

На правах рукописи



Русак Александра Андреевна

**Фазовые отношения и распределение редких элементов
между фазами в высокофтористой модельной
гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H
при высоких ТР-параметрах**

Специальность 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва.

Научный руководитель: **Щекина Татьяна Игоревна**, кандидат геолого-минералогических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник, г. Москва.

Официальные оппоненты: **Баданина (Сырицо) Людмила Фёдоровна**, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геохимии института наук о Земле (ИНоЗ), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ), г. Санкт-Петербург.

Редькин Александр Фёдорович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории моделей рудных месторождений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН), г. Черноголовка.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), г. Москва.

Защита состоится « 18 » декабря 2024 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.195.02 в Большом Конференц-зале Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН по адресу 119991, Москва, ул. Косыгина, 19 ((тел. (495) 939-70-17, факс (495) 938-20-54)).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте www.geokhi.ru в разделе Диссертации.

Автореферат разослан « » 2024 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат геолого-минералогических наук



Е.В. Кронрод

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время проблема связи магматизма и оруденения, а также вопрос потенциальной рудоносности гранитов являются хорошо разработанными (Бушляков, Холоднов, 1986; Brimhall, Cregar, 1987; Григорьев, 1997). В частности доказано, что на поздних стадиях дифференциации гранитных магм образуются редкометальные граниты, многие из которых являются источником месторождений редких и редкоземельных элементов (Коваленко, 1977; Гинзбург и др., 1979; Сырицо и др., 2010; Гречищев и др., 2010 и другие.). Несомненно доказано, что огромное значение при формировании месторождений имеют не только расплавы, но и флюиды (Сперр, 1933; Smith, 1948; Ферсман, 1960; Ермаков, 1960; Доломанова, 1966). Однако механизмы накопления рудных компонентов и их миграции, обеспечивающие образование месторождений, не являются окончательно разработанными. Решению подобных вопросов способствует изучение физико-химических закономерностей поведения петрогенных и редких (рудных) компонентов в глубинных оболочках Земли. Поведение редких и редкоземельных элементов (REE), а также иттрия, скандия и лития является одним из важнейших направлений исследований геохимии и петрологии. Суммарное накопление или рассеяние элементов группы лантаноидов, изменение отношений между их подгруппами, появление аномалий в распределении элементов являются чувствительными индикаторами сложных процессов минералообразования. Как и для других элементов, количественная характеристика поведения редкоземельных элементов требует экспериментальных данных об их распределении между фазами кристаллизующейся магмы: кристаллами, расплавом и водным флюидом. Для понимания механизма накопления редких элементов необходимо также изучение их распределения между этими фазами в магматическом и постмагматическом процессах. Важную роль в концентрировании редких элементов могут играть и солевые расплавы, отделяющиеся на заключительных этапах дифференциации фторсодержащих магм (Маракушев и др., 1983; Граменицкий и др., 2004, 2005; Коротаяев, 1994; Шаповалов и др., 2019 и другие). Актуальность работы заключается в получении новых экспериментальных данных, необходимых для построения количественных моделей поведения редких элементов, реализующихся при формировании соответствующих месторождений.

Цели и задачи исследования. Целями диссертационной работы являлись изучение фазовых отношений и распределения редкоземельных элементов, скандия и иттрия в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H между алюмосиликатным и щелочно-алюмофторидным солевым расплавами и водным флюидом в широком интервале TP – параметров ($T = 400^{\circ}C-1250^{\circ}C$ и $P = 1-2$ кбар) и разном содержании воды (от 0 до 50 мас. %), а также изучение поведения лития в данной системе. Целью исследования также являлось изучение пород трех месторождений Восточной Сибири (Улуг-Танзекское, Зашихинское и Катугинское), необходимое для сопоставления экспериментальных данных по фазовым отношениям и поведению редких элементов в гранитной системе с соответствующими наблюдениями в гранитах с редкометальной минерализацией. В работах (Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011; Щекина и др., 2013) показано, что одним из возможных концентраторов REE может считаться солевой расплав, отделяющийся от богатого фтором лейкократового алюмосиликатного расплава на поздних стадиях дифференциации гранитного плутона. Были проведены эксперименты в системе $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-K_2O-Li_2O-F-H_2O$ в широком интервале составов и различными соотношениями элементов. Их результаты были сопоставлены с петрографическими и петрохимическими данными по гранитам и нефелиновым сиенитам, содержащим в качестве главных или аксессуарных компонентов такие фторсодержащие минералы, как топаз, виллиомит и криолит. Эксперименты подтвердили возможность сосуществования солевого и алюмосиликатного расплавов в природных условиях. Они согласуются с

результатами изучения расплавных включений в минералах гранитов и пегматитов (Граменицкий и др., 1998, Соловова и др., 2010; Перетяжко, Савина, 2010), в которых были обнаружены щелочно-алюмофторидные расплавы. Полученные данные подтверждают идею о формировании крупных криолитовых тел на месторождениях Ивигтут (Гренландия), Питинга (Бразилия), Улуг-Танзекское (Тува, Россия), Катугинское (Забайкалье, Россия), Зашихинское (Иркутская область, Россия) и других при участии солевых криолитоподобных расплавов, а также объясняют приуроченность к ним редкоземельных рудопроявлений и месторождений. Безусловно, существуют и другие типы пород, концентрирующие REE, такие как щелочные породы и карбонатиты, в которых основным накопителем REE является карбонатный расплав. Эти породы представляют также значительный интерес для геохимиков. Несмотря на большое число работ по фторсодержащей гранитной системе, в изучении её фазовых отношений с проявлением жидкостной несмесимости имеются существенные пробелы, поскольку фазовые отношения были исследованы, главным образом, при 650-800°C и 1 кбар (Граменицкий, Щекина, 1993; Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011; Veksler et al., 2005; 2012). Поведение редкоземельных элементов изучалось только при 700-800°C и 1 кбар. Не была изучена равновесная с расплавами флюидная фаза, ее влияние на фазовые равновесия, а также поведение в ней редких элементов. В данной работе расширена область температур и давлений для исследования модельной гранитной системы от 400 до 1250°C и давлении от 1 до 2 кбар. Соответственно, получены новые данные по фазовым отношениям для фтор- и литийсодержащей гранитной системы. Ранее не было изучено поведение лития в ликвидусной части высокофтористой гранитной системы в таком широком диапазоне температур и давлений, соответствующем условиям для земной коры на глубине 3-6 км. Кроме того, в литературе не было данных о распределении редкоземельных элементов между солевыми и алюмосиликатными расплавами при температурах ниже 650°C и давлении выше 1 кбар. Ранее не было попытки сопоставления данных по парагенезисам минералов, геохимии и петрологии конкретных редкометальных месторождений с экспериментальными результатами по фазовым равновесиям и распределению редкоземельных элементов в литий- и фторсодержащей гранитной системе. В некоторых работах (Баданина, Сырицо, 2008; 2010; Перетяжко, Савина, 2010; Соловова и др., 2010), допускается присутствие и рудоконцентрирующие возможности фторидных солевых расплавов и рассматривается возможная роль солевых расплавов в образовании конкретных редкометальных месторождений (Склярков и др., 2016; Донская и др., 2018; Толмачева и др., 2020). Все вышесказанное свидетельствует о необходимости продолжения экспериментальной работы во фтор- и литийсодержащей гранитной системе. Подобные исследования являются необходимыми для понимания сущности перехода магматического процесса к гидротермальному и выявления фаз - экстракторов рудных компонентов.

В связи с этим были поставлены следующие *задачи* диссертационной работы:

- (1) Экспериментальное изучение влияния температуры, давления и содержания воды на фазовые отношения в гранитной фтор- и литийсодержащей системе.
- (2) Исследование распределения редкоземельных элементов, скандия, иттрия и лития между алюмофторидным солевым и алюмосиликатным расплавами, а также водным флюидом в гранитной системе с целью выявления фазы-концентрактора редкоземельных элементов.
- (3) Сопоставление взаимоотношений минералов и их состава в редкометальных криолитсодержащих гранитах с фазовыми отношениями и составом фаз, полученными в экспериментах, с целью доказательства положения о важной роли солевых расплавов в концентрировании редких элементов при формировании редкометальных месторождений.

