

# ФОРМЫ ПЕРЕНОСА РЗЭ ФТОРИДНО-КАРБОНАТНО-ХЛОРИДНЫМИ ОХЛАЖДАЮЩИМИСЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ ФЛЮИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ БАРИТА И ЦЕЛЕСТИНА (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Г. П. Широносова\*<sup>1</sup>, и И. Р. Прокопьев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

\* **Контакт:** Галина Петровна Широносова, shiron@igm.nsc.ru

Термодинамическое исследование проведено с целью определения для всего ряда лантаноидов форм переноса при изменяющихся параметрах гидротермального флюида умеренной концентрации хлоридной, карбонатной и фторидной составляющих. Моделировался процесс, в ходе которого гидротермальный раствор, охлаждающийся от 500 до 100 °С, воздействовал на барит и целестин, которые использованы в качестве источника сульфатной серы, монацит – в качестве источника редкоземельных элементов (РЗЭ) и фосфора, и кальцит – в качестве источника кальция. Установлено, что в слабокислых условиях (рН около 4,1) равновесная минеральная ассоциация представлена редкоземельным флюоритом, монацитом, редкоземельным фторапатитом и Sr-содержащим баритом. В высокотемпературной области для легких и средних РЗЭ ведущим является первый хлорокомплекс  $\text{LnCl}^{+2}$ . Для тяжелых РЗЭ на первое место выходит второй фторокомплекс  $\text{LnF}_2^+$ , у тербия и диспрозия выявлено резкое преобладание сульфатного комплекса. Особая картина наблюдается при 100 °С: лидирующую позицию занимает аквагидратированный катион  $\text{Ln}^{+3}$  и для легких, и для тяжелых РЗЭ в силу ослабления комплексообразования. В случае слабощелочного флюида (рН около 7,1) равновесная минеральная ассоциация представлена кальцитом, монацитом, РЗЭ-флюоритом, РЗЭ-фторапатитом, Sr-содержащим баритом и стронцианитом. Появление последнего в природных ассоциациях может служить указанием на повышенную щелочность среды рудообразования. В равновесном слабощелочном флюиде вплоть до 200 °С для всех РЗЭ преобладающими оказываются гидроксокомплексы при соотношении  $\text{Ln}(\text{OH})_3^0 > \text{Ln}(\text{OH})_2^+$ . За ними следуют для легких РЗЭ при 500–400 °С первый хлорокомплекс, для средних и тяжелых – второй фторокомплекс. При 100 °С концентрация гидроксокомплексов резко уменьшается, и на первое место выходят фторо- и карбонатный комплексы. В целом наблюдается повышенная устойчивость первого хлорокомплекса в высокотемпературной области, а с понижением температуры усиливается роль фторокомплексов РЗЭ. Два варианта расчетов по кислотности-щелочности предположительно соответствуют моделированию воздействия двух типов флюидов: грейзенезирующего-слабокислого и карбонатитообразующего-слабощелочного.

**Ключевые слова:** лантаноиды, формы переноса, гидротермальные флюиды, монацит, редкоземельный флюорит, фторапатит, барит, целестин, стронцианит

<https://elibrary.ru/igmqvp>

Получено: 11 января 2023 г.

Принято: 3 июля 2023 г.

Опубликовано: 30 декабря 2023 г.

**Цитирование:** Широносова, Г. П., и И. Р. Прокопьев Формы переноса РЗЭ фторидно-карбонатно-хлоридными охлаждающимися гидротермальными флюидами в присутствии барита и целестина (термодинамическое моделирование) // Russian Journal of Earth Sciences. — 2023. — Т. 23. — ES5009. — DOI: 10.2205/2023es000859 — EDN: IGMQVP



© 2023. Коллектив авторов.

## 1. Введение и постановка проблемы

Значение редкоземельных элементов (РЗЭ) в мировой экономике возросло за последние десятилетия из-за их разнообразного использования в высокотехнологичных и экологически чистых отраслях [Hatch, 2012]. Термодинамические расчеты равновесия флюид–минерал значительно расширяют наши возможности по проверке гипотез относительно массопереноса в геологических системах. Важную роль в переносе и осаждении РЗЭ играют гидротермальные флюиды. Как правило, на ранних высокотемпературных стадиях рудообразования они характеризуются очень высокими концентрациями компонентов вплоть до рассолов, но на поздних стадиях с понижением  $T$ - $P$  параметров флюиды становятся менее концентрированными [Nikolenko et al., 2018; Prokopyev et al., 2023; Yu et al., 2019]. В работе [Li et al., 2019] по результатам исследований флюидных включений приводятся концентрации богатого фтором и хлором флюида от 1,4 до 12 мас.% NaCl-экв. При изучении флюидных включений в постмагматическом гидротермальном барите авторы работы [Shu and Liu, 2019] обнаружили около 0,2*m* фторида и до 0,02*m* сульфатной серы (здесь и далее *m* – моль/кг H<sub>2</sub>O). Авторы публикации [Xing et al., 2019] исследовали потенциал гранитных пород как источника F и металлов (Fe, РЗЭ и U), используя термодинамическое моделирование. После моделирования воздействия гидротермального раствора на 1 кг гранита ими установлено, что возможное выделение фтора при этом должно составлять 0,002–0,004*m* (пересчет с рис. 7 в работе [Xing et al., 2019]). Зачастую на ранних стадиях гидротермального РЗЭ рудообразования отмечается наличие апатита, монацита, ксенотима и флюорита, а на поздних стадиях барита [Mitchell and Smith, 2017], барита с целестином и монацитом [Shu and Liu, 2019], барита, стронцианита, целестина в ассоциации с монацитом и кальцитом при пониженных концентрациях флюида гидрокарбонатно-хлоридного состава при 150–250 °C [Prokopyev et al., 2016; 2023; 2020].

Распределению РЗЭ во флюидах в гидротермальных условиях посвящен целый ряд как экспериментальных работ, так и публикаций по термодинамическому моделированию. Наиболее значимы работы Мигдисова с соавторами [Migdisov and Williams-Jones, 2014; Migdisov et al., 2009; 2016], в которых приводятся как экспериментально определенные константы устойчивости отдельных хлоро-, фторо- и сульфатных комплексов, так и проводится анализ распределения ряда лантаноидов при повышенных температурах. Работа [Gysi et al., 2015] посвящена моделированию комплексообразования Ce, Y и Zr в зависимости от pH при 150 и 400 °C в присутствии карбонат-содержащей породы и флюида с концентрацией 0,2*m* H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0,4*m* HF и 0,4*m* HCl. Авторы [Perry and Gysi, 2018] приводят результаты численного моделирования комплексообразования в гидротермальных флюидах при температурах ~ 100–400 °C и давлениях до 1 кбар. Ими показано распределение по формам церия, неодима и эрбия в интервале 0,5 и 20 вес.% NaCl в зависимости от температуры, а также в системах с CO<sub>2</sub>–NaCl в зависимости от pH. В отличие от наших расчетов, в их моделях не учитывалось наличие F, P и S. В нашей предыдущей работе [Широнослова и Прокопьев, 2019] рассмотрено распределение по формам всех 14 лантаноидов + Y в высококонцентрированном охлаждающемся хлоридно-сульфатно-карбонатном флюиде с подчиненными концентрациями в нем фторида и сульфидной серы.

## 2. Методика

В настоящей работе термодинамическое исследование проведено с целью определения для всего ряда лантаноидов форм переноса и соотношения их при изменяющихся параметрах гидротермального флюида умеренной концентрации хлоридной, карбонатной и фторидной составляющих.  $T$ - $P$  параметры одновременного понижения температуры и давления флюида выбраны произвольно, исходя из общей логики процесса. Мы приняли за основу исходный состав раствора 1*m* NaCl + 0,5*m* H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,1*m* HF + 1 кг H<sub>2</sub>O (что соответствует примерно 8,5 % NaCl-экв.) в присутствии барита и целестина в качестве источника сульфатной серы. Для получения определенного pH дополнительно в нужных количествах вводились HCl и КОН. Источником РЗЭ в составе системы

являлся монацит, вводимый в избыточном количестве (около  $5 \times 10^{-3}$  моль), содержащий РЗЭ в соотношении (моли соответствующих фосфатов): La –  $1,3 \times 10^{-3}$ ; Ce –  $2,4 \times 10^{-3}$ ; Pr –  $2,7 \times 10^{-4}$ ; Nd –  $8,3 \times 10^{-4}$ ; Sm –  $1,17 \times 10^{-4}$ ; Eu –  $4,7 \times 10^{-6}$ ; Gd –  $9 \times 10^{-5}$ ; Tb –  $9,17 \times 10^{-6}$ ; Dy –  $3,8 \times 10^{-5}$ ; Ho –  $5,2 \times 10^{-8}$ ; Er –  $9,5 \times 10^{-6}$ ; Yb –  $2,7 \times 10^{-6}$ ; Lu –  $2 \times 10^{-7}$ . В качестве источника кальция использовался кальцит, как правило в количестве 0,1 моль. Количество барита и целестина было принято  $10^{-3}$  и  $10^{-4}$  моль соответственно. Такие значения были специально подобраны с помощью пробных вариантов расчетов с тем, чтобы эти минералы появлялись в равновесных расчетных ассоциациях при пониженных  $T$ - $P$  параметрах системы согласно природным данным [Shu and Liu, 2019]. В качестве возможных твердых фаз в равновесной минеральной ассоциации помимо исходных предусмотрена возможность образования идеальных твердых растворов монацита ( $\text{LnPO}_4$ , где Ln–La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd); РЗЭ-содержащего флюорита ( $\text{CaF}_2$ –(Ln, Y)F<sub>3</sub>) и РЗЭ-содержащего фторапатита ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ –(Ln, Y)<sub>3</sub>( $\text{PO}_4$ )<sub>3</sub>), где Ln весь ряд от La до Lu, ксенотима (Y, Ln)PO<sub>4</sub>, где Ln–Tb, Dy, Er, Yb, Lu и Sr-содержащего барита (Ba, Sr)SO<sub>4</sub>, а также стронцианита SrCO<sub>3</sub>. Стронцианит и витерит (BaCO<sub>3</sub>) образуют полный ряд твердых растворов, но этот твердый раствор опущен для упрощения расчетов из-за перегруженности системы уже учтенными пятью идеальными твердыми растворами: монацит, ксенотим, РЗЭ-содержащие фторапатит и флюорит, стронций содержащий барит.

