

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ ФЛЮОРИТОМ И РУДООБРАЗУЮЩИМ ФЛЮИДОМ В ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЯ

К.Г. Моргунов, В.Г. Быкова*

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

** Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия*

Изучены факторы, определяющие особенности распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в природных гидротермальных системах методом численного эксперимента. Исследование поведения РЗЭ проведено на основании имеющихся данных о составе рудоносных гидротермальных растворов и параметрах процессов рудообразования на различных месторождениях флюорита, полученных при изучении флюидных включений. Выявлены некоторые закономерности поведения РЗЭ в процессе образования флюоритовых месторождений. Показано, что распределение РЗЭ в флюоритах главным образом связано с изменением состава минералообразующего флюидного раствора.

Компьютерное моделирование, фракционирование РЗЭ, термодинамические расчеты, эпitherмальные месторождения флюорита, Западное Забайкалье.

THERMODYNAMIC MODELING OF THE REE DISTRIBUTION AMONG FLUORITE AND ORE-FORMING FLUID IN POSTMAGMATIC DEPOSITS IN WESTERN TRANSBAIKALIA

K.G. Morgunov and V.G. Bykova

The factors determining the REE distribution in natural hydrothermal systems are studied by a numerical experiment. The behavior of REE is examined based on the composition of ore-bearing hydrothermal solutions and the parameters of ore formation processes at different fluorite deposits. These data were obtained in studies of fluid inclusions. Some regularities of the REE behavior during the formation of fluorite deposits have been revealed. It is shown that the REE distribution in fluorites is related mainly to changes in the composition of mineral-producing fluid solution.

Computer modeling, REE fractionation, thermodynamic calculations, epithermal fluorite deposits western Transbaikalia

ВВЕДЕНИЕ

Возможности применения редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве маркеров геохимических процессов связаны с избирательным фракционированием отдельных РЗЭ в изменяющейся геологической обстановке, способностью некоторых из них изменять валентность, а также с особенностями их кристаллохимических и химических свойств. Частные закономерности распределения РЗЭ, присутствующих в качестве постоянной примеси в некоторых минералах, и их зависимость от геологических и физико-химических условий минералообразования представляют интерес для выявления возможностей использования линейки РЗЭ как индикаторов природных геохимических процессов. Отдельно можно выделить задачу определения связи между составом и распределением РЗЭ в минералах с эволюцией физико-химических параметров минералообразующей среды. В связи с этим разработка термодинамической модели переноса и осаждения РЗЭ в ходе формирования месторождений гидротермального генезиса является актуальной задачей.

Ю.А. Балашов [1976] один из первых исследовал геохимию и условия фракционирования РЗЭ с позиций физико-химического анализа. Не менее интересной стала работа Л. Маршанд и др. [Marchand et al., 1976], где на основе экспериментальных данных была проведена оценка закономерностей распределения ряда лантаноидов между флюидом и флюоритом при формировании месторождения Мейне (Франция). Позднее появились публикации [Wood, 1990; Haas et al., 1995; Bau, 1995; Kolonin, Shironosova, 2001], в которых с использованием возможностей термодинамического моделирования физико-химических систем были объяснены особенности поведения и распределения РЗЭ в природных гидротермальных системах.

В данной работе предпринята попытка изучения факторов, влияющих на распределение РЗЭ при образовании флюоритовых месторождений, на примере геологических объектов: Аро-Таширского и Барун-Ульского эпитермальных месторождений флюорита Западного Забайкалья. Для описания термодинамической модели использовались некоторые данные близкого им по генетическим и формационным признакам Наранского месторождения флюорита. К числу факторов, которые рассматривались на данном этапе моделирования, отнесены: состав минералообразующего раствора, изменение окислительно-восстановительной обстановки и кислотно-щелочных условий.

Термодинамическое моделирование поведения РЗЭ в эпитермальных месторождениях флюорита выполнялось по программе минимизации свободной энергии Гиббса «Селектор» И.К. Карпова с соавторами [Karpov et al., 1997]. В модельных расчетах использовалась база термодинамических данных SUPCRT-98, дополненная данными по РЗЭ-флюоритам, взятыми из работы О. Грейса и М. Хачке [Greis, Haschke, 1982].

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

На территории Забайкальской флюоритоносной провинции выявлено большое количество флюоритовых месторождений, которые морфологически представлены преимущественно жильным типом и генетически связаны с деятельностью низкотемпературных постмагматических растворов. Основные запасы флюорита (более 60 %) в Бурятии сконцентрированы в южной части (Таширский рудный узел). В размещении флюоритовых месторождений Западного Забайкалья выделяется общая закономерность — месторождения повсеместно тяготеют к крупным региональным разломам, ограничивающим мезозойские депрессии. Месторождения локализуются в бортовых частях этих депрессий как непосредственно в самих зонах разломов или оперяющих их трещин, так и в некотором удалении от них. В настоящее время достоверно установлено [Гусельников, 1962], что флюоритовые месторождения Западного Забайкалья имеют позднеэоценовый возраст. Флюоритовая минерализация Западного Забайкалья тесно связана с длительной эволюцией региональных разломов глубинного заложения.

