubility of xenotime-(Y) and other HREE phosphates (DyPO<sub>4</sub>, ErPO<sub>4</sub> and YbPO<sub>4</sub>) in aqueous solutions from 100 to 250 °C and p<sub>sat</sub> // Chemical Geology. – 2015. – V. 401. – P. 83–95.
12. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations / A. Migdisov, A.E. Williams-Jones, J. Brugger, F.A. Caporuscio // Chemical Geology. – 2016. – V. 439. – P. 13–42.
13. Gysi A.P., Williams-Jones A.E. The thermodynamic properties of bastnasite-(Ce) and parisite-(Ce) // Chemical Geology. – 2015. – V. 21. – P. 87–101.
14. Migdisov Art.A., Williams-Jones A.E., Wagner T. 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 cosmochim. acta. – 2009. – V. 73. – № 23. – P. 7087–7109.
15. Колонин Г.Р., Широносова Г.П. Влияние кислотности-щелочности растворов на распределение РЗЭ в процессах рудообразования (термодинамическое моделирование) // ДАН. – 2012. – Т. 443. – № 5. – С. 613–616.
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. – М., 2015. – С. 167–170.
17. Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia / I. Broska, C.T. Williams, M. Janak, G. Nagy // Lithos. – 2005. – V. 82. – P. 71–83.
18. Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps / F. Finger, I. Broska, M.P. Roberts, A. Schermaier // American Mineralogist. – 1998. – V. 83. – P. 248–258.
19. Post-collisional carbonatite-hosted rare earth element mineralization in the Hongcheon area, central Gyeonggi massif, Korea: Ion microprobe monazite U-Th-Pb geochronology and Nd-Sr isotope geochemistry / N. Kim, A.C. Cheong, K. Yi, Y.-J. Jeong, S.M. Koh // Ore Geology Reviews. – 2016. – V. 79. – P. 78–87.
20. Harlov D.A., Forster H.J. Fluid-induced nucleation of (Y+REE)-phosphate minerals within apatite: Nature and experiment. P. II. Fluorapatite // American Mineralogist. – 2003. – V. 88. – P. 1209–1229.

Поступила 24.09.2017 г.

## Информация об авторах

**Широносова Г.П.**, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории щелочного магматизма и рудообразования Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук.

**Прокопьев И.Р.**, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории щелочного магматизма и рудообразования Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, старший преподаватель геолого-геофизического факультета Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

UDC 550.41

## REE+Y BEHAVIOR IN FLUORIDE-CHLORIDE-SULPHIDE-SULPHATE-CARBONATE ENVIRONMENT AT HYDROTHERMAL STAGES OF ALKALINE MAGMATIC COMPLEXES ACCORDING TO THERMODYNAMIC MODELING

Galina P. Shironosova<sup>1</sup>,  
shiron@igm.nsc.ru

Ilya R. Prokopyev<sup>1,2</sup>,  
prokop@igm.nsc.ru

<sup>1</sup> V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,  
3, Academician Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

<sup>2</sup> Novosibirsk State University,  
2, Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.

The relevance of the work is caused by appearance of thermodynamic data on heavy REE phosphates, bastnesite and parisite, as well as experimental data on stability of lanthanides sulfate complexes and yttrium fluorine complexes in solutions. This circumstance makes it necessary to evaluate the behavior of REE+Y according to the updated thermodynamic database UNITHERM under the conditions of oxidized hydrothermal fluids of complicated chloride-sulfate-bicarbonate composition, which is characteristic for alkaline magmatic complexes.

**The main aim** of the study is to determine the stable associations of minerals of macro- and microsystem, and the composition of equilibrium hydrothermal fluids containing rare earth elements in weakly acidic and weakly alkaline conditions at 500–100 °C at a pressure of 2000–125 bar.

**The methods:** thermodynamic modeling of monazite and calcite interaction with hydrothermal fluids using the HCh software computer code (developer Yu.V. Shvarov). Minimization of Gibbs free energy of the system (Gibbs program) together with UNITHERM thermodynamic database were used to determine the equilibrium state in the program algorithm.

**The results.** It is shown that the initial monazite and calcite solid phases alter to REE-fluorite, REE-fluorapatite and xenotime under the action of hydrothermal fluid and in the weakly acid conditions anhydrite and at 100 °C native sulfur are formed. In weakly alkaline conditions there is partially non-reacted calcite, and at high temperatures soda (500 and 400 °C) is formed, while at 100 °C nahcolite is detected. Owing to high sulfate sulfur concentration the nardite appears to be stable in both versions with respect to acidity-alkalinity. REE distribution in the fluid is discussed.

### Key words:

REE, monazite, xenotime, REE-fluorapatite, REE-fluorite, thenardite, nahcolite, sulfur, oxidized fluid, thermodynamic modeling

The research was performed on account and on the subject of the R&D IGM SB RAS no. 0330–2016–0002.