Термодинамические расчеты проведены с использованием программного комплекса HCh [Shvarov, 2008; Shvarov and Bastrakov, 1999] в сочетании с термодинамической базой данных UNITHERM, дополненной новыми данными по РЗЭ фосфатам и хлоридным, фторидным и сульфатным комплексам лантаноидов во флюиде согласно последним экспериментальным данным [Gysi et al., 2016; 2015; Migdisov et al., 2016]. Данные для кальцита, флюорита и фторапатита заимствованы из [Robie and Hemingway, 1995]. Для водных гидроксокомплексов, бикарбонатных, карбонатных и фосфатных комплексов РЗЭ данные взяты из работы [Haas et al., 1995]. В исследовании [Стенанчикова и др., 2014] при обработке спектральных данных обнаружено, что в интервале значений pH от 8 до 11 в изучаемых растворах присутствуют, кроме моногидроксокомплексов лантаноидов  $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ , комплексные формы со стехиометрией  $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$  и  $\text{Ln}(\text{OH})_3^0$ , четвертый гидроксокомплекс не обнаружен, поэтому в настоящей работе мы исключили его из числа возможных РЗЭ форм в гидротермальных условиях. Термодинамические данные для базовых ионов и комплексов макросистемы заимствованы из базы данных SUPCRT [Johnson et al., 1992; Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997], а для HCl взяты из публикации [Tagirov et al., 1997]. В используемой программе коэффициенты активности частиц раствора рассчитываются по расширенному уравнению Дебая – Хюккеля, при этом предусмотрена возможность использования дополнительного параметра  $b$  для NaCl как базового электролита. Расчеты проведены для слабокислых и слабощелочных условий, предположительно соответствующих моделированию двух типов флюидов: грейзенизирующего-слабокислого и карбонатитообразующего-слабощелочного.

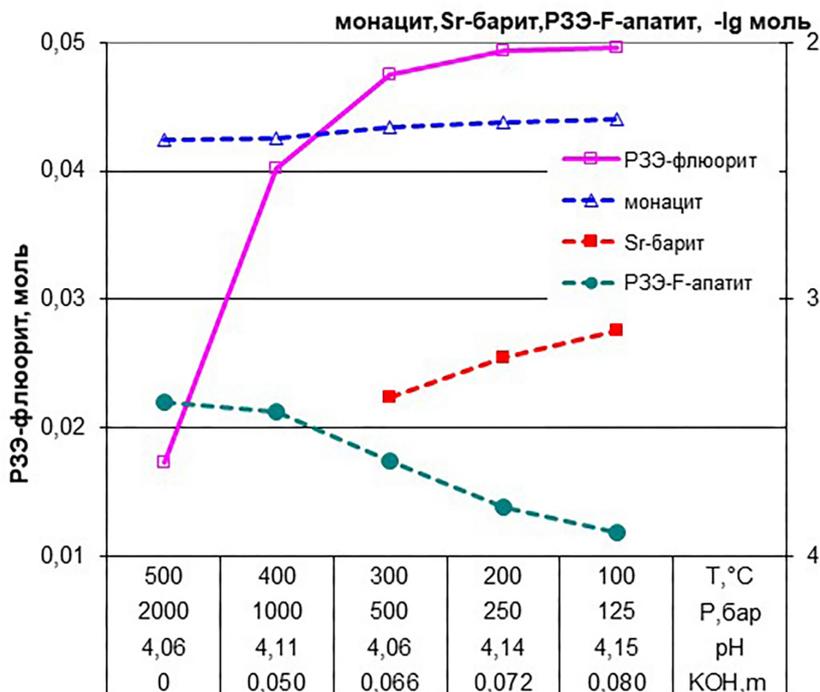
### 3. Результаты исследований

#### 3.1. Расчеты равновесий в слабокислых условиях

При воздействии на ассоциацию монацита с кальцитом в присутствии BaSO<sub>4</sub> и SrSO<sub>4</sub> слабокислого (pH = 4,1) охлаждающегося фторидно-карбонатно-хлоридного флюида во всем температурном интервале в равновесной минеральной ассоциации преобладающим оказывается редкоземельный флюорит (РЗЭ-флюорит).

Вторым по значимости является остаточный монацит (который был взят в избытке), затем редкоземельный фторапатит (РЗЭ-фторапатит). В интервале 300–100 °C появляется барит, содержащий незначительное количество Sr. Соотношение количеств этих равновесных фаз показано на рис. 1. Хорошо видно, что количество новообразованного РЗЭ-флюорита, показанное на левой оси ординат, резко возрастает с понижением  $T$ - $P$  параметров флюида, тогда как количество новообразованного РЗЭ фторапатита (показан на правой оси ординат) постепенно снижается при охлаждении флюида. Коли-

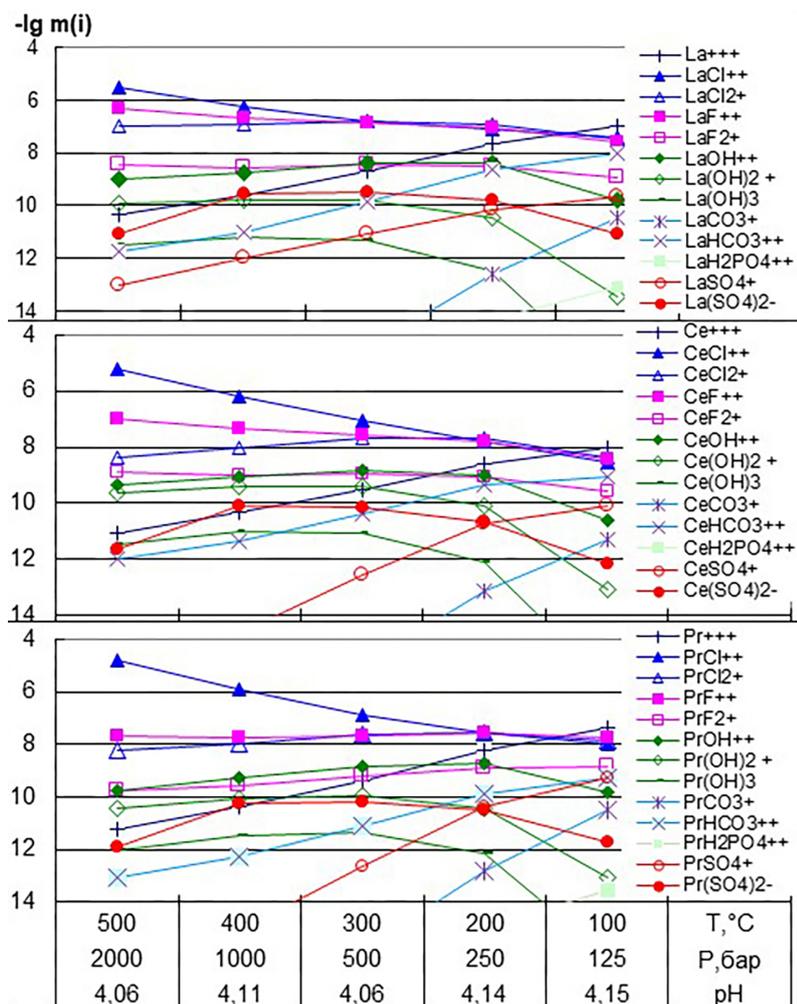
чество стронциобарита (также правая ось ординат) возрастает от  $4,1 \times 10^{-4}$  до  $7,6 \times 10^{-4}$  моль, при этом мольная доля  $\text{SrSO}_4$  в барите уменьшается от 0,012 до 0,0018 при снижении температуры от 300 до 100 °С. Исходный кальцит оказывается полностью израсходованным на образование редкоземельных флюорита и фторапатита.