Поздненижнемеловые интрузивные образования и месторождения флюорита приурочены к зонам крупных долгоживущих разломов, во многих случаях расположенных на сочленении мезозойских депрессий с блоковыми поднятиями докембрийских пород.

Рудные тела месторождений представлены в основном простыми и сложными по форме крутопадающими жилами выполнения и минерализованными брекчиевыми зонами в разнообразных силикатных породах и реже неправильными метасоматическими залежами в карбонатных толщах.

Аро-Таширское и Барун-Ульское месторождения формировались в условиях субвулканической фации глубинности, но на разных глубинах. Наибольшей глубиной образования характеризуется Аро-Таширское месторождение, жилы которого выклиниваются на глубине 150 м. Жилы имеют очень простой минеральный состав, в основном флюорит и кварц (не менее 80 %). Кроме главных жильных минералов в месторождениях встречаются барит, кальцит, каолинит, адуляр и халькопирит [Бредихина, 1991].

Барун-Ульское месторождение, образованное в самых близповерхностных условиях, представлено сложной серией ветвящихся кварц-флюоритовых жил северо-восточного и субмеридионального простирания, залегающих в основном в сиенитах и граносиенитах палеозойского джидинского комплекса. Северо-восточный фланг большинства рудных тел заходит в кристаллические известняки, кварциты нижнекембрийской иройской свиты и лежащие на них эффузивы нижнесреднеюрской ичетуйской свиты, пересекая их под различными углами. Кварц-флюоритовые жилы также секут мезозойские жильно-дайки породы. В юго-западном направлении жилы выклиниваются в пределах сиенитового массива, не доходя до границы распространения мезозойских вулканогенно-осадочных образований Боргойской впа-

Таблица 1. Характеристики Аро-Таширского, Барун-Ульского и Наранского эпитермальных месторождений флюорита

Месторождение	pH	Состав ГЖВ	Минеральный состав	T, °C	P, бар
Барун-Ульское	5.5—6.8	Хлоридно-гидрокарбонатный (0 % экв. NaCl) (Ca-K-Na-HCO ₃)	Кварц, флюорит, барит, адуляр, кальцит, пирит, каолинит	105—205	100—500
Наранское	5.5—6.8	Хлоридно-гидрокарбонатный (0—4.9 % экв. NaCl) (Na-Mg-Ca-HCO ₃)	»	105—205	100—500
Аро-Таширское	~6.7	Хлоридно-гидрокарбонатный (0—9.8 % экв. NaCl) (Ca-K-Na-HCO ₃)	»	105—205	100—500