### REFERENCES

1. Borisenko A.S., Borovikov A.A., Vasyukova E.A., Pavlova G.G., Ragozin A.L., Prokopyev I.R., Vladykin N.V. Oxidized magmatogenic fluids: metal-bearing capacity and role in ore formation. *Russ. Geol. And Geophys.*, 2011, vol. 52, pp. 144–164.
2. Andreeva I.A., Kovalenko V.I., Naumov V.B., Kononkova N.N. Fluoride-sulfate and chloride-sulfate salt melts of the carbonatite-bearing complex Mushugai-Khuduk, southern Mongolia. *Petrology*, 1998, vol. 6 (3), pp. 284–292.
3. Rokosova E.Yu., Panina L.I. Shonkinites and minettes of the Ryabinovyi massif (Central Aldan): composition and crystallization condition. *Russ. Geol. And Geophys.*, 2013, vol. 54 (6), pp. 797–814.
4. Prokopyev I.R., Doroshkevich A.G., Ponomarchuk A.V., Sergeev S.A. Mineralogy, age and genesis of apatite-dolomite ores at the Seligdar apatite deposit (Central Aldan, Russia). *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 81, pp. 296–308.
5. Borisenko I.D., Borovikov A.A., Borisenko A.S., Gaskov I.V. Physicochemical conditions for the formation of ores of the Samolazovsky gold deposit, Central Aldan. *Russ. Geol. and Geophys.*, 2017, vol. 58, no. 12, pp. 1915–1927.
6. Prokopyev I.R., Borisenko A.S., Borovikov A.A., Pavlova G.G. Origin of REE-rich ferrocarnatites in southern Siberia (Russia): implications based on melt and fluid inclusions. *Mineralogy and Petrology*, 2016, vol. 110, pp. 845–859.
7. Shironosova G.P., Kolonin G.R., Borovikov A.A., Borisenko A.S. Thermodynamic Modeling of REE Behavior in Oxidized Hydrothermal Fluids of High Sulfate Sulfur Concentrations. *Doklady Earth Sciences*, 2016, vol. 469, P. 2, pp. 855–859.
8. Shvarov Yu.V. Algorithmization of the numeric equilibrium modeling geochemical processes, *Geochemistry International*, 1999, vol. 37, no. 6, pp. 571–576
9. Shvarov Yu.V. HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows. *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, no. 8, pp. 834–839.
10. Shvarov Yu.V., Bastrakov E. *HCh: a Software Package for Geochemical Equilibrium Modeling: User's Guide (AGSO RECORD, 1999)*. Dept. Industry, Australian Geol. Surv. Org., Sci. Resour. Canberra, 1999. 57 p.
11. Gysi A.P., Williams-Jones A.E., Harlov D. The solubility of xenotime-(Y) and other HREE phosphates (DyPO<sub>4</sub>, ErPO<sub>4</sub> and YbPO<sub>4</sub>) in aqueous solutions from 100 to 250 °C and p<sub>sat</sub>. *Chemical Geology*, 2015, vol. 401, pp. 83–95.
12. 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, vol. 439, pp. 13–42.
13. Gysi A.P., Williams-Jones A.E. The thermodynamic properties of bastnasite-(Ce) and parisite-(Ce). *Chemical Geology*, 2015, vol. 21, pp. 87–101.

14. Migdisov Art.A., Williams-Jones A.E., Wagner T. 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 cosmochim. acta.*, 2009, vol. 73, no. 23, pp. 7087–7109.
15. Kolonin G.R., Shironosova G.P. Influence of acidity–alkalinity of solutions on REE distribution during ore formation: Thermodynamic modeling. *Doklady Earth Sciences*, 2012, vol. 443, P. 2, pp. 502–505.
16. Shironosova G.P., Borisenko A.S., Kolonin G.R. Termodynamicheskaya otsenka usloviy ustoychivosti nahkolita [Thermodynamic estimation of nahcolite stability conditions]. *Trudy Vserossiyskogo ezhegodnogo seminar po experimentalnoy mineralogii, petrologii i geokhimii* [Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry]. Moscow, 2015. pp. 167–170.
17. Broska I., Williams C.T., Janak M., Nagy G. Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*, 2005, vol. 82, pp. 71–83.
18. Finger F., Broska I., Roberts M.P., Schermaier A. Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps. *American Mineralogist*, 1998, vol. 83, pp. 248–258.
19. Kim N., Cheong A.C., Yi K., Jeong Y.-J., Koh S.M. Post-collisional carbonatite-hosted rare earth element mineralization in the Hongcheon area, central Gyeonggi massif, Korea: Ion microprobe monazite U-Th-Pb geochronology and Nd-Sr isotope geochemistry. *Ore Geology Reviews*, 2016, vol. 79, pp. 78–87.
20. Harlov, D.A., Forster, H.J. Fluid-induced nucleation of (Y+REE)-phosphate minerals within apatite: Nature and experiment. P. II. Fluorapatite. *American Mineralogist*, 2003, vol. 88, pp. 1209–1229.

Received: 24 September 2017.

#### Information about the authors

**Galina P. Shironosova**, Cand. Sc., senior researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

**Ilya R. Prokopyev**, Cand. Sc., researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS; Novosibirsk State University.