**Рис. 1.** Соотношение количеств равновесных твердых фаз в зависимости от *T-P*- параметров системы при моделировании воздействия на ассоциацию монацит + кальцит + барит + целестин слабокислого фторидно-карбонатно-хлоридного охлаждающегося флюида. Исходный состав системы:  $0,1m \text{ CaCO}_3 + 5 \times 10^{-3}m$  монацит +  $10^{-3}m \text{ BaSO}_4 + 10^{-4}m \text{ SrSO}_4 + 1m \text{ NaCl} + 0,5m \text{ H}_2\text{CO}_3 + 0,1m \text{ HF} + 0,17m \text{ HCl} + m \text{ KOH} + 1 \text{ кг H}_2\text{O}$  (концентрацию KOH см. в подписи к оси абсцисс). РЗЭ-флюорит – РЗЭ-содержащий флюорит; РЗЭ-F-апатит – РЗЭ-содержащий фторапатит; Sr-барит – Sr-содержащий барит.

На рис. 2 приведено распределение по формам La, Ce и Pr – представителей легких РЗЭ (ЛРЗЭ) в слабокислом фторидно-карбонатно-хлоридном охлаждающемся флюиде, состав которого детально отображен на рис. 1 и в подрисуночной подписи к нему. Для всех трех лантаноидов отмечается преобладание первого хлорокомплекса  $\text{LnCl}^{+2}$  только при повышенных температурах, причем оно заметнее для церия и празеодима, тогда как у лантана уже при 300 °С и ниже наблюдается сближение концентраций второго хлорокомплекса и первого фторокомплекса. В области повышенных температур второе место по концентрации принадлежит первому фторокомплексу  $\text{LnF}^{+2}$ , концентрация которого начиная с 300 °С и ниже сравнивается с таковой хлорокомплексов, несмотря на возрастающее количество новообразованного РЗЭ-флюорита в этой области и на порядок превышающую исходную концентрацию хлорид-иона над фторидом. На третьем месте здесь оказывается второй хлорокомплекс ЛРЗЭ  $\text{LnCl}_2^+$ . Четвертую позицию у лантана и церия при 500–400 °С занимает второй фторокомплекс  $\text{LnF}_2^+$ . При понижении температуры в интервале 400–200 °С к нему присоединяется первый гидросокомплекс  $\text{LnOH}^{+2}$ . При 100 °С на первое место по концентрации выходит форма  $\text{Ln}^{+3}$ .

Распределение по формам Nd, Sm и Gd в равновесном слабокислом флюиде представлено на рис. 3. Для них также первую позицию при повышенных температурах занимает первый хлорокомплекс, концентрация которого у неодима и самария с понижением температуры уменьшается примерно на 2,5 порядка, как и общая их концентрация, тогда как у гадолиния она держится на одном уровне во всем температурном интервале



**Рис. 2.** Распределение по формам представителей легких РЗЭ (ЛРЗЭ) в слабокислом фторидно-карбонатно-хлоридном охлаждающемся флюиде (см. рис. 1). Здесь и далее  $m(i)$  – концентрация в моляльности (моль/кг  $H_2O$ ) каждой частицы, показанной в легенде.

и вплоть до температуры 200 °C концентрация первого хлорокомплекса оказывается соизмеримой с концентрациями вторых хлоро- и фторокомплексов.

У неодима и самария при 500–400 °C вторую позицию занимают их первые фторокомплексы, но у самария появляется дисульфатный комплекс  $Sm(SO_4)_2^-$ . У неодима при этих температурах дисульфатный комплекс занимает четвертое место по значимости после второго хлорокомплекса. С понижением температуры концентрация дисульфатного комплекса обоих лантаноидов резко падает и в балансе общей концентрации этих элементов уже не имеет значения. В интервале 200–100 °C возрастает роль первого фторокомплекса, а концентрация второго хлорокомплекса в этом интервале уменьшается от неодима к самарию и гадолинию, но при 100 °C на первое место у всех трех лантаноидов выходит форма  $Ln^{+3}$ .

Формы переноса тербия, диспрозия и эрбия – представителей тяжелых лантаноидов (ТРЗЭ) отображает рис. 4, и здесь картина резко меняется. У Tb до 200 °C, а у Dy до 300 °C главными комплексами оказываются  $LnSO_4^+$ , концентрации которых резко превышают (у тербия при 500–400 °C на целых 4 порядка) концентрации прочих форм в равновесном слабокислом флюиде. У тербия затем идут первый фторокомплекс, первый и второй хлорокомплексы, но вплоть до 200 °C на уровне  $10^{-12}m$  и только при 100 °C на первое место выходит частица  $Tb^{+3}$ , за нею следуют по порядку первые фторо- и хлорокомплексы, и затем вторые фторо- и хлорокомплексы. У диспрозия в интервале 500–300 °C на второе место (но уже значимое – около  $10^{-9,5}m$ ) также выходит

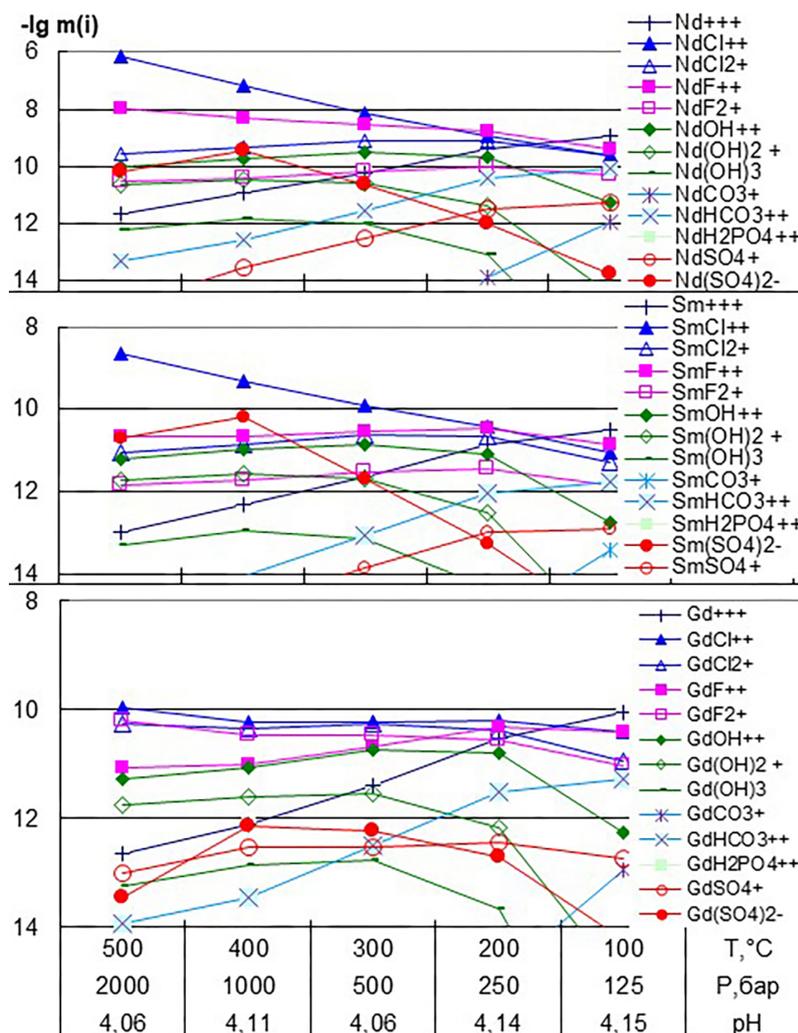


Рис. 3. Распределение по формам Nd, Sm и Gd в слабокислом фторидно-карбонатно-хлоридном охлаждающемся флюиде (см. рис. 1).

фторокомплекс, и на порядок ниже идут вместе первый и второй хлорокомплексы. При 200 градусах второй фторокомплекс выходит на первое место, и далее за ним близко следуют первые хлоро-, фторокомплексы и второй хлорокомплекс, с концентрацией которого сравнивается концентрация  $Dy^{+3}$ . При 100 °C порядок следования форм у диспрозия такой же как у тербия. У эрбия картина распределения его по формам в слабокислом флюиде отличается от тербия и диспрозия тем, что с понижением температуры общая концентрация его во флюиде возрастает, и на первом месте оказывается второй фторокомплекс от 500 вплоть до 200 °C. В этом же интервале последовательно идут первый и второй хлорокомплексы, при этом последний при 200 °C уступает место второму фторокомплексу и частице  $Er^{+3}$ . При 100 °C порядок следования форм у эрбия такой же как у тербия и диспрозия.

В целом можно видеть, что с повышением атомного номера лантаноида ведущая форма – первый хлорокомплекс для ЛРЗЭ – постепенно уступает место второму фторокомплексу  $LnF_2^+$ , но при 100 °C у всех лантаноидов на первое место выходит форма  $Ln^{+3}$ , затем идут первые фторо- и хлорокомплексы, и далее вторые фторо- и хлорокомплексы. Несмотря на низкую концентрацию сульфат-иона во флюиде, для тербия и диспрозия на первое место выходит моносulfатный комплекс. Из рисунков 2–4 можно видеть, что остальные из принятых в качестве возможных форм переноса (карбонатные, фосфатные и гидрокарбонатные комплексы) не играют существенной роли в транспорте РЗЭ слабокислым флюидом.