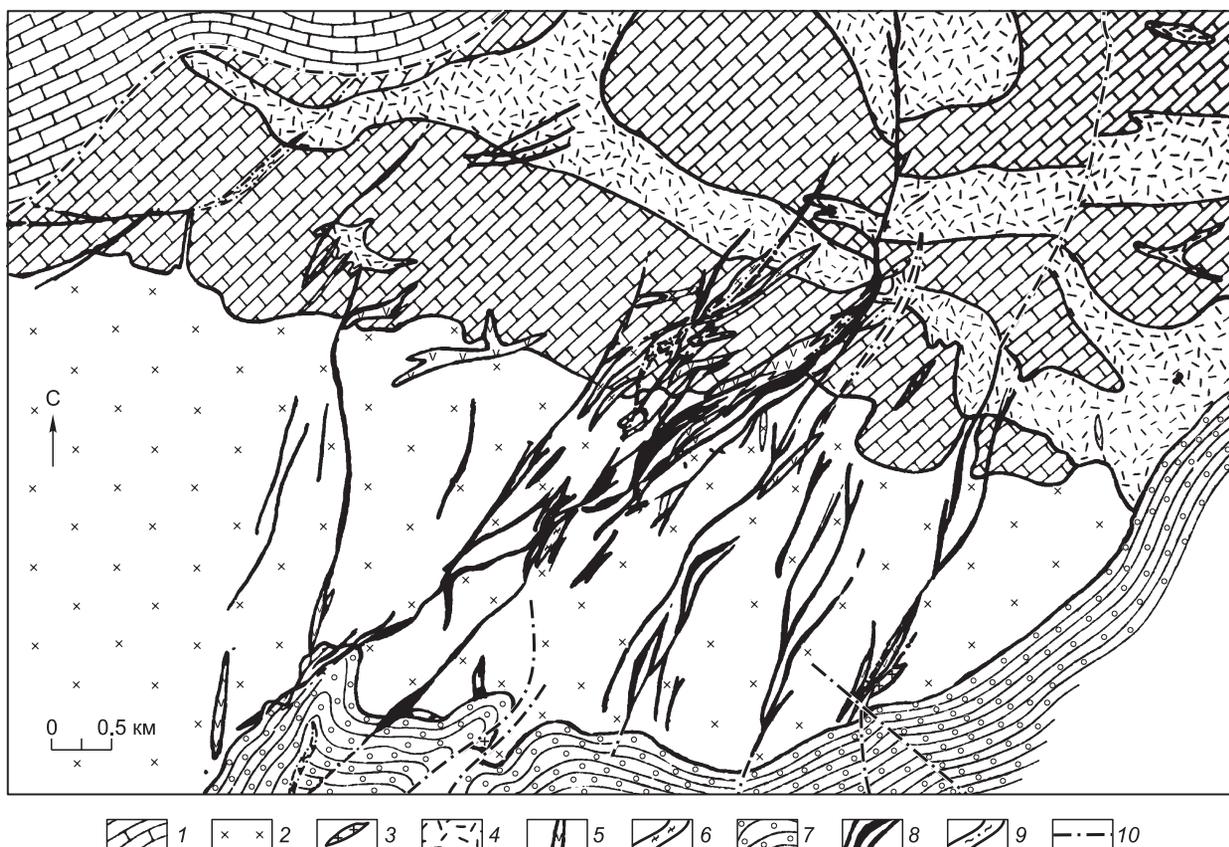


Рис. 1. Схема геологического строения Барун-Ульского месторождения [Булнаев, 1976].

1 — кристаллические известняки и кварциты (нижний кембрий), 2 — сиениты и граносиениты джидинского комплекса, 3 — дайки мелкозернистых лейкократовых гранитов, 4 — ортофиры и сиенит-порфиры (нижняя—средняя юра), 5 — дайки диоритовых порфиров, 6 — дайки микросиенитов и сиенит-порфиров, 7 — конгломераты (верхняя юра), 8 — кварц-флюоритовые жилы, 9 — минерализованные зоны дробления, 10 — разрывные нарушения.

дины. Схема геологического строения и флюоритонности Барун-Ульского рудного узла, взятая из работы [Булнаев, 1976], приведена на рис. 1.

Для Аро-Таширского месторождения также характерны рудные тела в форме жил выполнения, залегающих в зонах крупных разломов сериями до десяти основных рудных тел. Одиночные жильные тела сравнительно редки, они приурочены к более локальным дизъюнктивам, оперяющим главные рудо-контролирующие разломы. Форма и размеры каждой жилы определяются конкретной геологической обстановкой, выдержанностью рудовмещающей трещины. Рудные тела Аро-Таширского месторождения залегают в основном в гранитоидах Джидинского комплекса, они характеризуются сложной морфологией, изобилуют раздувами и пережимами, имеют различную протяженность как по простиранию, так и по падению.

На Наранском месторождении породами, вмещающими рудные тела, являются граносиениты, порфировые кварцевые сиениты и сиенит-порфиры. Здесь широко распространены зоны тектонических брекчий с кварц-флюоритовым или флюоритовым цементом. Они имеют сложное строение, чередование резких раздувов и пережимов, наличие апофиз. Протяженность брекчиевых зон по простиранию достигает 2 км, мощность до 30—40 м [Гусельников, 1962]. На рис. 2 показана общая схема Западной Забайкальской флюоритонной провинции.

Исследования расплавленных и сопутствующих флюидных включений, проведенные для Аро-Таширского, Барун-Ульского и близкого к ним Наранского месторождений флюорита, представлены материалами, описывающими минеральный, газовый и солевой составы флюида, его кислотно-щелочные характеристики и *TP*-условия, характерные для образования этих месторождений. Основные характеристики вышеуказанных эпитермальных месторождений флюорита из работы [Бредихина, 1991], по данным анализа газово-жидких включений (ГЖВ), приведены в табл. 1.