Научная новизна. Новизна работы состоит в том, что впервые получены экспериментальные результаты по фазовым отношениям в Li-содержащей модельной гранитной системе в условиях насыщения водой и фтором при температурах от 400 до 1250°C при давлении 1 кбар в ликвидусной и субликвидусной частях системы. Показано, что при 800°C и 700°C, 1 и 2 кбар в системе проявляются ликвационные отношения между алюмосиликатным и солевым расплавами. Рассмотрены процессы кристаллизации обоих расплавов, составы главных образующихся фаз, а также поведение редкоземельных элементов и лития при понижении температуры системы вплоть до 500°C и давлении 1 кбар. Впервые получены экспериментальные результаты по распределению редкоземельных элементов, Y, Sc и Li между двумя фазами: алюмосиликатным и солевым расплавами в интервале температур 500-800°C и 1 кбар и водным флюидом при 700-800°C и 1, 2 кбар при различных содержаниях воды. Показано, что указанные элементы предпочтительно накапливаются в солевом щелочно-алюмофторидном расплаве, в значительно меньшей концентрации находятся в равновесном алюмосиликатном расплаве и на порядок меньшем содержании – во флюидной фазе. Показано, что литий играет определяющую роль в концентрировании редкоземельных элементов, Y и Sc в солевых расплавах. Проведено сопоставление результатов экспериментов по фазовым отношениям и поведению редких элементов во фторсодержащей гранитной системе с данными по природным криолитсодержащим редкометальным гранитам. Данные подтверждают большое значение солевых щелочно-алюмофторидных расплавов в процессе рудоконцентрации.

Теоретическая и практическая значимость работы. На основании обобщения литературных данных по редкометальным криолитсодержащим гранитам мира и исследованиям представительных образцов редкометальных месторождений России показано, что изученная экспериментальная гранитная система с фтором, литием и редкими элементами может служить моделью формирования криолитсодержащих редкометальных гранитов. Присутствие криолита в гранитах является индикатором редкометального оруденения.

Фактический материал и методы исследования. В основу работы был положен материал, полученный автором в период с 2016 по 2024 гг. на Геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова, в институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН и в институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. Было проведено 55 экспериментов на установке высокого газового давления с внутренним нагревом в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН. Твердые продукты опытов (закаленные алюмосиликатные стекла и щелочно-алюмофторидные солевые фазы) исследовались при помощи микрозондового комплекса на базе растрового электронного микроскопа «Jeol JSM-IT500» в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. С помощью электронной микроскопии проводилось изучение фазовых отношений в системе, с помощью микрозонда - анализ главных породообразующих элементов Si, Al, Na, K и F в твердых продуктах опытов. Содержания REE, Y, Sc в стекле (закаленных алюмосиликатных расплавах) и солевых фазах анализировались на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Jeol, Япония) в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ. Результаты по содержанию редких земель (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Sc, Y и Li во всех фазах, в том числе, и в водном флюиде, были получены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS2000 на кафедре геохимии геологического факультета МГУ. Определение содержания редкоземельных элементов, Li, Sc и Y в алюмосиликатном стекле и в солевой фазе в полированных образцах проводили также методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых

материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН) в г. Черноголовка. Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой X Series II (Thermo Scientific, США) с приставкой для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США). Природные образцы гранитов были любезно предоставлены музеем Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС) (г. Москва) и А.Ю. Бычковым (МГУ) с полевых исследований 2022 г. для изучения парагенезисов минералов редкометалльных гранитов трех месторождений методом электронной микроскопии и их состава на электронном микроанализаторе в МГУ имени М.В. Ломоносова и пополнения этими данными научной базы музея. Шлифы из пород криолитсодержащих гранитов были изготовлены в отделе пробоподготовки в Институте геохимии и аналитической химии В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН) и в МГУ имени М.В. Ломоносова.

Личный вклад автора. Автор работы подготавливал и разгружал большую часть экспериментов в МГУ имени М.В. Ломоносова и в ИЭМ им. Д.С. Коржинского РАН, готовил экспериментальные образцы для исследования, изготавливал шашки из эпоксидной смолы, полировал их, участвовал в пробоподготовке и проведении анализов при помощи электронно-зондового микроанализа, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, производил пересчеты полученных экспериментальных и аналитических данных, обобщал и систематизировал полученные результаты. Автор совместно с Щекиной Т.И. отбирал образцы пород гранитов для исследования в хранилище музея Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС), изучал прозрачно полированные шлифы под микроскопом и принимал участие в исследовании образцов на электронно-зондовом микроанализаторе и обрабатывал полученные результаты. Автор занимался подготовкой статей и тезисов при консультативном участии научного руководителя и коллег из Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Защищаемые положения:

1. При температурах 1250 и 1000°C и давлении 1 кбар в присутствии воды в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H происходит полное плавление. С понижением температуры до 800°C в системе стабилизируются два несмесимых расплава - алюмосиликатный и солевой. При 700°C из солевого расплава начинается кристаллизация щелочных алюмофторидов состава K-Na криолита, которая продолжается вплоть до 400°C. С понижением температуры от 600 до 500°C из алюмосиликатного расплава кристаллизуется кварц, Li-слюда (полилитионит), щелочной полевой шпат и K-Na криолит – главные породообразующие минералы, характерные для редкометалльных криолитсодержащих гранитов.
2. Редкоземельные элементы, скандий, иттрий и литий распределяются преимущественно в щелочно-алюмофторидный солевой расплав с высокими коэффициентами разделения (при 800°C и 1 кбар $KD_{La}(LF/L)=73$; при 700°C и 1 кбар $KD_{Ce}(LF/L)=85$) в диапазоне температур от 800 до 500°C, давлении 1 кбар и содержании воды от 3 до 50 мас. %. Коэффициент разделения лития между солевым и алюмосиликатным расплавами уменьшается при понижении температуры (при 700°C $KD_{Li}(LF/L)$ от 8,85 до 3,35), увеличении давления (при 800°C и 1 кбар KD_{Li} от 9,23 до 13,24 и при 2 кбар KD_{Li} от 1,7 до 7,86) и увеличении содержания воды в системе (при 800°C и 1 кбар от 12 до 6,5 и при 700°C и 2 кбар от 7,8 до 2,9). Водный флюид является самой обедненной фазой по содержанию редкоземельных элементов, скандия, иттрия и лития (при 800°C и 2 кбар $KD_{Li}(F/L)=0,0009-0,04$; $KD_{REE,Y}$ в силикатной фазе превышают содержания во флюидной фазе в тысячи раз, для скандия в сотни раз).
3. Экспериментально установленные фазовые отношения при температурах 500-1000°C и давлении 1 кбар в гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H сопоставимы с

парагенезисами, структурами пород и составами породообразующих и рудных минералов в природных редкометальных криолитсодержащих гранитах. Криолит, полученный в эксперименте (500-800°C и 1 кбар) и присутствующий в гранитах, является индикаторным минералом редкометально-редкоземельной минерализации.

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности полученных результатов диссертационной работы обеспечена воспроизводимостью экспериментальных результатов и использованием современных инструментальных методов анализа вещества: электронно-зондовый микроанализ, метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, лазерная абляция, а также сходимостью результатов параллельных исследований российских и зарубежных работ.

Основные научные направления, которые представлены в диссертации, опубликованы в 3 рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ (К1) для публикации основных научных результатов диссертации, а также в 25 тезисах конференций, 34 материалах статей сборников конференций, 11 в прочих изданиях.

Результаты работы докладывались на Всероссийских и международных научных конференциях, в том числе на Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ) в ГЕОХИ РАН в г. Москве с 2016 по 2024 гг., на Всероссийской школе молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» в г. Черноголовке в ИЭМ РАН с 2017 по 2023 гг., на Международной научно-практической конференции «Инновации в геологии, геофизике и географии» в 2018 и 2019 гг. в г. Севастополе, на Международном молодежном научном форуме «Ломоносов» в 2018 и 2024 гг. в г. Москве, на ежегодной научной конференции «Ломоносовские чтения» в МГУ имени М.В. Ломоносова в 2018 и 2020-2021 гг. в г. Москве, на молодежной научной школе-конференции, посвященной памяти члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова «Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии» в 2018 г. в г. Петрозаводске, в 2023 г. в г. Санкт-Петербурге, на 16 международной конференции по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии в 2018 г. в г. Клермон-Ферране, Франция, на XXIV Всероссийской молодежной научной конференции «Уральская минералогическая школа» в 2018 г. в г. Екатеринбурге, на Сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле в 2018 г. в г. Новосибирске, на Московской студенческой конференции «День научного творчества» на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова в 2019 г. в г. Москве, на XXVIII, XXIX и XXX Всероссийской молодежной конференции «Строение литосферы и геодинамика» в 2019, 2021 и 2023 гг. в г. Иркутске и в Приольхонье (оз. Байкал), на IX и XII Российской молодежной научно-практической школе с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования» в ИГЕМ РАН в г. Москве в 2019 г. и 2023 г., на Камчатской вулканологической школе «Мутновская школа - 2021» в г. Петропавловске-Камчатском в 2021 г., на XXIII и XXIV международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» в г. Москве и пос. Борок (Ярославская обл.) в 2022-2023 гг., на XI Всероссийской петрографической конференции с международным участием «Петрология магматических и метаморфических комплексов» в г. Томске в 2022 г., на IV Молодежной научно-образовательной конференции «Минерально-сырьевая база алмазов, благородных и цветных металлов – от прогноза к добыче» в ЦНИГРИ в г. Москве в 2023 г., на Всероссийской конференции, проводимой в рамках мероприятий, посвященных 300-летию РАН, «Минералообразующие системы месторождений высокотехнологичных металлов: достижения и перспективы исследований» в г. Москве в ИГЕМ РАН в 2023 г., на XIII Международной научно-практической конференции «Научно-методические основы прогноза, поисков, оценки месторождений алмазов, благородных и цветных металлов» в г. Москве в ЦНИГРИ в 2024 г.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из 5 глав, из которых 2-я глава содержит 4 раздела, 3-я глава содержит 3 раздела, первый из которых имеет 8 подразделов, 4-я глава содержит 8 разделов, 5-я глава содержит 5 разделов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. В работе содержится 85 рисунков и 21 таблица. Общий объем работы составляет 202 страницы. Список литературы включает 154 наименования.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.г.-м.н. в.н.с. Т.И. Щекиной за регулярную помощь в ходе исследований, проведении экспериментов и при написании работы.