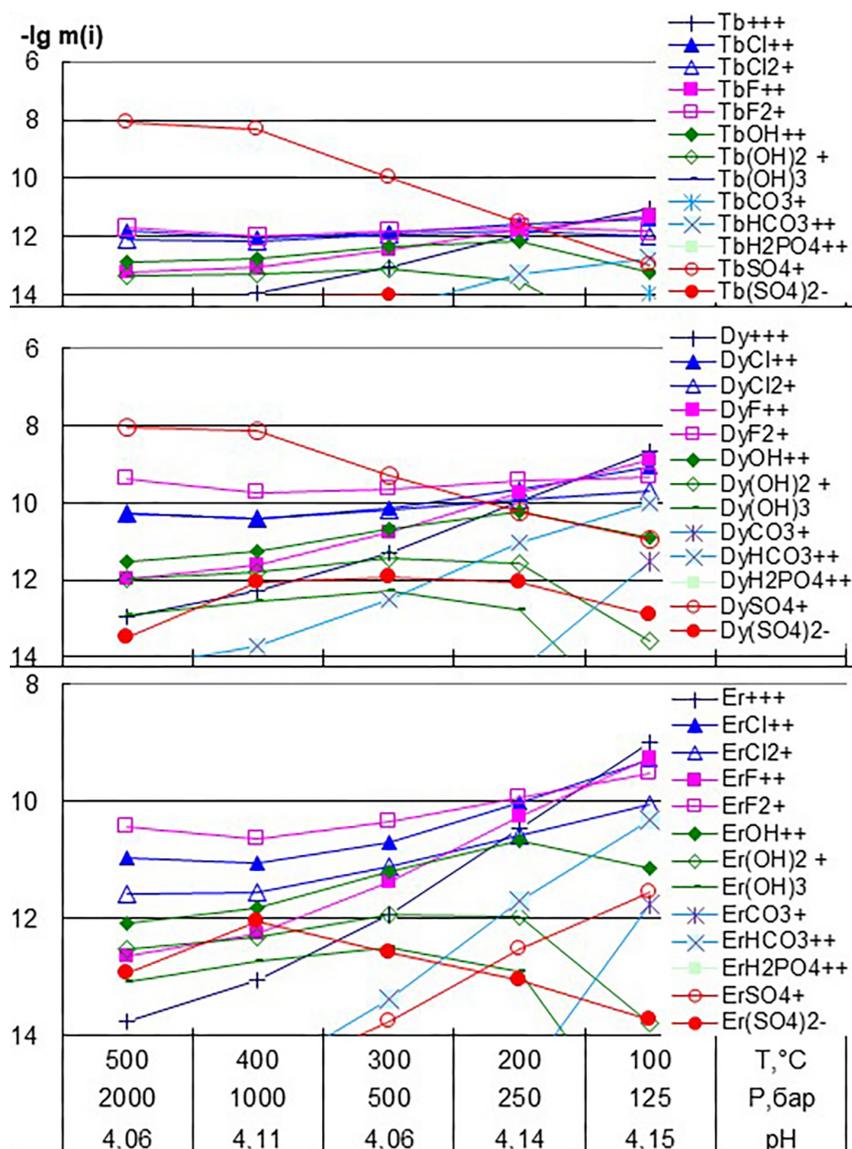
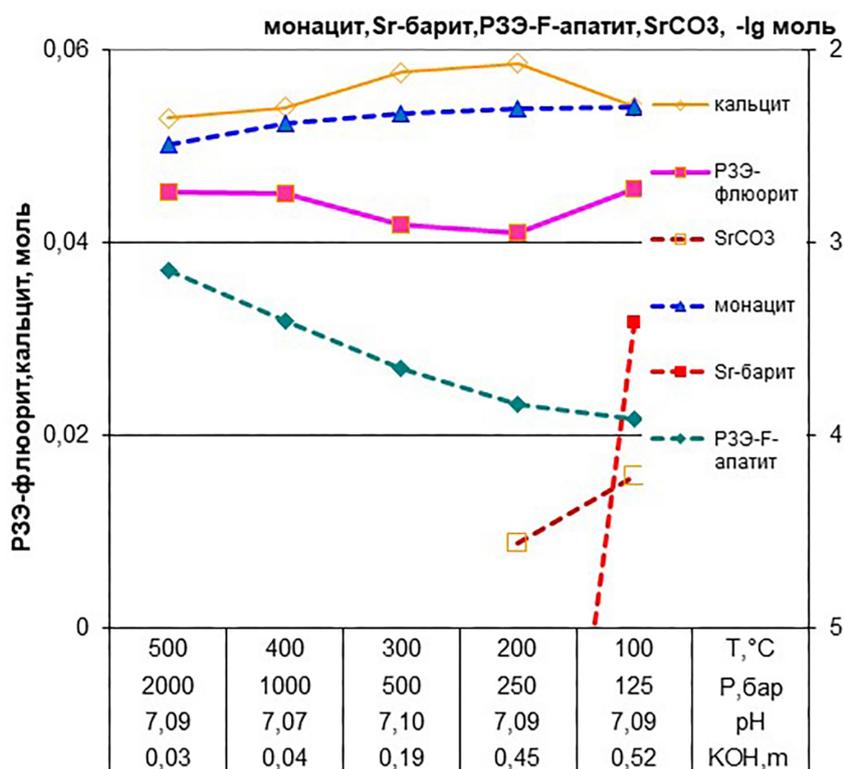


Рис. 4. Распределение по формам представителей тяжелых РЗЭ (ТРЗЭ) в слабокислом фторидно-карбонатно-хлоридном охлаждающемся флюиде (см. рис. 1).

### 3.2. Расчеты равновесий в слабощелочных условиях

Соотношение количеств равновесных твердых фаз при воздействии на исследуемую ассоциацию слабощелочного (pH = 7,1) фторидно-карбонатно-хлоридного охлаждающегося флюида приведено на рис. 5. На левой оси ординат показано количество молей оставшегося неизрасходованным кальцита и новообразованного за счет него флюорита (сплошные линии). Их кривые оказываются зеркальным отображением друг друга; так при 300 и 200 °C получены несколько более высокие значения pH, что способствует сохранению исходного кальцита и одновременному уменьшению количества равновесного флюорита.

Правая ось ординат рис. 5 отражает количества неизрасходованного монацита и новообразованных РЗЭ-содержащего фторapatита, стронцианита (SrCO<sub>3</sub>) и Sr-содержащего барита (штриховые линии). Хорошо видно, что при понижении температуры количество монацита несколько возрастает, тогда как концентрация фторapatита заметно уменьшается. Несмотря на низкое содержание в исходном составе системы, стронций при 200 и 100 °C выделяется в виде самостоятельной фазы – стронцианита, а при 100 °C еще и входит в состав Sr-содержащего барита. Таким образом, наличие