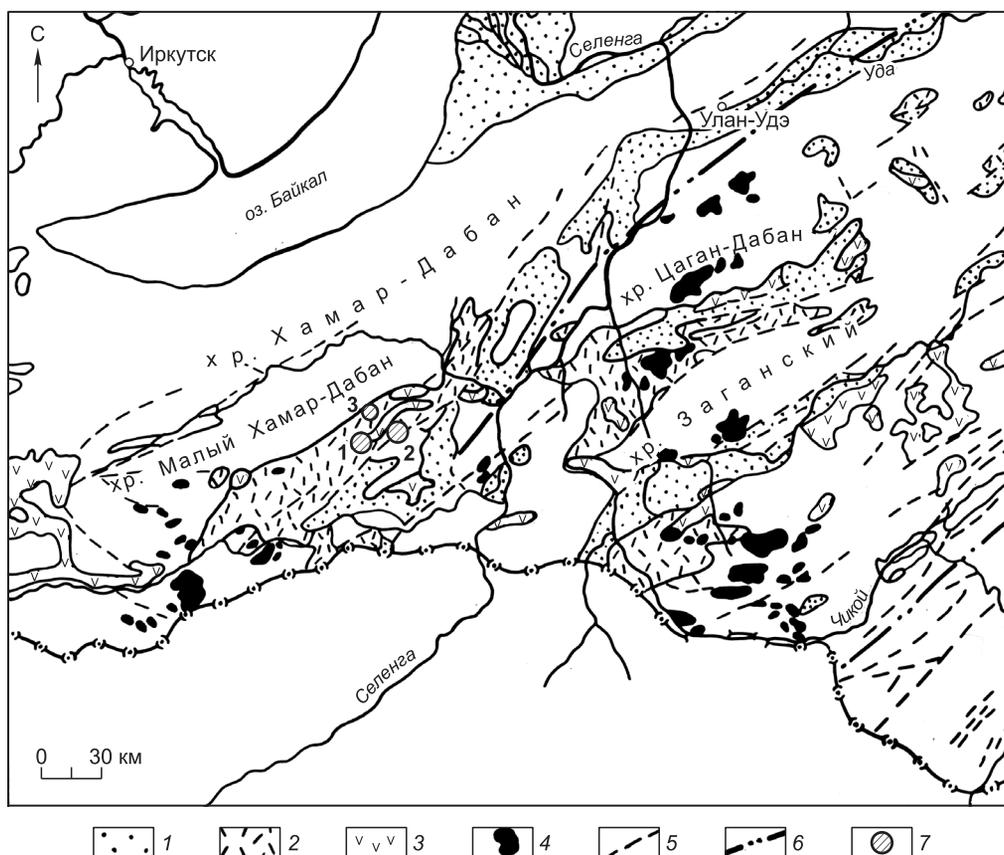


Рис. 2. Тектоническое строение и размещение флюоритовых месторождений Западного Забайкалья [Якжин, 1962].

1 — прогибы и грабены с угленосными отложениями, иногда содержащими эффузивные породы, нередко перекрытыми кайнозойскими и древнечетвертичными рыхлыми образованиями, 2 — раннемезозойские прогибы, 3 — покровы и потоки базальтов, 4 — поздневерхнеюрские гранитоиды, 5 — сбросы, надвиги, сложные тектонические нарушения, 6 — границы разновозрастных структурных зон, 7 — флюоритовые проявления. Месторождения флюорита: 1 — Аро-Таширское, 2 — Барун-Ульское, 3 — Наранское.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Проведенные расчеты основывались на рассмотрении водно-солевого флюида, взаимодействующего с избытком CaF_2 в количестве 1.0 моль/кг H_2O и подчиненными количествами фторидов РЗЭ и Y $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H_2O . Рассматриваемая физико-химическая система содержала независимые компоненты S—Cl—Na—Ca—F—C—Si—K—Al—Fe—Ba—H—O—Y—La—Ce—Pr—Nd—Sm—Eu—Gd—Tb—Dy—Ho—Er—Tm—Yb—Lu. Состав флюида, поступающего в цепочку проточных реакторов, определялся составом исходного KCl—NaCl—CaCl₂ водно-солевого раствора, петрогенных компонентов, вынесенных из породы, с которой он взаимодействовал, и газовой фазы, представленной CO₂, CH₄, H₂S, SO₂, O₂, H₂. В качестве породы, через которую проходил рудообразующий раствор, насыщаясь петрогенными компонентами, был взят риолит с составом основных компонентов: Si — 9.26, Al — 3.22, Fe — 1.062, Mg — 1.156, Ca — 1.02, Na — 1.53, K — 0.398, O — 28.24 моль/кг H_2O . Выбор риолита в качестве породы, используемой в модельных расчетах, обоснован тем, что из всего многообразия пород Таширского рудного узла (Аро-Таширское и Наранское месторождения флюорита) и Барун-Ульское месторождения (гра-

Таблица 2. Породы, характерные для Аро-Таширского, Наранского и Барун-Ульского месторождений флюорита

Месторождение	Порода
Аро-Таширское, Наранское	Граниты, риолиты, риолит-порфиры, граносиениты, граносиенит-порфиры, сиениты
Барун-Ульское	Известняки, кварциты, граносиениты, сиениты, сиенит-порфиры, диоритовые порфиры

Таблица 3. Выбранный для расчета исходный состав флюида (моль/кг H_2O)

NaCl	CaCl ₂	HCl	HF	H ₂ S	CO ₂	KCl
0.5—1.0	10 ⁻²	0.01—0.2	0.1	0.05—0.5	0.01—0.1	0.1

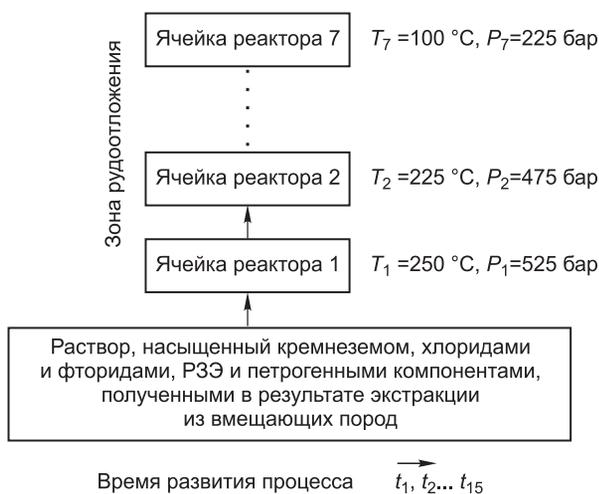


Рис. 3. Схема физико-химического моделирования процессов образования флюоритового оруденения.

ниты, граносиениты, риолиты, диориты и др.) он лучше всего отвечает усредненному составу. В табл. 2 приведены породы, характерные для Таширского рудного узла и Барун-Ульского месторождения флюорита, по данным [Булнаев, 1976; Бредихина, 1991]. Изменение равновесных концентраций РЗЭ в ходе эволюции рудообразующего флюида рассматривалось как функция температуры, давления, pH и изменяющихся концентраций NaCl, HCl и H₂CO₃ с их понижением по мере продвижения рудообразующего раствора к поверхности.