Автор выражает благодарность д.г.-м.н. г.н.с. О.А. Луканину за чуткое отношение и помощь в процессе написания статей и за советы и консультации на протяжении всего рабочего процесса.

Автор благодарит д.г.-м.н. А.Р. Котельникова за регулярную помощь в работе и проведении экспериментов, д.г.-м.н. зав. лаб. А.Ю. Бычкова за содействие, помощь в проведении экспериментов и предоставлении каменного материала с Зашихинского месторождения, к.г.-м.н. Я.О. Алферьеву за важные советы и помощь в работе, д.г.-м.н. Е.Н. Граменицкого за ценные советы и консультации.

Автор благодарен сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ имени М.В. Ломоносова, вед. инж. Н.Н. Коротаевой, Е.В. Гусевой, д.г.-м.н. зав. лаб. Н.Г. Зиновьевой, к.г.-м.н. в.н.с. В.Д. Щербакову и к.г.-м.н. в.н.с. В.О. Япаскурту, к.г.-м.н. В.О. Давыдовой за помощь в получении аналитических данных и всему коллективу кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за постоянную поддержку и помощь в работе.

Также автор выражает признательность преподавателям кафедры геохимии к.г.-м.н. Я.В. Бычковой и д.г.-м.н. зав. лаб. А.Ю. Бычкову за объяснения и помощь при выполнении работы и за полученные данные по содержанию редкоземельных элементов и лития в экспериментальных образцах и в водном флюиде.

Автор благодарен к.ф.-м.н. с.н.с. В.А. Хвостикову за полученные данные по REE и Li.

Автор признателен Н.Э. Коростелевой за возможность поработать с музейными образцами коллекции ВИМС, а также за возможность отобрать показательные образцы и части зерна для исследования. Также автор благодарит академика д.г.-м.н. зав. лаб. В.В. Ярмолюка (ИГЕМ РАН) за предоставление каменного материала из месторождения Улуг-Танзек.

Автор благодарит группу сотрудников из отдела пробоподготовки ГЕОХИ РАН начальника В.А. Туркова, вед. инж. А.А. Акилина, техника Б.С. Семянникова, инж. П.Э. Синкина за качественное приготовление шлифов для исследования.

Автор благодарит своих друзей и семью за терпение и поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-05-00859 и № 18-05-01101\18) и государственного задания ГЕОХИ РАН.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, формулируются цели и задачи, показывается научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описывается фактический материал, аналитические методы, выносятся защищаемые положения диссертационной работы, личный вклад, представлена апробация работы, ее структура и объем.

В главе 1 (Литературный обзор) приведены сведения о предшествующих исследованиях явлений жидкостной несмесимости во фторидно-силикатных расплавах и в модельной гранитной системе. Физико-химические эксперименты в гранитной системе с участием фтора проводились многими исследователями (Жогарко, 1967; Коваленко, 1979;

Когарко, Кригман, 1981; Manning, 1981; Webster, 1990; Webster et al., 1997; Dolejs, Baker, 2007; Шаповалов и др., 2019 и другие).

Изучение силикатно-солевых систем было начато опытами в сухих условиях при атмосферном давлении. Первые исследования по плавлению альбита и гранита в присутствии HF и водяного пара были выполнены П. Вайлли и О. Таттлом (Wyllie, Tuttle, 1961), но ими не было обнаружено силикатно-солевой несмесимости, также как и в работе А. Костер ван Гросс и П. Вайлли (Koster van Gross, Wyllie, 1965) в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$. Впервые в работе академика Л.Н. Когарко была изучена область несмесимости между силикатным и фторидным расплавами в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaF}$. Фторидный расплав приближался по составу к криолиту (Na_3AlF_6) (Когарко, 1967). В этой работе было высказано предположение, что наличие жидкостной несмесимости говорит о возможности при накоплении фтора на последних стадиях дифференциации гранитных магм отделения фторидных расплавов и возможности образования криолитовых тел ряда месторождений, например, Ивигтут (Южная Гренландия).

Экспериментальные исследования искусственных систем силикат-соль фторидного состава (Когарко, Кригман, 1981) и гранит-фториды щелочей- H_2O (Глюк, Труфанова, 1977; Коваленко, 1977; Коваленко, 1979) показали, что процесс кристаллизации гранитного расплава сопровождается проявлением жидкостной несмесимости между алюмосиликатным и солевым фторидным расплавами. Данные по влиянию фтора и щелочных элементов (Na, K, Li) на фазовые отношения в гранитах показали особую роль лития в проявлении силикатно-солевой несмесимости в гранитном расплаве (Труфанова, Глюк, 1986). Наиболее полное и систематическое изучение фазовых отношений в насыщенной фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе как в агпаитовой, так и в плюмазитовой части было проведено в серии работ Е.Н. Граменицкого и соавторов (Граменицкий и др., 2005). В ней были оконтурены поля сосуществования щелочно-алюмофторидного солевого расплава с фторидными фазами - криолитом, топазом, виллиомитом и фторидным расплавом при 800°C, 1 кбар и изучена растворимость фтора в алюмосиликатном расплаве в зависимости от его кремнекислотности и агпаитности. Было сделано предположение, что отделению щелочно-алюмофторидного расплава от насыщенной фтором силикатной магмы и кристаллизации криолита, предшествовало появление в магме октаэдрических комплексов $[\text{AlF}_6]^{3-}$, которые были обнаружены методом Рамановской спектроскопии (Mysen, Virgo, 1985) в структуре F-содержащих алюмосиликатных расплавов. Изменение структуры расплава ведет к отделению алюмофторидной жидкости. Отделение алюмофторидного расплава связано с насыщением расплава фтором, которое достигается при его содержании более 3 мас. % и фиксируется появлением фторидных фаз. Растворимость фтора в расплаве зависит от состава системы – соотношения суммы щелочей (Na+K) к Al и соотношения кремния к сумме катионов $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{Na}+\text{K}+\text{Li})$. В работах (Граменицкий и др., 1993, 2005 и другие) были получены первые данные о распределении редких и редкоземельных элементов между силикатным расплавом и фторидными фазами. Позднее (Алферьева и др., 2011) была более детально изучена та же система с литием при 700 и 800°C и 1 кбар, в которой было показано, что вхождение в систему лития существенно увеличивает область существования щелочно-алюмофторидного солевого расплава и уменьшает область кристаллизации криолита. Была оконтурена обширная область Li-содержащего щелочно-алюмофторидного расплава, равновесного с алюмосиликатным расплавом в изучаемой гранитной системе. Необходимо отметить, что добавление Li в гранитную систему в отсутствие фтора также приводит к появлению несмесимости, но отделяющиеся солевые расплавы имеют не алюмофторидный состав, а мета- или дисиликатный, подобный $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Труфанова, Глюк, 1986). Область несмесимости в присутствии Li включает широкий спектр составов гранитной системы, близких к реальным породам.

Для изучения влияния фтора и лития на процесс кристаллизации при охлаждении гранитного расплава и поведения редких элементов в гранитной системе были проведены

дальнейшие эксперименты при более низких температурах и произведены химические анализы содержания редких элементов более точными методами ICP MS (Щекина и др., 2020, Русак и др., 2020). Они показали, что при понижении температур до 700°C из щелочно-алюмофторидного расплава кристаллизуется криолит (Rusak et al., 2024). При этом в пределах выделений алюмофторидного расплава сохранялся остаточный солевой расплав, обогащенный рудными компонентами, вплоть до 500°C (Русак и др., 2021). Сравнение результатов экспериментов, представляющих фазовые отношения и поведение редких элементов в F- и Li-содержащей гранитной системе позволили лучше понять условия и механизмы формирования природных криолитсодержащих гранитов и генетически связанных с ними редкометальных месторождений.