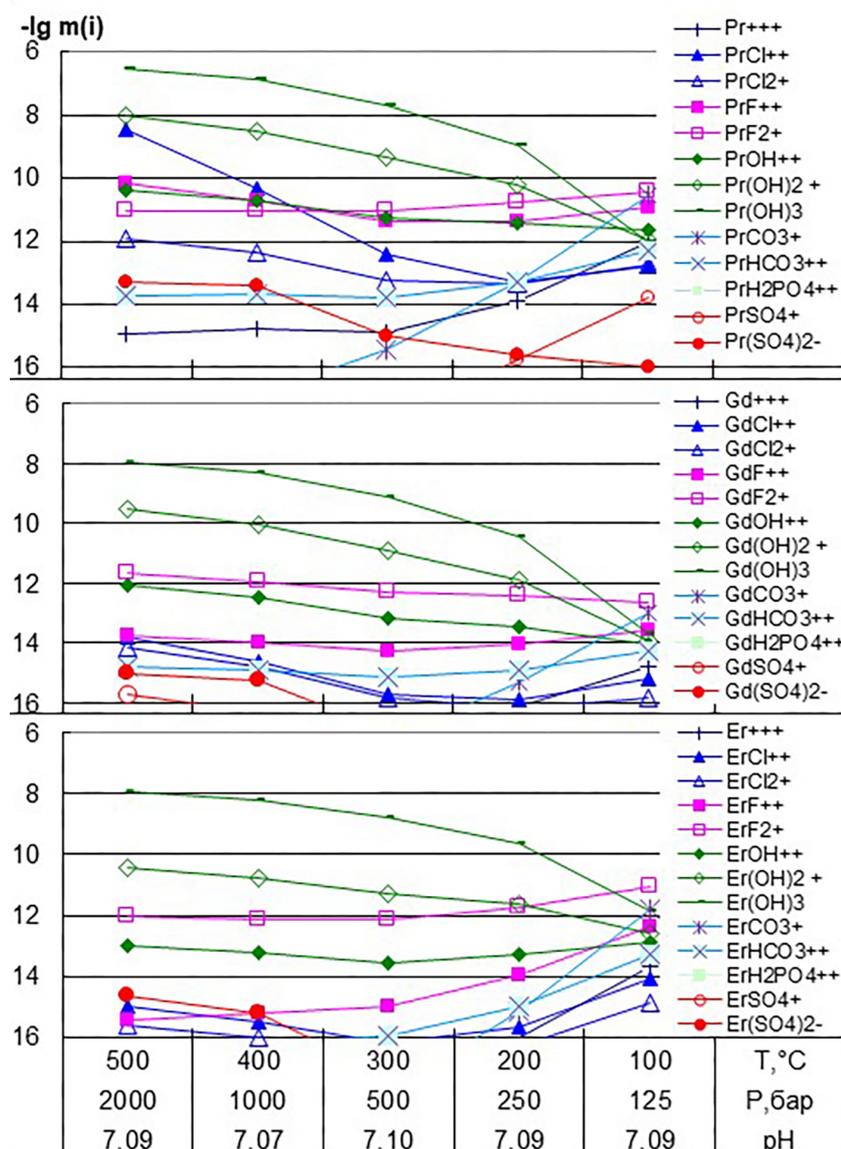


**Рис. 5.** Соотношение количеств равновесных твердых фаз в зависимости от *T-P-X* параметров системы при моделировании воздействия на ассоциацию монацит + кальцит + барит + целестин слабощелочного фторидно-карбонатно-хлоридного охлаждающегося флюида. Исходный состав системы:  $0,1m \text{ CaCO}_3 + 5 \times 10^{-3}m \text{ монацит} + 10^{-3}m \text{ BaSO}_4 + 10^{-4}m \text{ SrSO}_4 + 1m \text{ NaCl} + 0,5m \text{ H}_2\text{CO}_3 + 0,1m \text{ HF} + m \text{ KOH} + 1 \text{ кг H}_2\text{O}$  (концентрацию KOH см. в подписи к оси абсцисс). PЗЭ-флюорит – PЗЭ-содержащий флюорит; PЗЭ-F-апатит – PЗЭ-содержащий фторапатит; Sr-барит – Sr-содержащий барит.

в природной минеральной ассоциации стронцианита можно расценивать как показатель повышенной щелочности рудообразующего флюида.

Формы нахождения лантаноидов в рассматриваемом варианте слабощелочного флюида отражены на [рис. 6](#) избирательно: в качестве представителя ЛРЗЭ приведен празеодим, средних – гадолиний и ТРЗЭ – эрбий. Это обусловлено тем, что преобладающими формами для всех РЗЭ в слабощелочном варианте являются гидроксокомплексы  $\text{Ln}(\text{OH})_3^0 > \text{Ln}(\text{OH})_2^+$ .  $\text{Ln}(\text{OH})^{+2}$  занимает как правило четвертую позицию, а третьими по концентрации при высоких температурах оказываются для ЛРЗЭ первые хлоро- и фторокомплексы.

Начиная с 200 °C у празеодима происходит инверсия стехиометрии фторокомплексов:  $\text{PrF}_2^+ > \text{PrF}^{+2}$ , при этом концентрация хлорокомплекса резко понижается, и уже не вносит значимой доли в транспорт празеодима. К 100 °C концентрация его гидроксокомплексов также значительно понижается, и на первое место выходят фторокомплексы в соотношении:  $\text{PrF}_2^+ > \text{PrF}^{+2}$ . Между ними промежуточное место занимает карбонатный комплекс  $\text{PrCO}_3^+$ , концентрация которого резко возросла именно при 100 °C. Для средних (Gd) и тяжелых РЗЭ (Er) вплоть до 200 °C третью позицию после гидроксокомплексов занимает второй фторокомплекс  $\text{LnF}_2^+$ , который оказывается лидирующим при 100 °C, как и для празеодима. Следует заметить, что при 100 °C соотношение форм переноса для гадолиния аналогично таковому для празеодима, тогда как у эрбия между вторым и первым фторокомплексами оказываются с равными концентрациями карбонатный комплекс  $\text{ErCO}_3^+$  и нейтральный гидроксокомплекс  $\text{Er}(\text{OH})_3^0$ .



**Рис. 6.** Распределение по формам Pr, Gd и Er представителей легких, средних и тяжелых РЗЭ в слабощелочном фторидно-карбонатно-хлоридном охлаждающемся флюиде:  $0,1m \text{ CaCO}_3 + 5 \times 10^{-3}m \text{ монацит} + 10^{-3}m \text{ BaSO}_4 + 10^{-4}m \text{ SrSO}_4 + 1m \text{ NaCl} + 0,5m \text{ H}_2\text{CO}_3 + 0,1m \text{ HF} + m \text{ КОН} + 1 \text{ кг H}_2\text{O}$  (концентрацию КОН см. в подписи к оси абсцисс рис. 5).

#### 4. Обсуждение результатов

Обобщая вышесказанное, обратим внимание на то, что два варианта расчетов по кислотности-щелочности системы предположительно соответствуют моделированию воздействия двух типов флюидов: грейзенизирующего-слабокислого и карбонатито-образующего-слабощелочного. При этом нахождение в природных минеральных ассоциациях карбонатитовых месторождений РЗЭ стронцианита и кальцита [Prokopyev et al., 2016; 2020] можно воспринимать как указание на повышенную щелочность рудообразующей среды.

Авторы исследования [Tillberg et al., 2019], посвященного изучению фракционирования РЗЭ в грейзенах и связанной с ними жильной минерализации, приходят к выводу, что богатые хлором грейзеновые и жильные флюиды с температурой до 430 °C способствовали транспорту РЗЭ в виде хлоридных комплексов более устойчивых к ЛРЗЭ, чем к ТРЗЭ. Они также предполагают, что гидроксид не был значительным транспортным агентом на ранних стадиях грейзена, поскольку флюиды скорее всего имели низкий pH.

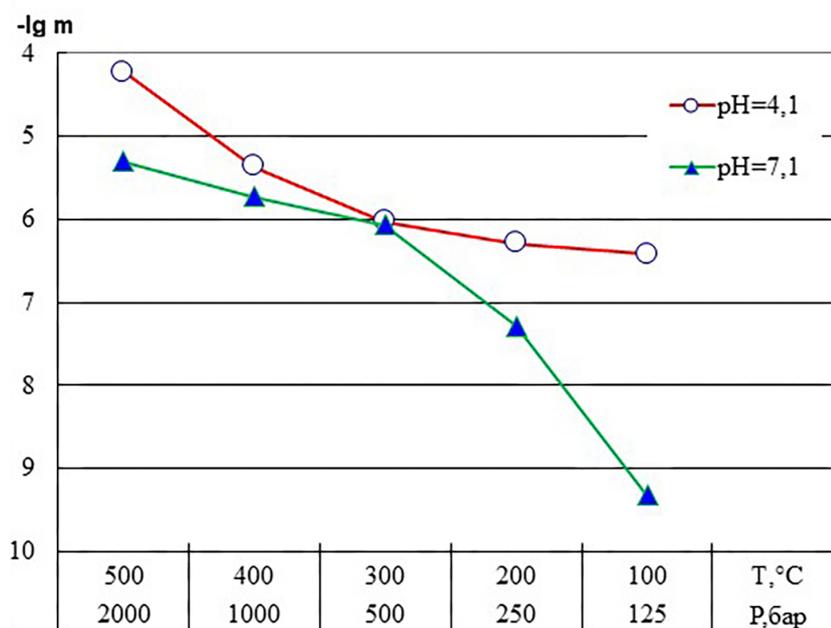
Это согласуется с результатами наших расчетов в слабокислых условиях: в области повышенных температур отчетливо прослеживается преобладание хлорокомплекса для легких РЗЭ и его подчиненная значимость для тяжелых лантаноидов (см. рис. 2 и 4).

Сопоставление результатов, представленных на рис. 2–4 показывает, что в слабокислых условиях рудообразования возможно фракционирование лантаноидов с преимущественным выносом легких и осаждением тяжелых РЗЭ во всем охваченном расчетами интервале температур. Так для легких РЗЭ при 500 °С ведущий хлорокомплекс обеспечивает концентрацию порядка  $10^{-5}m$ , а при 100 °С общая концентрация РЗЭ составляет около  $10^{-8}m$  (рис. 2). Для представителей тяжелых лантаноидов Tb и Dy даже при 500–400 °С максимальная их концентрация составляет величину на 3 порядка ниже ( $10^{-8}m$ ), а для Er во всем температурном интервале колеблется на уровне  $10^{-10}$ – $10^{-9}m$  (рис. 4).