Исходный состав раствора, поступающего в цепочку проточных реакторов, температура и давление в них выбирались исходя из данных анализа газово-жидких включений (ГЖВ) указанных флюоритовых месторождений. Кроме того, учитывалось, что состав солей NaCl-CaCl₂-KCl, растворенных в хлоридно-гидрокарбонатном флюиде, наиболее типичен для флюоритовых месторождений. Для примера можно привести флюоритовые месторождения Улатай-Чезкого рудного поля в Туве и Вознесенского рудного поля в Приморье [Бредихина, 1991]. Присутствие ионов хлора и кальция в ГЖВ и наличие кальцита в минеральном составе руд рассматриваемых месторождений позволяют сделать вывод о том, что содержание CaCl₂ в растворе могло достигать ощутимо значительных величин. Это предположение подкреплено тем, что, как показали расчеты, проведенные нами ранее по построению диаграмм минеральных равновесий для минералов осадителей РЗЭ кальцит-флюорит и кальцит-флюорит-апатит [Моргунов, 2006], ассоциация минералов кальцит-флюорит устойчива, начиная с концентраций CaCl₂ 10⁻² моль/кг H₂O и выше.

Критерием для выбора вектора исходных концентраций послужили данные по минеральному составу руд и конечному pH раствора из флюидных включений, взятые из [Бредихина, 1991] с учетом анализа работ по термодинамическому моделированию поведения РЗЭ в гидротермальных системах [Колонин, Широносова, 2002, 2007; Колонин и др., 2003]. Следует отметить, что при создании термодинамической модели была учтена методика, выбранная для решения похожих задач [Колонин, Широносова, 2002; Kolonin, Shironosova, 2001]. Подход, предложенный в этих работах, подразумевает рассмотрение флюорита и изоморфно входящих в него РЗЭ как набор минеральных фаз, состоящих из 15 РЗЭ-флюоритов, Y-флюорита и флюорита, которые осаждаются из насыщенного фтором раствора. В табл. 3 приведен взятый для расчета исходный состав флюида. Термодинамические параметры ячеек реактора изменялись: температура от 250 до 100 °C с интервалом 25 °C и давление от 525 до 225 бар с интервалом 50 бар.

Характер различия РЗЭ-содержащих минералов при этом определяется их термодинамическими характеристиками ($\Delta G_{298,1}^{\circ}$) [Greis, Haschke, 1982]. На рис. 3 показана общая схема расчета.

С целью упрощения расчетов моделирование выполнялось по двум схемам: в варианте для многорезервуарной модели проточного реактора, используемого для описания влияния на поведение РЗЭ изменяющихся термодинамических условий, и простой модели, минеральный и исходный составы в которой задавались исходя из результатов, полученных для 7-й ячейки реактора последнего из 15 рассчитываемых временных отрезков. Простая модель, предусматривающая минимизацию термодинамического потенциала без учета процесса массопереноса и фактора времени, использовалась для выявления влияния на поведение РЗЭ изменяющейся кислотности среды и состава растворов.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов по моделированию поведения РЗЭ и Y и выявлению факторов, оказывающих влияние на их содержание во флюорите, для рассматриваемых эпитеpmальных месторождений приведены на рис. 4—9. На рис. 4 показана растворимость РЗЭ-флюоритов в каждой из 7 ячеек реактора для последнего из 15 рассчитываемых временных отрезков.

О том, что состав раствора оказывает влияние на поведение РЗЭ, уже упоминалось в работе [Барсуков и др., 1987]. Результаты численных экспериментов показали, что содержание во флюиде CaCl₂ оказывает не менее существенное влияние на распределение РЗЭ, захваченных флюоритом, чем изменение термодинамических параметров и pH раствора. На рис. 5 показано изменение содержания Eu во

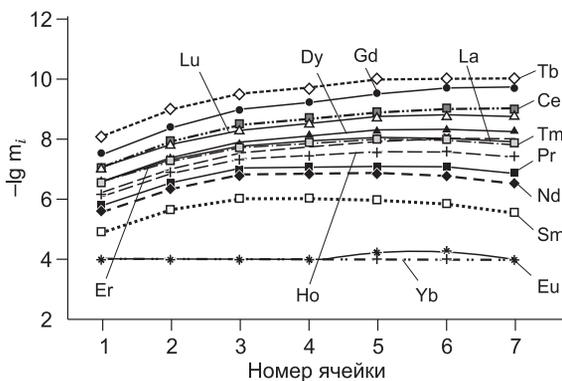


Рис. 4. Растворимость РЗЭ-флюоритов в модельном растворе, рассчитанная для диапазона температур 100—250 °С и давлений 225—525 бар (диапазон расчетных значений pH 4.3—5.5, $m_{\text{CaCl}_2} = 10^{-2}$ моль/кг H_2O).