Установлено, что при кристаллизации расплава отсутствие фаз, в которые может входить фтор, и снижение температур эвтектики породы, может привести к накоплению фтора в поздних дифференциатах вплоть до насыщения и обособления фаз, обогащенных им (Когарко, 1967; Граменицкий и др., 2005 и другие). Такими фазами являются криолит, флюорит, виллиомит и другие. Они могут присутствовать в магматических породах в качестве аксессуарных минералов, а иногда образуют и отдельные геологические тела – штоки, линзы, гнезда.

Наиболее систематические данные о влиянии фтора на растворимость воды в гранитном расплаве содержатся в работе (Holtz, 1993) при температурах 800 – 900°C и давлении 0,5 – 3 кбар. Было показано, что при 800°C и 2 кбар между содержанием воды и фтора в расплаве имеется прямая зависимость: при увеличении содержания фтора в системе от 0 до 4,55 мас. %, содержание воды возрастает от 5,94 до 8,22 мас. %. Первые результаты получены и нами на эталонных образцах стекол, синтезированных при 800°C и 1 кбар (Алферьева и др., 2018). Было определено, что максимальная растворимость воды в высокофтористых кислых стеклах, полученных в процессе эксперимента при 800°C и 1 кбар в водонасыщенных условиях, равна 10 мас. %. Состав полученных стекол близок к альбиту по соотношению Si-Al-Na.

Солевая фаза эффективно экстрагирует многие рудные компоненты, в частности, все редкоземельные элементы, Y, Sc и Li (Когарко, 1967; Shchekina, Gramenitskiy, 1997; Gramenitskiy, Shchekina, 2002; Граменицкий и др., 2005; Граменицкий, Щекина, 2005; Veksler et al., 2005; 2012). В природе основным механизмом накопления редких металлов является процесс кристаллизационной дифференциации, в процессе которого происходит накопление некогерентных химических элементов. В результате остаточные порции расплава обогащаются редкими элементами - танталом, ниобием, гафнием, вольфрамом, ураном, торием, редкоземельными элементами, скандием, литием и другими, а также водой и фтором. Экспериментальные исследования показали, что накопление рудных элементов солевыми фтор-литийсодержащими расплавами может являться одним из эффективных механизмов накопления редких элементов на позднемагматической стадии. Как правило, всем породам, образованным из богатых фтором магм и содержащим в своем составе фториды, сопутствует редкометальная минерализация. Показано, что водный флюид в меньшей степени накапливает редкоземельные элементы, в отличие от солевого и в меньшей степени алюмосиликатного расплава.

На основании литературного обзора сформулированы задачи, новизна и актуальность диссертационной работы.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

В главе 2 приведены сведения об исходных составах системы, использованных реактивах, методике приготовления смесей и продуктов опытов, аппаратуре, аналитических методах исследования продуктов опытов. Для проведения экспериментов был выбран состав (табл. 1) литийсодержащей модельной гранитной системы (А-40/11), в которой состав алюмосиликатного расплава соответствовал гранитной эвтектике кварц-альбит-ортотлаз при $T = 690^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар и содержании 1 мас. % F (Manning, 1981).

К нему добавлялось 1,5 мас. % Li. Соотношение атомных количеств главных элементов в этом составе составляло $Si : Al : (Na + K + Li) = 70 : 15 : 15$. Соотношение щелочных элементов $Na : K : Li$ соответствовало 7,5 : 2,5 : 5. В качестве солевой составляющей системы использовался состав, близкий по стехиометрии криолиту $((Na,K,Li)_3AlF_6)$. Его добавляли в систему в количестве, достаточном для насыщения им алюмосиликатного расплава. В качестве исходной шихты использовались следующие реактивы: высушенный гель SiO_2 , LiF, K_2SiF_6 , NaF, AlF_3 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3 и дистиллированная вода.

Таблица 1. Опорный состав силикатно-солевой смеси для всех серий опытов.

Ат. %							
Si	Al	Na	K	Li	F	O	Сумма
17,24	6,92	5,07	3,84	4,46	21,82	40,65	100,00
Мас. %							
Si	Al	Na	K	Li	F	O	Сумма
23,76	9,19	5,74	7,37	1,54	20,40	32,00	100,00

В опыты добавлялось от 0 до 50 мас. % дистиллированной воды в зависимости от заданного давления. Соотношения реактивов были подобраны таким образом, чтобы ожидаемый в продуктах опытов алюмосиликатный расплав был насыщен в отношении фторидных солевых фаз и был близок к составу криолитсодержащих гранитов. Тщательно перемешанные в яшмовой ступке исходные вещества помещались в платиновые ампулы (внешний диаметр – 3 мм, толщина стенок – 0,2 мм, длина – 25 мм), в которые микродозатором вводилась дистиллированная вода.

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом («газовая бомба») в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского (ИЭМ РАН) в г. Черноголовке при температурах от 400 до 1250°C и давлении 1 кбар. В ряде экспериментов при $T = 700-800^\circ C$ задавалось давление от 1 до 2 кбар. Летучесть кислорода, создаваемая применяемой установкой, во всех опытах отвечала буферу NNO. Длительность опытов составляла от 6 до 7 суток. Эксперименты от 400 до 600°C проводились в два этапа, использовался метод подхода к равновесию «сверху». Ампулы с веществом нагревались до $T = 800^\circ C$ при $P = 1$ кбар, выдерживались 3 суток, в течение 8 часов медленно охлаждались до заданных температур. Затем они выдерживались ещё 3 суток при 400-600°C и закаливались. Скорость закалки на установке составляла 150-200°C в минуту. Были также проведены эксперименты с подходом к равновесию «снизу» при температурах 400-600°C.

Продукты экспериментов исследовались на сканирующих электронных микроскопах Jeol JSM-6480LV и Jeol JSM-IT500 (Япония) с энерго-дисперсионным INCA Energy-350 и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометрами в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ (главные элементы системы и REE в алюмосиликатном и солевом закаленных расплавах); на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Япония) в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ (главные элементы и REE в алюмосиликатных стеклах и солевых фазах); на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ICP MS) с двойной фокусировкой Element-2 в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии геологического факультета МГУ (REE, Y, Sc, Li в алюмосиликатной и солевой фазах и в водном флюиде); методом лазерной абляции в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН) (REE, Y, Sc, Li в алюмосиликатной и солевой фазах).

Редкометалльные криолитсодержащие граниты Зашихинского, Улуг-Танзекского и Катугинского месторождений были отобраны из коллекции (Шуриги Т.Н. и Архангельской В.А.), включая образцы из скважин, музея Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС). Для изучения химического состава минералов изготавливались прозрачно полированные шлифы в МГУ имени М.В. Ломоносова и в ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН и изучались на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-IT500 (Япония) с энерго-дисперсионным INCA Energy-350 и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометрами в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Обоснование 1-го защищаемого положения

Глава 3 (Фазовые отношения в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при высоких TP-параметрах и разных содержаниях воды) посвящена изучению фазовых отношений в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H. Экспериментально получен порядок кристаллизации фаз в Li-содержащей системе с предельными концентрациями фтора при понижении температуры от 1250 до 400°C и с разным количеством воды (при насыщении водным флюидом ~ 10 мас. %) при давлении 1 кбар. В экспериментах, проведенных при температурах 700 и 800°C, давление составляло 1 и 2 кбар.

Продуктами опытов, проведенных при 1250°C, 1 кбар и $C_{H_2O} = 0-30$ мас. %, являлось алюмосиликатное гомогенное стекло (рис. 1а). В нем содержались мелкие глобулы (<10 мкм) щелочно-алюмофторидного состава, которые автором трактуются, как неравновесные фазы, выделившиеся из алюмосиликатного расплава при закалке опыта. При анализе закаленного алюмосиликатного расплава по площади без закалочных фаз и с их захватом, колебания по главным породообразующим элементам не превышали 0,01-0,1 ат. %. Все закалочные фазы равномерно распределялись по образцу.

В опытах при 1000°C, 1 кбар и содержании воды ~ 10 мас. % (рис. 1б) появляются признаки силикатно-солевой несмесимости (метастабильной ликвации) в виде шарообразных и удлинённых овальных выделений алюмофторидного состава, размер которых колебался от 20 до 80 мкм в диаметре (Русак и др., 2021).