В работе Лиу с соавторами [Liu et al., 2018] приводится интересный материал по изучению флюидных включений в минералах карбонатитового F-РЗЭ месторождения Маониупинг (Maoniuping, Китай). Ими обнаружены кристалло-флюидные включения с сульфатсодержащими фазами, гомогенизация которых происходит при температуре 300–400 °С, при этом захват таких включений происходил при понижении температуры минералообразующей гидротермальной системы, вызывая одновременное понижение концентрации флюидов. Отмечается, что во включениях в низкотемпературном флюорите (110–230 °С) обнаруживается довольно низкая соленость порядка 0,9–1,4 мас.% NaCl-экв. К аналогичному выводу приходят авторы работы [Zheng et al., 2021], предполагающие, что рудные флюиды эволюционировали от гидротермальной стадии I (фенизация при высоких температурах ~480 °С), где они представляли собой высококонцентрированную высокотемпературную кислую флюидную систему (pH < 3,5), до гидротермальной стадии II (кристаллизация кальцита, кварца, барита и флюорита при температурах 300–350 °С) и солености ~20 мас.% NaCl-экв., а затем происходил переход на стадию кристаллизации РЗЭ минералов при температурах ~200 °С и низкой солености ~ 9 мас.% NaCl-экв. Результаты наших расчетов показывают, что устойчивость кальцита может свидетельствовать о повышенной щелочности флюидов, поэтому можно предположить, что на гидротермальной стадии II произошло повышение щелочности среды рудообразования. Распределение РЗЭ по формам в высококонцентрированном охлаждающемся хлоридно-сульфатно-карбонатном флюиде рассмотрено в нашей предыдущей работе [Широнослова и Прокопьев, 2019].

В настоящей работе, посвященной распределению РЗЭ по формам в растворах умеренной концентрации, установлено, что в случае слабощелочного фторидно-карбонатно-хлоридного охлаждающегося флюида при температурах до 200 °С решающее значение имеют гидросокомплексы. При этом в интервале температур 500–200 °С наблюдается превышение концентраций легких РЗЭ над тяжелыми на два порядка, что может свидетельствовать о преимущественном выносе легких РЗЭ по сравнению с тяжелыми при повышенных *T-P* параметрах рудообразования. На рис. 7 приведено сравнение суммарных концентраций РЗЭ в прореагировавших с твердофазовой ассоциацией равновесных слабокислых и слабощелочных флюидах. Хорошо видно, что слабокислые условия как в высокотемпературной, так и в области пониженных температур, более способствуют переходу РЗЭ во флюид по сравнению со слабощелочными флюидами, и только в среднетемпературных условиях рудоносность флюидов уравнивается.

В случае слабощелочного варианта можно предположить, что одним из недостатков моделирования является неучет вхождения лантаноидов в состав равновесного кальцита. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными показывает, что сделанное допущение не должно повлиять на конечный результат. Так, исследователи [Perry and Gysi, 2020] провели эксперименты по вхождению всего ряда лантаноидов в кальцит при 200 °С. По их данным наиболее совместимым с кальцитом оказывается лантан, и при 200 °С (согласно рис. 2 и 4 их статьи) его мольная доля в кальците составляет  $3 \times 10^{-5}$ . В нашем расчете количество кальцита при 200 °С (рис. 5) составляет  $5,86 \times 10^{-2}$  моль, и в таком случае количество La в CaCO<sub>3</sub> должно составлять



**Рис. 7.** Суммарная концентрация РЗЭ в равновесных слабокислом (pH = 4,1) и слабощелочном (pH = 7,1) флюидах в зависимости от T-P параметров системы.

порядка  $1,8 \times 10^{-6}$  моль. В наших расчетах при 200 °C pH = 7,09 общее содержание лантана составляет около  $10^{-9} m$ , при этом он осаждается преимущественно с монацитом ( $1,24 \times 10^{-3}$  моль), меньше с РЗЭ-флюоритом ( $8,2 \times 10^{-5}$  моль) и в пренебрежимо малом количестве с РЗЭ-фторапатитом ( $2 \times 10^{-7}$  моль). Таким образом, на примере наиболее совместимого с кальцитом лантана, неучет соосаждения лантаноидов с кальцитом в нашем случае не должен сказаться на конечном результате расчетов.

Следует также оговориться, что резко преобладающая концентрация гидроксокомплексов в слабощелочном флюиде может оказаться завышенной, т.к. исходные термодинамические данные для них получены экстраполяцией от комнатных температур [Haas et al., 1995]. Это вызывает необходимость дальнейших экспериментальных исследований устойчивости этих комплексов РЗЭ при повышенных температурах. В целом, полученные результаты показывают скорее основные тенденции изменения количеств равновесных твердых фаз в зависимости от T-P-X параметров системы, т.к. точность расчетов ограничена использованием модели идеальных твердых растворов, которая в данном случае даёт первое приближение из-за отсутствия структурного соответствия между соответствующими конечными членами.

### 5. Заключение

С помощью проведенных термодинамических расчетов показано, что слабокислые условия как в высокотемпературной, так и в области пониженных температур, более способствуют накоплению РЗЭ во флюиде по сравнению со слабощелочными флюидами. В слабокислых условиях равновесная минеральная ассоциация представлена редкоземельным флюоритом, монацитом, редкоземельным фторапатитом и Sr-содержащим баритом. Установлено, что в слабокислом фторидно-карбонатно-хлоридном охлаждающемся флюиде наблюдается большая устойчивость хлоридных комплексов ЛРЗЭ, чем ТРЗЭ. Отметим, что в слабокислом варианте флюида даже при 100 °C карбонатный и гидрокарбонатный комплексы не вносят существенного вклада в общую концентрацию лантаноидов в растворе.

В случае слабощелочного варианта условий системы равновесная минеральная ассоциация представлена монацитом, РЗЭ-флюоритом, РЗЭ-фторапатитом, кальцитом, Sr-содержащим баритом и стронцианитом. Появление кальцита и стронцианита в природных ассоциациях может служить указанием на повышенную щелочность среды

рудообразования. В равновесном слабощелочном флюиде вплоть до 200 °С для всех РЗЭ преобладающими оказываются гидроксокомплексы при соотношении  $\text{Ln}(\text{OH})_3^0 > \text{Ln}(\text{OH})_2^+$ . К 100 °С концентрация гидроксокомплексов значительно понижается, и на первое место выходят фторокомплексы в соотношении:  $\text{LnF}_2^+ > \text{LnF}^{+2}$ . Фосфатные комплексы в исследованных условиях во всем температурном интервале не вносят вклада в транспорт РЗЭ, также как гидрокарбонатный и карбонатный комплексы при повышенных температурах, но исходные термодинамические данные для них получены экстраполяцией от комнатных температур [Haas *et al.*, 1995].

**Благодарности.** Авторы благодарны рецензентам за ценные замечания, что позволило улучшить качество работы. Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН (122041400241-5). Численные эксперименты в щелочных системах проведены за счет средств гранта РНФ 22-17-00078.

### Список литературы

- Степанчикова С. А., Битейкина Р. П., Широносова Г. П. и др. Экспериментальное изучение поведения гидроксидных комплексов в близонейтральных и щелочных растворах редкоземельных элементов и иттрия при 25 °С // Геология и геофизика. — 2014. — Т. 55, № 8. — С. 1188–1193.
- Широносова Г. П., Прокопьев И. Р. Термодинамическое моделирование распределения РЗЭ+Y по формам в охлаждающихся богатых сульфатной серой флюидах // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2019. — Т. 330, № 11. — С. 7–18. — DOI: [10.18799/24131830/2019/11/2343](https://doi.org/10.18799/24131830/2019/11/2343).
- Gysi A. P., Harlov D., Filho D. C., *et al.* Experimental determination of the high temperature heat capacity of a natural xenotime-(Y) solid solution and synthetic DyPO<sub>4</sub> and ErPO<sub>4</sub> endmembers // *Thermochimica Acta*. — 2016. — Vol. 627–629. — P. 61–67. — DOI: [10.1016/j.tca.2016.01.016](https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.01.016).
- 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  $p_{\text{sat}}$  // *Chemical Geology*. — 2015. — Vol. 401. — P. 83–95. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2015.02.023](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.023).
- Haas J. R., Shock E. L., Sassani D. C. 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 // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1995. — Vol. 59, no. 21. — P. 4329–4350. — DOI: [10.1016/0016-7037\(95\)00314-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00314-P).
- Hatch G. P. Dynamics in the Global Market for Rare Earths // *Elements*. — 2012. — Vol. 8, no. 5. — P. 341–346. — DOI: [10.2113/gselements.8.5.341](https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.341).
- 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 // *Computers & Geosciences*. — 1992. — Vol. 18, no. 7. — P. 899–947. — DOI: [10.1016/0098-3004\(92\)90029-q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-q).
- Li J., Liu C., Liu X., *et al.* Tantalum and niobium mineralization from F- and Cl-rich fluid in the lepidolite-rich pegmatite from the Renli deposit in northern Hunan, China: Constraints of fluid inclusions and lepidolite crystallization experiments // *Ore Geology Reviews*. — 2019. — Vol. 115. — P. 103187. — DOI: [10.1016/j.oregeorev.2019.103187](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103187).
- Liu Y., Chakmouradian A. R., Hou Z., *et al.* Development of REE mineralization in the giant Maoniuping deposit (Sichuan, China): insights from mineralogy, fluid inclusions, and trace-element geochemistry // *Mineralium Deposita*. — 2018. — Vol. 54, no. 5. — P. 701–718. — DOI: [10.1007/s00126-018-0836-y](https://doi.org/10.1007/s00126-018-0836-y).
- Migdisov A. A., Williams-Jones A. E. Hydrothermal transport and deposition of the rare earth elements by fluorine-bearing aqueous liquids // *Mineralium Deposita*. — 2014. — Vol. 49, no. 8. — P. 987–997. — DOI: [10.1007/s00126-014-0554-z](https://doi.org/10.1007/s00126-014-0554-z).
- Migdisov A. 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 // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2009. — Vol. 73, no. 23. — P. 7087–7109. — DOI: [10.1016/j.gca.2009.08.023](https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.023).
- Migdisov A. A., Williams-Jones A., Brugger J., *et al.* Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations // *Chemical Geology*. — 2016. — Vol. 439. — P. 13–42. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2016.06.005](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.005).
- Mitchell R. H., Smith D. L. Geology and mineralogy of the Ashram Zone carbonatite, Eldor Complex, Quebec // *Ore Geology Reviews*. — 2017. — Vol. 86. — P. 784–806. — DOI: [10.1016/j.oregeorev.2017.04.004](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.04.004).