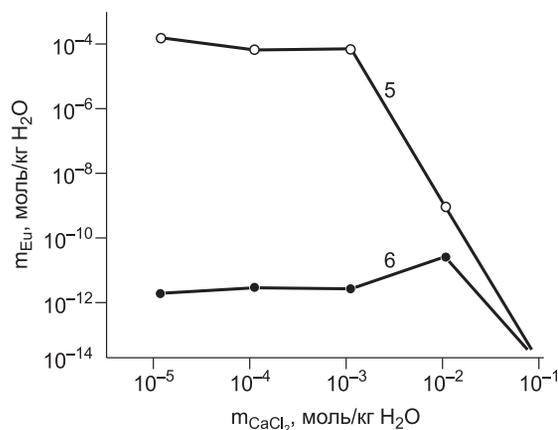


Рис. 5. Зависимость содержания Eu во флюорите от исходного количества CaCl_2 в рудообразующем флюиде в 5-й и 6-й ячейках реактора.

В остальных ячейках содержание Eu во флюорите близко к 0.

флюорите в зависимости от исходного количества CaCl_2 в каждой из рассматриваемых ячеек реактора. Приведенные на рис. 6 содержания РЗЭ и Y во флюорите, рассчитанные по простой модели в зависимости от задаваемой концентрации растворенного CaCl_2 , показывают характер влияния этого параметра на осаждение РЗЭ-флюоритов. Следует подчеркнуть, что верхние и нижние пределы 10^{-5} и 10^{-1} моль/кг H_2O содержания растворенного CaCl_2 выбирались исходя из необходимости получить как частные следствия, так и общие эмпирические закономерности влияния состава раствора на поведение РЗЭ в исследуемой модельной системе.

Поведение некоторых комплексов Eu в зависимости от содержания CaCl_2 показаны на рис. 7. Хлоридные и фторидные комплексы, ответственные за перенос РЗЭ в растворе, меняют свое поведение в зависимости от содержания растворенного CaCl_2 . Видно, что при содержании CaCl_2 в районе 10^{-3} — 10^{-2} моль/кг H_2O происходит скачкообразное изменение содержания Eu во флюорите и поведения его комплексных форм (см. рис. 5, 7). Известно, что ион двухзарядного европия можно получить в растворе восстановлением Eu^{3+} магнием [Коттон, Уилкинсон, 1979]. Аналогичным образом европий ведет себя в присутствии кальция. Это подтверждается переменной поведением комплексных форм европия при изменении содержания CaCl_2 . Концентрация двухвалентного комплекса европия EuCl_4^{2-} (см. рис. 7) при содержании CaCl_2 в растворе около 10^{-3} моль/кг H_2O начинает резко возрастать, увеличиваются концентрации и других двухвалентных комплексных форм европия: EuCl_2^0 и EuCl_3^- . В то же время понижаются концентрации трехвалентных комплексов европия: EuF_3^0 , EuF_2^+ и EuF_4^- .

Результаты вычислений, показывающие влияние pH раствора на осаждение РЗЭ-флюоритов и Y при разных значениях задаваемого содержания растворенного CaCl_2 , приведены на рис. 8, а—в. Можно увидеть, что содержание растворенного CaCl_2 существенно влияет на характер распределения РЗЭ, обус-

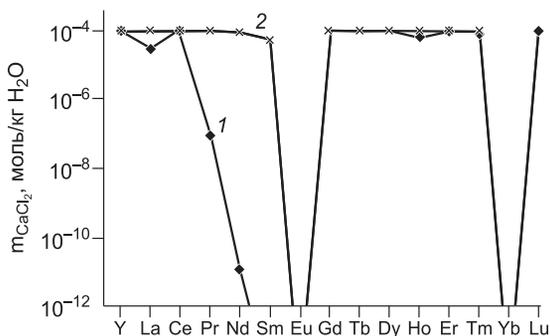


Рис. 6. Содержания РЗЭ и Y во флюорите в зависимости от задаваемого содержания CaCl_2 .

1 — $m_{\text{CaCl}_2} = 10^{-1}$ моль/кг H_2O , 2 — $m_{\text{CaCl}_2} = 10^{-5}$ — 10^{-2} моль/кг H_2O ,

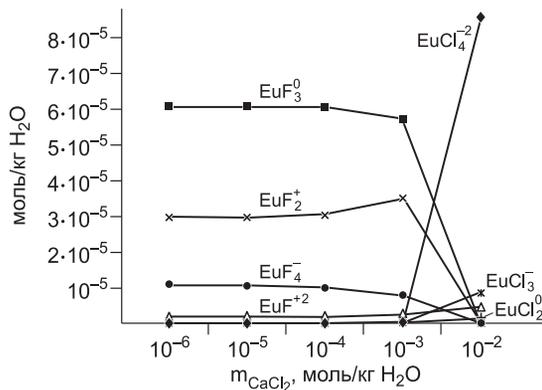


Рис. 7. Поведение некоторых комплексов Eu в зависимости от содержания исходного CaCl_2 .