Начиная с 800°C, при 1 и 2 кбар и $C_{H_2O} = 2-15$ мас. % в изучаемой системе стабильно проявляется жидкостная несмесимость между алюмосиликатным и солевым расплавами. Продукты эксперимента представлены алюмосиликатным стеклом, в матрице которого находятся крупные округлые солевые глобулы (рис. 1в), состоящие из смеси закалочных солевых фаз - алюмофторидов натрия, калия, лития (криолита Na_3AlF_6 , криолитионита $Na_3Al_2(LiF_4)_3$, симмонсита Na_2LiAlF_6 , фторида лития (грайсита LiF)), а также фторидов редкоземельных элементов (аналоги флюоцерита $(Ce,La)F_3$ и гагаринита $NaYCaF_6$ и другие) (Щекина и др., 2021).

В экспериментах при 700°C, 1 и 2 кбар и концентрации воды от 3 до ~ 50 мас. % начинается частичная кристаллизация солевого расплава с образованием крупных кристаллов K-Na криолита до 120 мкм в диаметре (рис. 1г). Криолит (Cr1) занимает больше половины объема всего глобула, но в нем не концентрируются редкоземельные элементы. Они накапливаются в остаточном солевом расплаве (LFres), который иногда отгесняется в краевую часть глобул (рис. 1г) или распространяется по всему его объему (рис. 1д) и кристаллизуется в виде фторидов Na, K, Li, Al и редких земель при более низких температурах 500-600°C. Редкоземельные фазы нередко образуют свои собственные фазы, в виде каймы на границе солевого глобула и алюмосиликатного стекла.

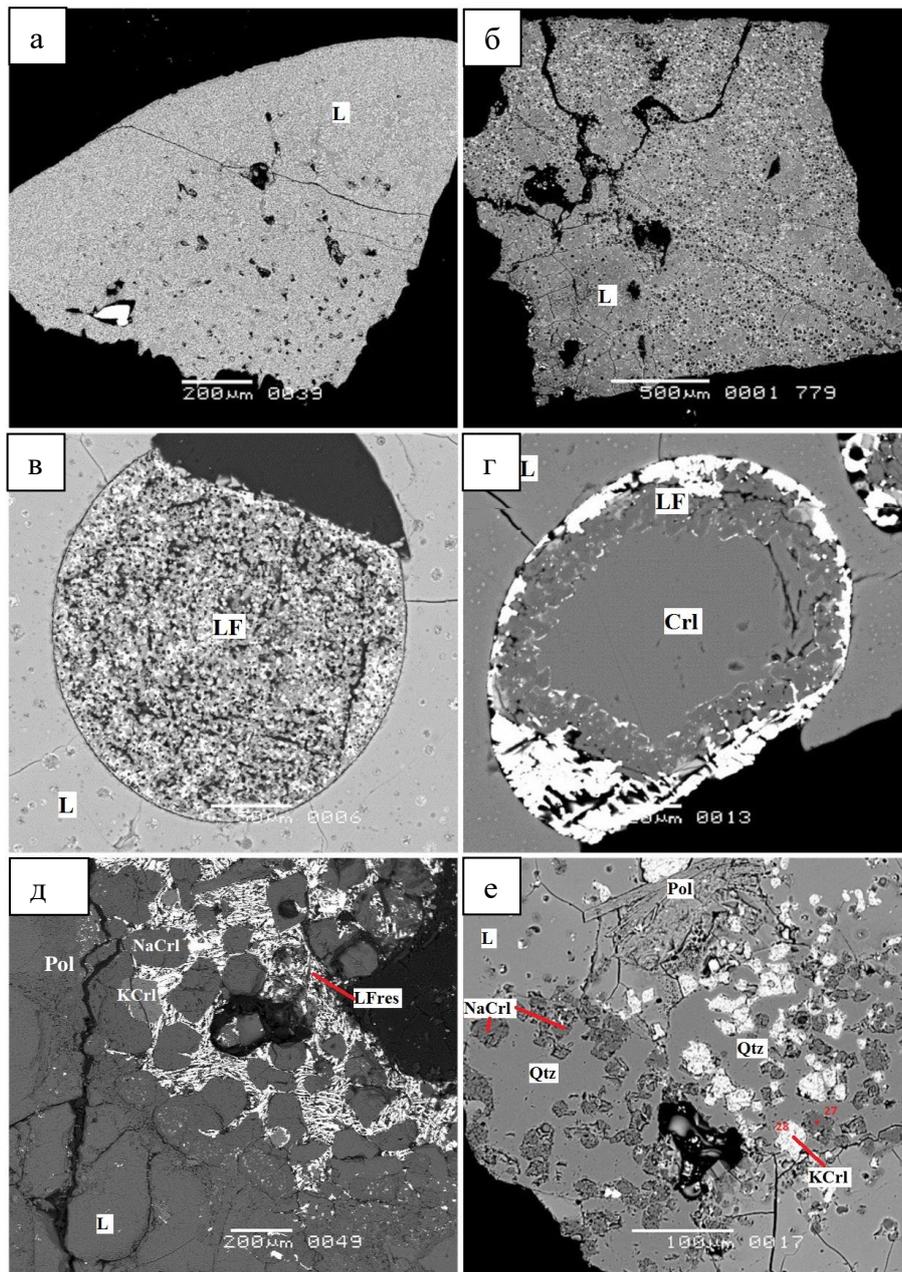


Рис. 1. Фазовые отношения в модельной гранитной системе при понижении температуры от 1250 до 500°C: а) общий вид закаленного алюмосиликатного стекла (L) с мелкими закалочными алюмофторидами щелочей (обр. 806 с Li, T = 1250°C, P = 1 кбар, C_{H2O} = 30,3 мас. %); б) алюмосиликатное стекло (L) с неравномерно распределенными закалочными фазами алюмофторидов щелочей и REE (обр. 779, T = 1000°C, P = 1 кбар, C_{H2O} = 15 мас. %); в) закаленный алюмосиликатный расплав (L) и равновесный с ним закаленный солевой расплав (LF), в котором концентрируются REE (обр. 785, T = 800°C, P = 2 кбар, C_{H2O} = 2,44 мас. %); г) солевой глобуль диаметром до 150 мкм, в центре которого образовался кристалл алюмофторидной фазы – криолит (CrI), окруженный закаленным солевым расплавом LFres с редкоземельными фторидами, расположенными в краевой части глобуля на границе с закаленным алюмосиликатным расплавом (обр. 820, T = 700°C, P = 1 кбар, C_{H2O} = 9,2 мас. %); д) кристаллы KNa и NaK-CrI в остаточном солевом расплаве LFres, содержащем фториды Er и Yb и на контакте кайма полилитионита (Pol) между алюмосиликатным и солевым закаленными расплавами (обр. 872, T = 600°C, P = 1 кбар, C_{H2O} = 15 мас. %); е) совместная кристаллизация кварца (Qtz) и LiKNa-алюмофторидов (CrI) и удлиненных кристаллов полилитионита из алюмосиликатного расплава (обр. 884, T = 500°C, P = 1 кбар, C_{H2O} = 10 мас. %).

Литий существенно влияет на фазовые отношения в системе. Если в безлитиевой области составов в богатых фтором условиях реализуется равновесие алюмосиликатный расплав + криолит, то добавление $> 1,5$ мас. % Li приводит к формированию большого поля существования солевого щелочно-алюмофторидного расплава и, соответственно, к уменьшению поля криолита. Состав алюмосиликатного расплава в пределах области несмесимости в присутствии Li включает широкий спектр составов гранитной системы, близких к реальным составам пород.

Точки составов алюмосиликатного расплава попадают в поле его стабильности с алюмофторидным расплавом при всех изучаемых температурах и давлениях (400-1250°C, 1 кбар, 700-800°C, 1 и 2 кбар с содержанием воды ~ 10 мас. % (рис. 2). При понижении температуры от 1250°C до 400°C состав расплава становится более кремнеземистым. Показано, что экспериментальные точки попадают в область алюмосиликатного расплава, равновесного с алюмофторидным расплавом.