- Nikolenko A. M., Redina A. A., Doroshkevich A. G., *et al.* The origin of magnetite-apatite rocks of Mushgai-Khudag Complex, South Mongolia: mineral chemistry and studies of melt and fluid inclusions // *Lithos*. — 2018. — Vol. 320/321. — P. 567–582. — DOI: [10.1016/j.lithos.2018.08.030](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.08.030).
- Perry E., Gysi A. P. Hydrothermal calcite-fluid REE partitioning experiments at 200 °C and saturated water vapor pressure // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2020. — Vol. 286. — P. 177–197. — DOI: [10.1016/j.gca.2020.07.018](https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.07.018).
- Perry E. P., Gysi A. P. Rare Earth Elements in Mineral Deposits: Speciation in Hydrothermal Fluids and Partitioning in Calcite // *Geofluids*. — 2018. — Vol. 2018. — P. 1–19. — DOI: [10.1155/2018/5382480](https://doi.org/10.1155/2018/5382480).
- Prokopyev I., Borisenko A., Borovikov A., *et al.* Origin of REE-rich ferrocarnatites in southern Siberia (Russia): implications based on melt and fluid inclusions // *Mineralogy and Petrology*. — 2016. — Vol. 110, no. 6. — P. 845–859. — DOI: [10.1007/s00710-016-0449-z](https://doi.org/10.1007/s00710-016-0449-z).
- Prokopyev I., Doroshkevich A., Redina A. Brine-Melts and Fluids of the Fe-F-P-(Ba)-(Sr)-REE Central Asian Carbonatite Province (Southern Siberia and Mongolia): The Petrogenetic Aspects // *Minerals*. — 2023. — Vol. 13, no. 4. — P. 573. — DOI: [10.3390/min13040573](https://doi.org/10.3390/min13040573).
- Prokopyev I., Kozlov E., Fomina E., *et al.* Mineralogy and Fluid Regime of Formation of the REE-Late-Stage Hydrothermal Mineralization of Petyayan-Vara Carbonatites (Vuoriyarvi, Kola Region, NW Russia) // *Minerals*. — 2020. — Vol. 10, no. 5. — P. 405. — DOI: [10.3390/min10050405](https://doi.org/10.3390/min10050405).
- Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> pascals) pressure and at higher temperatures : tech. rep. — 1995. — DOI: [10.3133/b2131](https://doi.org/10.3133/b2131).
- Shock E. L., Sassani D. C., Willis M., *et al.* Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1997. — Vol. 61, no. 5. — P. 907–950. — DOI: [10.1016/S0016-7037\(96\)00339-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00339-0).
- Shu X., Liu Y. Fluid inclusion constraints on the hydrothermal evolution of the Dalucao Carbonatite-related REE deposit, Sichuan Province, China // *Ore Geology Reviews*. — 2019. — Vol. 107. — P. 41–57. — DOI: [10.1016/j.oregeorev.2019.02.014](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.02.014).
- Shvarov Y. V. HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows // *Geochemistry International*. — 2008. — T. 46, № 8. — С. 834–839. — DOI: [10.1134/S0016702908080089](https://doi.org/10.1134/S0016702908080089). — URL: <https://doi.org/10.1134/S0016702908080089>.
- Shvarov Y. V., Bastrakov E. N. HCh: a Software Package for Geochemical Equilibrium Modeling: User's Guide. — Australian Geological Survey Organisation, 1999.
- Sverjensky D. A., Shock E. L., Helgeson H. C. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kb // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1997. — Vol. 61, no. 7. — P. 1359–1412. — DOI: [10.1016/s0016-7037\(97\)00009-4](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00009-4).
- Tagirov B. R., Zotov A. V., Akinfiev N. 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. — Vol. 61, no. 20. — P. 4267–4280. — DOI: [10.1016/s0016-7037\(97\)00274-3](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00274-3).
- Tillberg M., Maskenskaya O. M., Drake H., *et al.* Fractionation of Rare Earth Elements in Greisen and Hydrothermal Veins Related to A-Type Magmatism // *Geofluids*. — 2019. — Vol. 2019. — P. 1–20. — DOI: [10.1155/2019/4523214](https://doi.org/10.1155/2019/4523214).
- Xing Y., Etschmann B., Liu W., *et al.* The role of fluorine in hydrothermal mobilization and transportation of Fe, U and REE and the formation of IOCG deposits // *Chemical Geology*. — 2019. — Vol. 504. — P. 158–176. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2018.11.008](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.11.008).
- Yu G.-Y., Li S.-D., Wang Y.-C., *et al.* Fluid Evolution and Ore Genesis of the Qibaoshan Polymetallic Ore Field, Shandong Province, China: Constraints from Fluid Inclusions and H-O-S Isotopic Compositions // *Minerals*. — 2019. — Vol. 9, no. 7. — P. 394. — DOI: [10.3390/min9070394](https://doi.org/10.3390/min9070394).
- Zheng X., Liu Y., Zhang L. The role of sulfate-, alkali-, and halogen-rich fluids in mobilization and mineralization of rare earth elements: Insights from bulk fluid compositions in the Mianning-Dechang carbonatite-related REE belt, southwestern China // *Lithos*. — 2021. — Vol. 386/387. — P. 106008. — DOI: [10.1016/j.lithos.2021.106008](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106008).

REE SPECIATION IN FLUORIDE-CARBONATE-CHLORIDE COOLING  
HYDROTHERMAL FLUIDS IN THE PRESENCE OF BARITE AND  
CELESTINE (THERMODYNAMIC MODELING)Galina Shironosova <sup>\*\*1</sup>, Ilya Prokopyev <sup>1,2</sup><sup>1</sup>Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia<sup>2</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia**\*\*Correspondence to:** Galina P. Shironosova, shiron@igm.nsc.ru

A thermodynamic study was carried out in order to determine the forms of transport for the entire series of lanthanides and their ratio with changing parameters of a hydrothermal fluid of moderate concentrations of chloride, carbonate and fluoride components. Hydrothermal solution, cooling from 500 to 100 °C, affected barite and celestine, which are used as a source of sulfate sulfur, monazite as a source of rare earth elements (REE) and phosphorus, and calcite as a source of calcium. It has been established that, under weakly acidic (pH about 4.1) conditions, the equilibrium mineral association is represented by rare earth fluorite, monazite, rare earth fluorapatite, and strontio-barite. In the high-temperature region for light and medium REE, the leading is the first chlorocomplex  $\text{LnCl}^{+2}$ . For heavy REE, the second fluorine complex  $\text{LnF}_2^+$  takes the first place, except for terbium and dysprosium, for which a sharp predominance of the sulfate complex is revealed. A special picture is observed at 100 °C: the leading position is occupied by  $\text{Ln}^{+3}$  for both light and heavy REE. In the case of a near neutral weakly alkaline fluid (pH about 7.1), the equilibrium mineral association is represented by calcite, monazite, REE-fluorite, REE-fluorapatite, strontio-barite, and strontianite. The appearance of the latter in natural associations may serve as an indication of the increased alkalinity of the ore-forming environment. In an equilibrium weakly alkaline fluid up to 200 °C, hydroxocomplexes are prevalent for all REEs with the ratio  $\text{Ln}(\text{OH})_3^0 > \text{Ln}(\text{OH})_2^+$ . The first chloro complex for light REE at 500–400 °C, and the second fluoro complex for medium and heavy REEs follow them. At 100 °C, the concentration of hydroxocomplexes sharply decreases, and fluorine and carbonate complexes come to the fore. In general, there is an increased stability of the first chlorocomplex in the high-temperature region, and with decreasing temperature, the role of REE fluoro-complexes increases. Two variants of acidity-alkalinity calculations presumably correspond to modeling of two types of fluids: greisenizing – weakly acidic and carbonatite-forming – weakly alkaline.

**Keywords:** lanthanides, transport forms, hydrothermal fluids, monazite, rare earth fluorite, rare earth fluorapatite, barite, celestine, strontianite

Received: 11 January 2022

Accepted: 3 July 2023

Published: 30 December 2023



© 2023. The Authors.