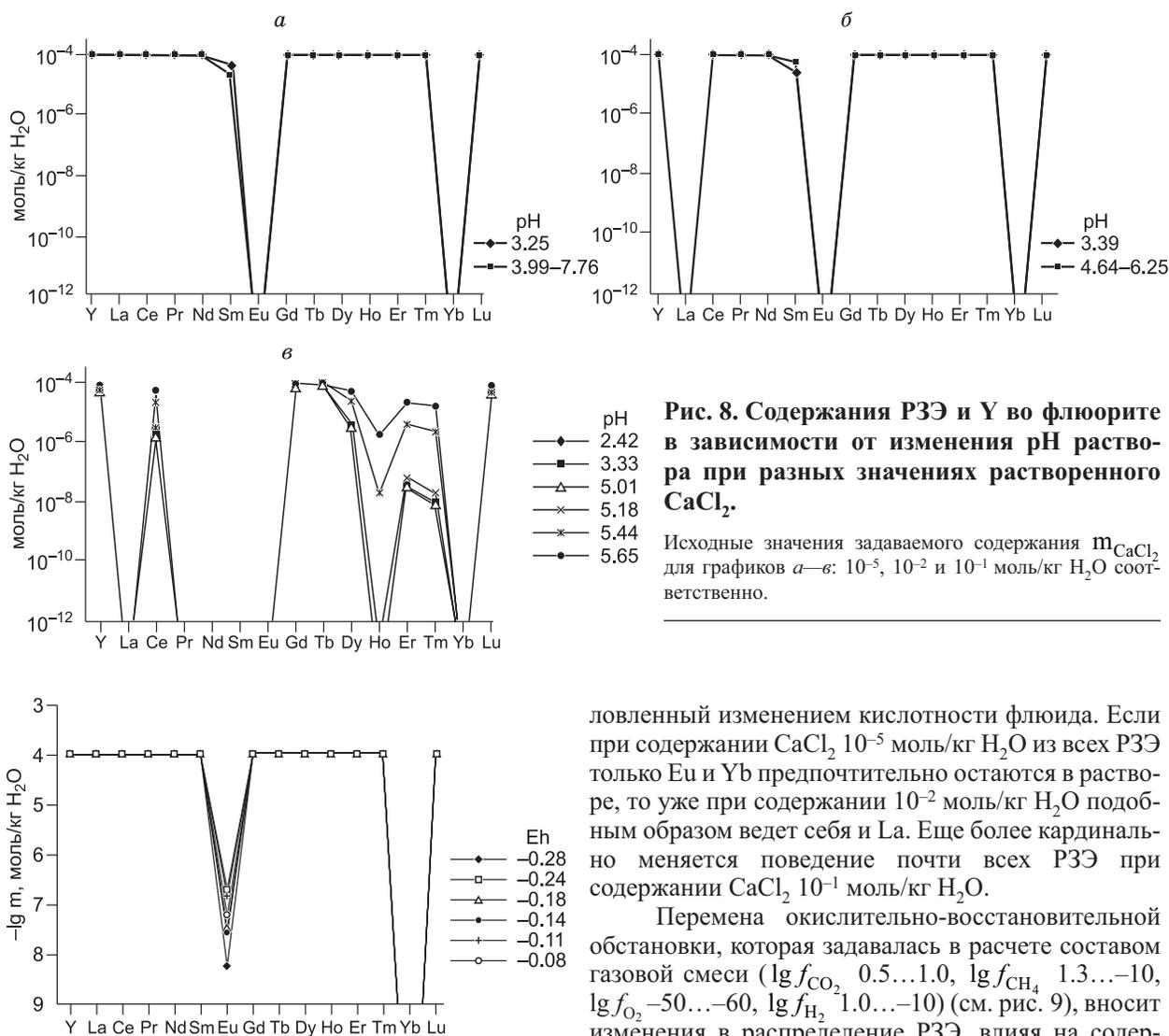


Рис. 8. Содержания РЗЭ и Y во флюорите в зависимости от изменения pH раствора при разных значениях растворенного CaCl₂.

Исходные значения задаваемого содержания m_{CaCl_2} для графиков а–в: 10^{-5} , 10^{-2} и 10^{-1} моль/кг H₂O соответственно.

Рис. 9. Распределение РЗЭ и Y при изменении окислительно-восстановительных условий.

ловленный изменением кислотности флюида. Если при содержании CaCl₂ 10^{-5} моль/кг H₂O из всех РЗЭ только Eu и Yb предпочтительно остаются в растворе, то уже при содержании 10^{-2} моль/кг H₂O подобным образом ведет себя и La. Еще более кардинально меняется поведение почти всех РЗЭ при содержании CaCl₂ 10^{-1} моль/кг H₂O.

Перемена окислительно-восстановительной обстановки, которая задавалась в расчете составом газовой смеси ($\lg f_{CO_2}$ 0.5...1.0, $\lg f_{CH_4}$ 1.3...-10, $\lg f_{O_2}$ -50...-60, $\lg f_{H_2}$ 1.0...-10) (см. рис. 9), вносит изменения в распределение РЗЭ, влияя на содержание Eu во флюорите, связанное с хорошо известным эффектом Eu-аномалии, вызванным переходом европия из трех- в двухвалентное состояние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбранный метод физико-химического исследования по описанию поведения РЗЭ в природных геологических системах явился продолжением работ [Моргунов и др., 2000; Колонин и др., 2001; Моргунов, 2006]. Проведение численных экспериментов по моделированию поведения РЗЭ методом термодинамического моделирования на примере выбранных геологических объектов позволило оценить характер воздействия основных факторов, влияющих на распределения РЗЭ. Основной вывод, который удалось сделать при выполнении модельных расчетов, состоит в том, что состав флюида является важным фактором, определяющим разделения РЗЭ. Действие других факторов, обуславливающих распределения РЗЭ между твердой фазой и флюидом, таких как изменение кислотно-щелочных условий, температура и давление, существенно корректируется тем влиянием, которое оказывает на поведение РЗЭ состав рудообразующего раствора.