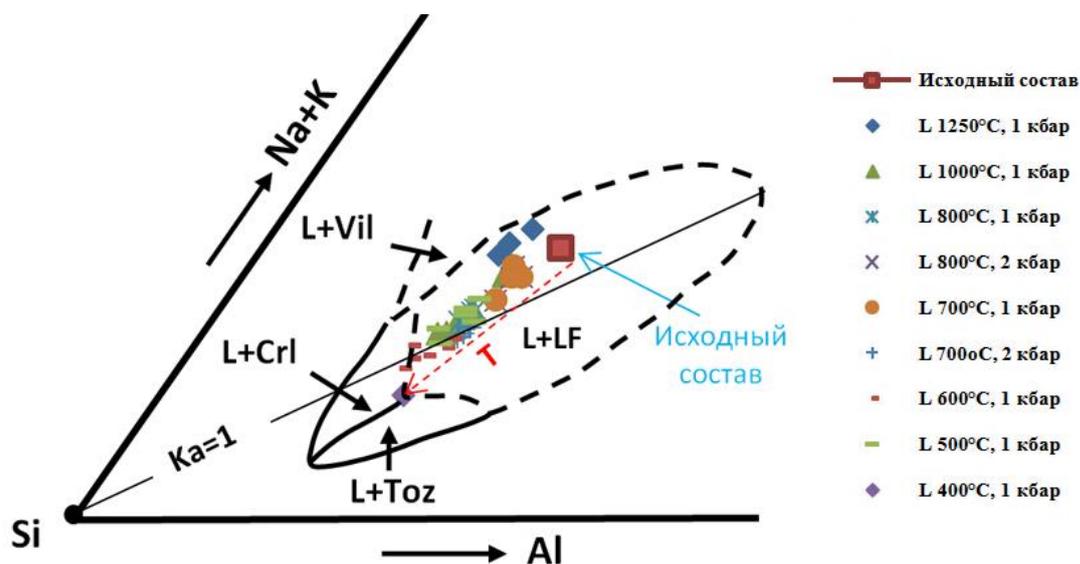


Рис. 2. Проекция призмы $\text{SiO}_2\text{-AlO}_{1,5}\text{-NaO}_{0,5}\text{-SiF}_4\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ на основание Si-Al-Na+K составов алюмосиликатных стекол (в ат.% элементов от суммы Si+Al+Na+K) при $T = 800^\circ\text{C}$ и $P=1$ кбар (Алферьева, 2012 с изменениями). Составы алюмосиликатного расплава (L) равновесные с алюмофторидным расплавом (LF) при понижении температуры от 1250 до 400°C . Условные обозначения: Crl – криолит, Vil – виллиомит, Toz – топаз, Ka – коэффициент агпаитности ($(\text{K}+\text{Na})/\text{Al}$).

Показано, что при 500-600°C и 1 кбар новыми кристаллизующимися фазами в эксперименте стали Li-слюда ($(\text{KLi}_2(\text{Al},\text{Sc})(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2)$) типа полилитионита и кварц (рис. 1д,е) при $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 10\text{-}15$ мас. % в системе. Полилитионит (Pol) образуется на границе алюмосиликатного стекла и солевого глобуля (рис. 3). На рис. 3 в глобуле темно-серая фаза Na-Crl, светлая фаза это NaK-Crl, белая фаза — это фторид REE. Он же в «прожилке», выходящем в кайму Pol. В системе, содержащей скандий, он входит в состав слюды, частично замещая алюминий в октаэдрической позиции. В солевом расплаве продолжает кристаллизоваться криолит, но остается еще и остаточный солевой расплав, насыщенный REE, Li, Y и Sc.

При 500°C и 1 кбар в экспериментах наблюдается совместная кристаллизация натриевого и натриево-калиевого криолита, о чем свидетельствует их выделение внутри крупных зерен кварца (до 200 мкм в поперечнике) (рис. 1е). Подобные выделения найдены в криолитсодержащих гранитах плутона Мадейра и других (Щекина и др., 2013). Этот факт подтверждает магматическую природу криолита. Алюмосиликатное стекло не полностью закристаллизовано и находится в метастабильном (переохлажденном) состоянии.

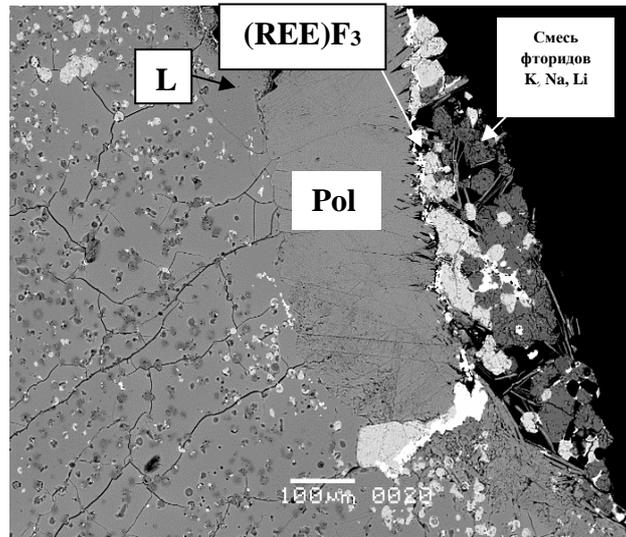


Рис. 3. Кристаллизация минералов из расплава при $T = 500^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ кбар и $C_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ мас. % (обр. 883): зона, состоящая из удлиненных шестоватых кристаллов полилитоинита (Pol), на контакте алюмосиликатного стекла (L) с фрагментом крупного (диаметром > 500 мкм) солевого глобуля (LF), сложенного закристаллизовавшимися фазами фторидов щелочей Na и K, Y и La.

При изучении системы методом подхода к равновесию системы «снизу» при температуре 600°C и давлении 1 кбар в системе наряду с кварцем кристаллизуется ортоклаз и Na- и Na-K криолит (последний вплоть до 400°C) в виде отдельных, хорошо образованных кристаллов (рис. 4) в окружении алюмосиликатного расплава. Обнаружено, что степень плавления системы намного сильнее при большем содержании воды.

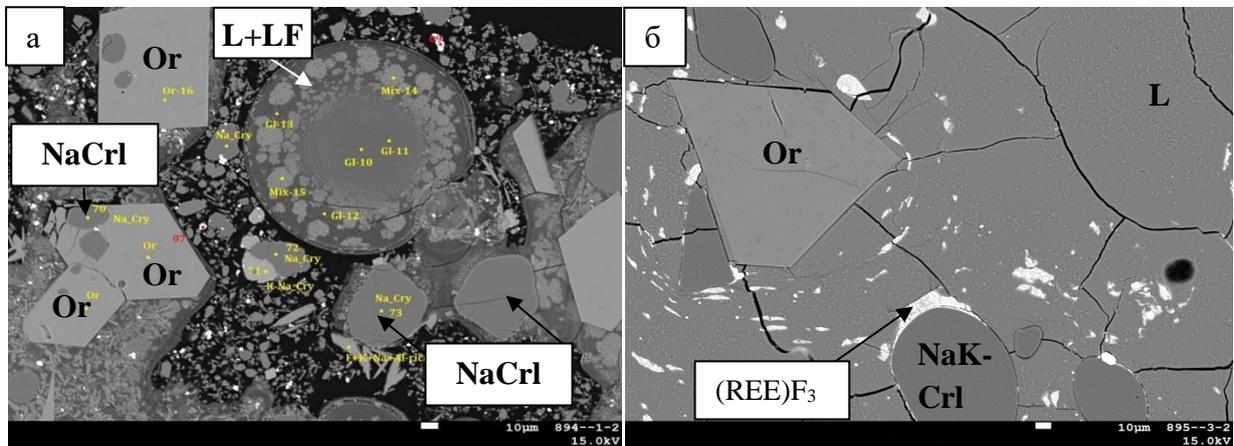


Рис. 4. Фазовые равновесия в системе при подходе к равновесию «снизу» от 25 до 600°C : а) при 10 мас. % H_2O наблюдаются области «зарождения» расплавов (L+LF) и кристаллизация ортоклаза (Or) и натриевого криолита (NaCrI); б) при 20 мас. % H_2O возникновение расплава и кристаллизация в нем ортоклаза и NaK-криолита (NaK-CrI), вблизи и на контакте с которыми кристаллизуются фториды редкоземельных элементов.

Обоснование 2-го защищаемого положения

В **главе 4** (Распределение главных породообразующих элементов, редкоземельных элементов, скандия, иттрия и лития между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от температуры, давления и содержания воды) представлены результаты по распределению главных породообразующих элементов, редкоземельных элементов, иттрия, скандия и лития между щелочно-алюмофторидным солевым расплавом и алюмосиликатным расплавом при температуре 500-800°C и давлении 1 кбар, давлениях 1 и 2 кбар для температур 700-800°C и содержанием воды от 0 до 50 мас. %.

В системе соблюдается баланс масс для главных породообразующих элементов системы между исходным и измеренным количеством элемента. Значения стандартных отклонений для кремния, алюминия, натрия и калия не превышают первых десятых процента. Имеются отклонения для фтора и кислорода (0,5-5% и 0,5-3%). Во всех опытах отмечается распределение натрия, алюминия и фтора в пользу солевой фазы, а калия, кремния и кислорода – в пользу алюмосиликатного стекла.