**Citation:** Shironosova, Galina, and Prokopyev, Ilya (2023), REE Speciation in Fluoride-Carbonate-Chloride Cooling Hydrothermal Fluids in the Presence of Barite and Celestine (Thermodynamic Modeling), *Russian Journal of Earth Sciences*, 23, ES5009, <https://doi.org/10.2205/2023ES000859> EDN: IGMQVP

## References

- Gysi A. P., Harlov D., Filho D. C., *et al.* Experimental determination of the high temperature heat capacity of a natural xenotime-(Y) solid solution and synthetic DyPO<sub>4</sub> and ErPO<sub>4</sub> endmembers // *Thermochimica Acta*. — 2016. — Vol. 627–629. — P. 61–67. — DOI: [10.1016/j.tca.2016.01.016](https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.01.016).
- 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  $p_{sat}$  // *Chemical Geology*. — 2015. — Vol. 401. — P. 83–95. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2015.02.023](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.023).
- Haas J. R., Shock E. L., Sassani D. C. 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 // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1995. — Vol. 59, no. 21. — P. 4329–4350. — DOI: [10.1016/0016-7037\(95\)00314-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00314-P).
- Hatch G. P. Dynamics in the Global Market for Rare Earths // *Elements*. — 2012. — Vol. 8, no. 5. — P. 341–346. — DOI: [10.2113/gselements.8.5.341](https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.341).
- 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 // *Computers & Geosciences*. — 1992. — Vol. 18, no. 7. — P. 899–947. — DOI: [10.1016/0098-3004\(92\)90029-q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-q).
- Li J., Liu C., Liu X., *et al.* Tantalum and niobium mineralization from F- and Cl-rich fluid in the lepidolite-rich pegmatite from the Renli deposit in northern Hunan, China: Constraints of fluid inclusions and lepidolite crystallization experiments // *Ore Geology Reviews*. — 2019. — Vol. 115. — P. 103187. — DOI: [10.1016/j.oregeorev.2019.103187](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103187).
- Liu Y., Chakhmouradian A. R., Hou Z., *et al.* Development of REE mineralization in the giant Maoniuping deposit (Sichuan, China): insights from mineralogy, fluid inclusions, and trace-element geochemistry // *Mineralium Deposita*. — 2018. — Vol. 54, no. 5. — P. 701–718. — DOI: [10.1007/s00126-018-0836-y](https://doi.org/10.1007/s00126-018-0836-y).
- Migdisov A., Williams-Jones A., Brugger J., *et al.* Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations // *Chemical Geology*. — 2016. — Vol. 439. — P. 13–42. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2016.06.005](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.005).
- Migdisov A. A., Williams-Jones A. E. Hydrothermal transport and deposition of the rare earth elements by fluorine-bearing aqueous liquids // *Mineralium Deposita*. — 2014. — Vol. 49, no. 8. — P. 987–997. — DOI: [10.1007/s00126-014-0554-z](https://doi.org/10.1007/s00126-014-0554-z).
- Migdisov A. 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 // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2009. — Vol. 73, no. 23. — P. 7087–7109. — DOI: [10.1016/j.gca.2009.08.023](https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.023).
- Mitchell R. H., Smith D. L. Geology and mineralogy of the Ashram Zone carbonatite, Eldor Complex, Quebec // *Ore Geology Reviews*. — 2017. — Vol. 86. — P. 784–806. — DOI: [10.1016/j.oregeorev.2017.04.004](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.04.004).
- Nikolenko A. M., Redina A. A., Doroshkevich A. G., *et al.* The origin of magnetite-apatite rocks of Mushgai-Khudag Complex, South Mongolia: mineral chemistry and studies of melt and fluid inclusions // *Lithos*. — 2018. — Vol. 320/321. — P. 567–582. — DOI: [10.1016/j.lithos.2018.08.030](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.08.030).
- Perry E., Gysi A. P. Hydrothermal calcite-fluid REE partitioning experiments at 200 °C and saturated water vapor pressure // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2020. — Vol. 286. — P. 177–197. — DOI: [10.1016/j.gca.2020.07.018](https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.07.018).
- Perry E. P., Gysi A. P. Rare Earth Elements in Mineral Deposits: Speciation in Hydrothermal Fluids and Partitioning in Calcite // *Geofluids*. — 2018. — Vol. 2018. — P. 1–19. — DOI: [10.1155/2018/5382480](https://doi.org/10.1155/2018/5382480).
- Prokopyev I., Doroshkevich A., Redina A. Brine-Melts and Fluids of the Fe-F-P-(Ba)-(Sr)-REE Central Asian Carbonatite Province (Southern Siberia and Mongolia): The Petrogenetic Aspects // *Minerals*. — 2023. — Vol. 13, no. 4. — P. 573. — DOI: [10.3390/min13040573](https://doi.org/10.3390/min13040573).
- Prokopyev I., Kozlov E., Fomina E., *et al.* Mineralogy and Fluid Regime of Formation of the REE-Late-Stage Hydrothermal Mineralization of Petyayan-Vara Carbonatites (Vuoriyarvi, Kola Region, NW Russia) // *Minerals*. — 2020. — Vol. 10, no. 5. — P. 405. — DOI: [10.3390/min10050405](https://doi.org/10.3390/min10050405).
- Prokopyev I. R., Borisenko A. S., Borovikov A. A., *et al.* Origin of REE-rich ferrocarnatites in southern Siberia (Russia): implications based on melt and fluid inclusions // *Mineralogy and Petrology*. — 2016. — Vol. 110, no. 6. — P. 845–859. — DOI: [10.1007/s00710-016-0449-z](https://doi.org/10.1007/s00710-016-0449-z).
- Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> pascals) pressure and at higher temperatures : tech. rep. — 1995. — DOI: [10.3133/b2131](https://doi.org/10.3133/b2131).
- Shironosova G. P., Prokopyev I. R. Thermodynamic modeling of REE + Y speciation in cooling sulfate-rich fluids // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. — 2019. — Vol. 330, no. 11. — P. 7–18. — DOI: [10.18799/24131830/2019/11/2343](https://doi.org/10.18799/24131830/2019/11/2343).

- Shock E. L., Sassani D. C., Willis M., *et al.* Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1997. — Vol. 61, no. 5. — P. 907–950. — DOI: [10.1016/S0016-7037\(96\)00339-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00339-0).
- Shu X., Liu Y. Fluid inclusion constraints on the hydrothermal evolution of the Dalucao Carbonatite-related REE deposit, Sichuan Province, China // *Ore Geology Reviews*. — 2019. — Vol. 107. — P. 41–57. — DOI: [10.1016/j.oregeorev.2019.02.014](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.02.014).
- Shvarov Y. V. HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by windows // *Geochemistry International*. — 2008. — Vol. 46, no. 8. — P. 834–839. — DOI: [10.1134/s0016702908080089](https://doi.org/10.1134/s0016702908080089).
- Shvarov Y. V., Bastrakov E. HCh: a Software Package for Geochemical Equilibrium Modeling: User's Guide. — Australian Geological Survey Organisation, 1999.
- Stepanchikova S. A., Biteikina R. P., Shironosova G. P., *et al.* 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. — Vol. 55, no. 8. — P. 1188–1193.
- Sverjensky D. A., Shock E. L., Helgeson H. C. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kb // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1997. — Vol. 61, no. 7. — P. 1359–1412. — DOI: [10.1016/s0016-7037\(97\)00009-4](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00009-4).
- Tagirov B. R., Zotov A. V., Akinfiyev N. N. Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl<sup>o</sup>(aq) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1997. — Vol. 61, no. 20. — P. 4267–4280. — DOI: [10.1016/s0016-7037\(97\)00274-3](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00274-3).
- Tillberg M., Maskenskaya O. M., Drake H., *et al.* Fractionation of Rare Earth Elements in Greisen and Hydrothermal Veins Related to A-Type Magmatism // *Geofluids*. — 2019. — Vol. 2019. — P. 1–20. — DOI: [10.1155/2019/4523214](https://doi.org/10.1155/2019/4523214).
- Xing Y., Etschmann B., Liu W., *et al.* The role of fluorine in hydrothermal mobilization and transportation of Fe, U and REE and the formation of IOCG deposits // *Chemical Geology*. — 2019. — Vol. 504. — P. 158–176. — DOI: [10.1016/j.chemgeo.2018.11.008](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.11.008).
- Yu G.-Y., Li S.-D., Wang Y.-C., *et al.* Fluid Evolution and Ore Genesis of the Qibaoshan Polymetallic Ore Field, Shandong Province, China: Constraints from Fluid Inclusions and H-O-S Isotopic Compositions // *Minerals*. — 2019. — Vol. 9, no. 7. — P. 394. — DOI: [10.3390/min9070394](https://doi.org/10.3390/min9070394).
- Zheng X., Liu Y., Zhang L. The role of sulfate-, alkali-, and halogen-rich fluids in mobilization and mineralization of rare earth elements: Insights from bulk fluid compositions in the Mianning-Dechang carbonatite-related REE belt, southwestern China // *Lithos*. — 2021. — Vol. 386/387. — P. 106008. — DOI: [10.1016/j.lithos.2021.106008](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106008).