Авторы выражают благодарность д.г.-м.н. В.Н. Шарапову, д.г.-м.н. А.С. Борисенко, д.г.-м.н. О.Л. Гаськовой, к.г.-м.н. Л.М. Житову и к.г.-м.н. М.П. Гора за содействие в выполнении данной работы и помощь при разработке концепции физико-химической модели.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-05-00685), гранта Минобрнауки РФ РНП 2.1.1.702.

ЛИТЕРАТУРА

- Балашов Ю.А.** Геохимия редкоземельных элементов. М., Наука, 1976, 267 с.
- Барсуков В.Л., Луицкая М.И., Волосов А.Г., Колесов Г.М., Сущевская Т.М.** Редкоземельные элементы в флюоритах Хинганского оловорудного месторождения как индикатор условий минералообразования // Геохимия, 1987, № 2, с. 163—178.
- Бредихина С.А.** РТХ-параметры и геохимические обстановки образования флюорита на месторождениях различных генетических типов: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Новосибирск, ИТГ СО РАН, 1991, 18 с.
- Булнаев К.В.** Флюоритовые месторождения Западного Забайкалья. Новосибирск, Наука, 1976, 120 с.
- Гусельников В.Н.** Некоторые генетические особенности флюоритовой минерализации Западного Забайкалья // Изв. вузов. Геология и разведка, 1962, т. 2, с. 28—31.
- Колонин Г.Р., Широносова Г.П.** Термодинамическое моделирование физико-химического поведения РЗЭ в гидротермальных фторидно-фосфатных системах // Вестник ОГГГН РАН, 2002, № 1(5), http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/hydroterm-9.pdf.
- Колонин Г.Р., Широносова Г.П.** Особенности фракционирования РЗЭ при взаимодействии монацита с хлоридно-карбонатным флюидом (термодинамическое моделирование) // Вестник ОГГГН РАН, 2007а, № 1(25). http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/hydroterm-16.pdf.
- Колонин Г.Р., Широносова Г.П.** Распределение РЗЭ между флюоритом и рудообразующим флюидом по результатам термодинамического моделирования // Докл. РАН, 2007б, т. 414, № 4, с. 535—539.
- Колонин Г.Р., Моргунов К.Г., Широносова Г.П.** Банк данных констант устойчивости комплексных соединений редкоземельных элементов в широком интервале температур и давлений // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (6), с. 881—890.
- Колонин Г.Р., Гаськова О.Л., Широносова Г.П.** Термодинамическая оценка форм нахождения редкоземельных элементов в концентрированных рассолах (на основе состава флюидных включений в кварце редкометалльных месторождений) // Вестник ОГГГН РАН, 2003, № 1(21). http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-7.pdf.
- Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Основы неорганической химии М., Мир, 1979, 677 с.
- Моргунов К.Г.** Развитие программного обеспечения и термодинамических баз данных для моделирования геохимических процессов с участием микрокомпонентов: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Новосибирск, ОИГТМ СО РАН, 2006, 16 с.
- Моргунов К.Г., Колонин Г.Р., Широносова Г.П.** Банк данных REETHERM для моделирования геохимических процессов с участием редкоземельных элементов // Вестник ОГГГН РАН, 2000, № 5(2). http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/52000_2/hydroterm17a.eng.pdf.
- Якжин А.А.** Закономерности размещения и формирования флюоритовых месторождений Забайкалья. М., Госнаучтехиздат, 1962, 250 с.
- Bau M.** Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids // Contr. Miner. Petrol., 1995, v. 119, № 2, p. 213—223.
- Greis O., Haschke J.M.** Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Amsterdam, N.Y., Oxford, North-Holland, 1982, p. 387—460.
- 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 pressure and temperatures // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, v. 59, p. 4329—4350.
- Karpov I.K., Chudneneko K.V., Kulik D.A.** Modeling chemical mass transfer in geochemical process: thermodynamic relations, conditions of equilibria, and numerical algorithms // Amer. J. Sci., 1997, v. 297, p. 767—806.
- Kolonin G.R., Shironosova G.P.** Thermodynamic model of dissolution of Ca, REE and Y fluorides in a fluid of complex composition over temperature 500—100 °C // Proceedings of Joint ISHR and ICSTR. Japan, Kochi, 2001, p. 35—40.
- Marchand L., Joseph D., Touray J.C., Treuil M.** Criteres d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides — application au gite de Maine // Miner. Depos., 1976, v. 11, № 3, p. 357—379.
- Wood S.A.** The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part II. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350 °C at saturated water vapor pressure // Chem. Geol. 1990, v. 88, p. 99—125.