Поведение лития как элемента, обуславливающего в большой мере, фазовые отношения и характер распределения редких элементов, требует особого рассмотрения. Показано, что во всех экспериментах при 800°C литий концентрируется преимущественно в солевом расплаве от 8,55 до 11,23 мас. %, но также входит в состав алюмосиликатного расплава в количестве от 0,83-0,98 мас. %. Коэффициенты разделения между солевым и алюмосиликатным расплавами $KD_{Li} = C_{Li}^{LF}/C_{Li}^L$ при 1 кбар составляют от 9,23 до 13,24. Показано, что при 2 кбар поведение лития изменяется (Щекина и др., 2020, 2021) (рис. 5). Коэффициент разделения лития между солевым и алюмосиликатным расплавами уменьшается при понижении температуры (при 700°C $KD_{Li}(LF/L)$ уменьшается от 8,85 до 3,35), увеличении давления (при 800°C и 1 кбар $KD_{Li}=9,23-13,24$ и при 2 кбар $KD_{Li}=1,7-7,86$) и увеличении содержания воды в системе (при 800°C и 1 кбар от 12 до 6,5 и при 700°C и 2 кбар от 7,8 до 2,9). Концентрация лития в алюмофторидном расплаве и коэффициенты разделения уменьшаются до 1,7-7,86. Наибольшие $KD_{Li}(LF/L)$ характерны, как для 1, так и для 2 кбар при содержании воды в системе более 5 мас. %.

Коэффициенты разделения лития для опытов, проведенных при 700°C и давлении 1 и 2 кбар и содержании воды до 10 мас. % равны ~4 - ~8. Они ниже значений, полученных при 800°C. При увеличении содержания воды до 30 и 50 мас. % KD_{Li} заметно уменьшаются и равны 3,2 и 2,7. Следовательно, при увеличении содержания воды в системе и увеличении давления происходит уменьшение коэффициентов разделения лития при 700 и 800°C и давлении 1 и 2 кбар. Однако, для данных, полученных при температуре 700°C и давлении 2 кбар, наблюдается небольшое перекрытие в области значений коэффициентов разделения лития между солевой фазой и алюмосиликатным стеклом, с полученными при 800°C (рис. 5). Также, наблюдается, что коэффициенты разделения лития уменьшаются при понижении температуры при тех же давлениях (1 и 2 кбар).

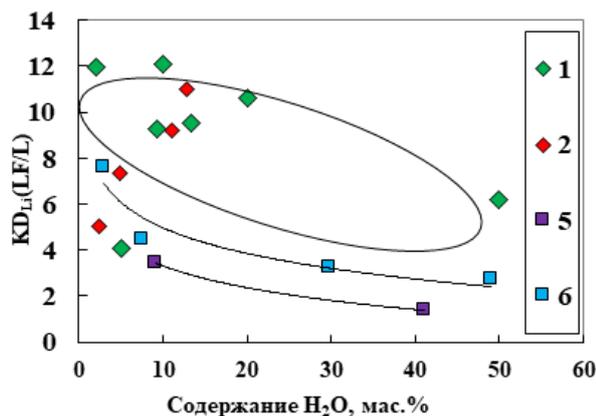


Рис. 5. Коэффициент разделения Li между солевым и алюмосиликатным расплавами. Условные обозначения: 800°C: 1 - 1 кбар; 2 – 2 кбар; 700°C: 5 – 1кбар; 6 – 2 кбар (Щекина и др., 2021 с изменениями).

Установлено, что во всех экспериментах, проведенных при 800°C и 1 кбар, концентрация REE, Y, Sc, более, чем на порядок выше в щелочно-алюмофторидном солевом расплаве, чем в алюмосиликатном. Содержания элементов в алюмосиликатном стекле повышаются от La к Lu в зависимости от атомного номера, но не монотонно. Содержания Ce, Gd, Ho меньше, а Eu, Dy, Er – больше, чем у соседних элементов. Содержания иттрия сходны с соседними членами группы (от Tb до Er), а Sc – выше, чем у любого из них. В солевой фазе концентрации Y гораздо выше, чем у всех REE, а Sc на уровне или немного ниже Lu. Это показывает большее сродство Y к солевому щелочно-алюмофторидному расплаву, по сравнению со Sc.

Зависимость коэффициентов разделения элементов от содержания воды, введенной в систему, незначительна: KD_{REE} больше для опытов с наибольшим содержанием воды в системе 10,3 мас. % и совпадают при содержаниях воды 2 и 5,4 мас. %. Наибольшие различия наблюдаются для легких редких земель. Коэффициенты разделения KD_{REE} между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами в опытах при 800°C и 1 кбар имеют наибольшие значения у легких LREE (71 для La) и понижаются по направлению к тяжелым HREE (до 22 для Lu) (рис. 6) за счет относительного изменения характера их распределения. В каждом спектре коэффициенты разделения REE монотонно уменьшаются с увеличением атомного номера от лантана к лютецию. Во всех спектрах коэффициент разделения Gd несколько выше, относительно рядом расположенных Eu и Tb. Для некоторых спектров проявлены минимумы по Ce. Коэффициент разделения Sc в каждом опыте ниже, чем для всех редкоземельных элементов. Величина значения коэффициента разделения Y близка к легким REE во всех опытах (Щекина и др., 2020).

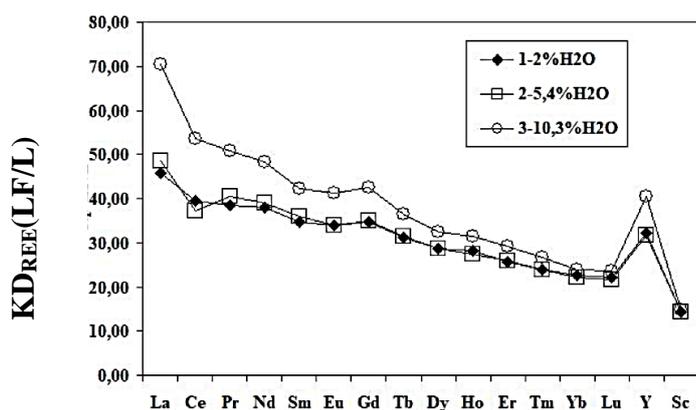


Рис. 6. Коэффициенты разделения редкоземельных элементов, иттрия и скандия между соевым щелочно-алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при разных концентрациях воды в гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при температуре 800°C и давлении 1 кбар (Щекина и др., 2020).

В экспериментах, проведенных при 800°C и 2 кбар, сохраняется преимущественное накопление REE в щелочно-алюмофторидном расплаве (рис. 7). Уровень концентраций REE в солевом расплаве понижается по сравнению с опытами при 1 кбар, а в алюмосиликатном расплаве повышается. Таким образом, происходит существенное уменьшение коэффициентов разделения $KD_{REE,Y,Sc}$ между соевым и алюмосиликатным расплавами при увеличении давления от 1 до 2 кбар (Щекина и др., 2020).

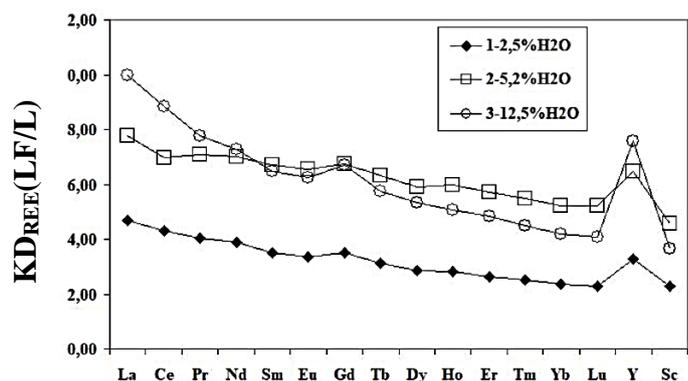


Рис. 7. Коэффициенты разделения редкоземельных элементов, иттрия и скандия между соевым щелочно-алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при разных концентрациях воды в гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при температуре 800°C и давлении 2 кбар (Щекина и др., 2020).

В серии опытов при 800°C и 2 кбар были отобраны продукты закалки водной флюидной фазы, в которых были определены содержания редкоземельных элементов, иттрия, скандия и лития. Содержания лития в водной флюидной фазе на 1 – 2 порядка ниже, чем в алюмосиликатном стекле и солевой фазе. Коэффициенты разделения лития ($KD_{Li} = C_{Li}^{Fl} / C_{Li}^L$) между водным флюидом и алюмосиликатным расплавом равны 0,0009 – 0,04. Содержания иттрия и редкоземельных элементов в алюмосиликатном стекле выше содержаний в водном флюиде в тысячи раз, а для скандия в сотни раз. Поведение REE подобно для всех опытов. Наблюдаются отличия в спектрах для Pr и Nd, коэффициенты разделения ($KD_{Pr,Nd} = C_{Pr,Nd}^{Fl} / C_{Pr,Nd}^L$) которых дают максимумы по отношению к соседним элементам - Ce и Sm (оп. 785 – 2,44 мас. % H₂O, оп. 787 – 11,11 мас. % H₂O). Коэффициенты разделения Y понижаются по отношению ко всем KD_{REE} для оп. 785 (2,44 мас. % H₂O) и для оп. 786 (4,94 мас. %). И напротив, коэффициенты разделения Sc повышаются для всех опытов, кроме оп. 786 с содержанием воды 4,94 мас. %. Показано, что происходит небольшое увеличение коэффициентов разделения REE от легких к тяжелым.

При понижении температуры до 700°C в алюмосиликатном расплаве не наблюдается существенной зависимости от давления и содержания воды концентрации главных породообразующих элементов (Si, Al, Na, K, O, F). В то же время в солевой фазе имеются заметные колебания содержаний щелочных элементов, лития и фтора. Для лития наблюдается уменьшение концентрации в алюмосиликатном расплаве и солевом расплаве при увеличении содержания воды в системе при 1 кбар в опытах 820-822. Концентрация фтора в щелочно-алюмофторидном солевом расплаве растет при увеличении содержания воды в системе при 1 и 2 кбар, кроме оп. 826, в который было добавлено 49 мас. % воды. При давлении 2 кбар показана тенденция уменьшения KD для Na и F в опытах 823-826 с увеличением содержания воды до 29,9 мас. %, но затем происходит относительно резкое увеличение KD этих элементов при достижении 49 мас. % воды. При этом для калия KD практически не меняется с содержанием воды, а для Al – незначительно монотонно увеличивается при давлении 2 кбар (Rusak et al., 2024).

Поведение REE при температуре 700°C изменяется. Коэффициенты разделения REE между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами увеличиваются. Имеются различия KD также и в зависимости от введенной в систему воды, но они не являются закономерными. Сохраняется обнаруженная при 800°C тенденция уменьшения коэффициентов разделения REE при повышении давления от 1 до 2 кбар. Коэффициенты разделения между солевым и алюмосиликатным расплавами при 2 кбар существенно уменьшаются по сравнению с таковыми для 1 кбар (рис. 8, 9).

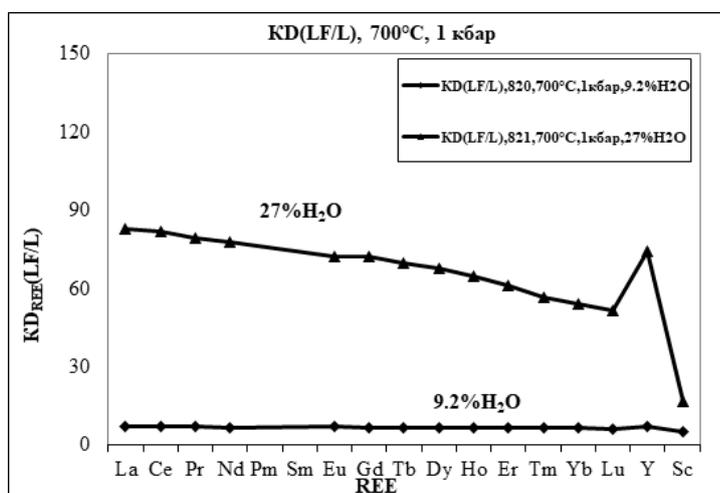


Рис. 8. Распределение редкоземельных элементов между алюмосиликатным и солевым расплавами при температуре 700°C и давлении 1 кбар.

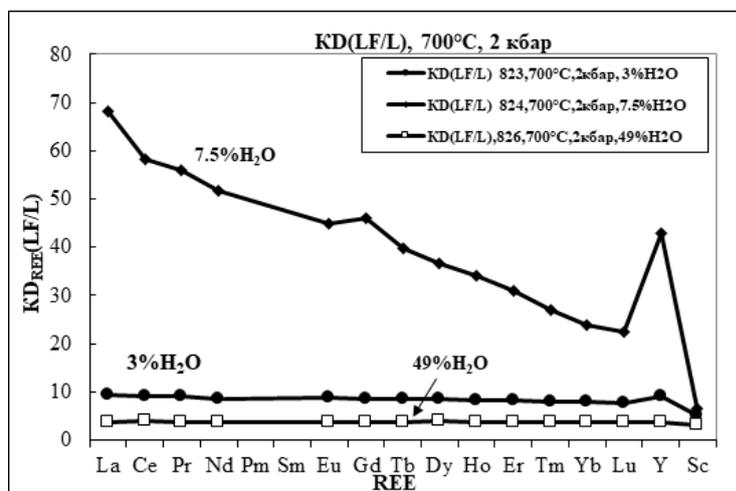


Рис. 9. Распределение редкоземельных элементов между алюмосиликатным и солевым расплавами при температуре 700°C и давлении 2 кбар.

Характер спектров коэффициентов разделения редкоземельных элементов между алюмосиликатным и солевым расплавами связан с температурой. При 700-800°C в условиях сосуществования 2-х расплавов $KD(LF/L)$ плавно уменьшатся от легких к тяжелым REE, как и было сказано ранее, но при кристаллизации системы в связи с понижением температуры появляются резкие отклонения в ходе спектров $KD(LF/L)$ для некоторых элементов (Nd, Tm), которые могут быть связаны с невозможностью получить представительный анализ неоднородных участков остаточного солевого расплава (рис. 10).

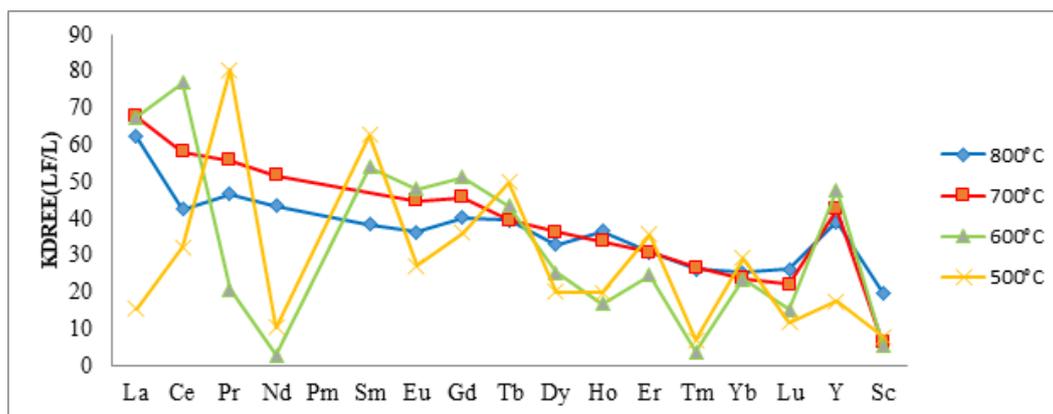


Рис. 10. Связь коэффициентов разделения $KD_{REE,Y,Sc}(LF/L)$ с температурой.

Обоснование 3-го защищаемого положения

В **главе 5 (Парагенетические особенности криолитсодержащих редкометалльных гранитов)** проводится сопоставление полученных экспериментальных результатов по фазовым отношениям в гранитной системе с фтором, литием и редкими элементами с парагенезисами пород и составами породообразующих и рудных минералов редкометалльных криолитсодержащих гранитов месторождений Восточной Сибири. В мире известно около 20 рудопоявлений криолита, связанных с редкометалльными гранитами (Щекина и др., 2013). Наиболее крупные скопления криолита, образующие протяженное тело диаметром около 300 метров в массиве среднепротерозойских гранитов известны на месторождении Ивигтут (Гренландия), где были сделаны первые находки криолита (Pauly, Bailey, 1999). В России наиболее известными содержащими криолит редкометалльными месторождениями, связанными с гранитными массивами, являются Катугинское в Забайкальском крае, Зашихинское в Иркутской области и Улуг-Танзекское в республике Тыва, активное изучение которых проводилось в 1970-80 годы 20-го столетия. Они являются предметом изучения в данной работе. Перечисленные месторождения богаты по

запасам тантала, ниобия, циркония, тяжелых редких земель, иттрия, криолита и других. Содержание фтора в гранитах, вмещающих эти месторождения, нередко составляет от долей процентов до 4-7 мас. %, содержание Li – до 1,5 мас. %.

Породы из Улуг-Танзекского месторождения представляют собой щелочные криолитсодержащие редкометальные граниты, к которым приурочено месторождение комплексных редкометальных руд (Ta, Nb, Zr, Hf, TR, U, Li, криолит). Главными породообразующими минералами являются альбит, кварц (часто горошковидный), калиевый полевой шпат, литиевая слюда (полилитионит), эгирин, амфибол и криолит. Кварц и полевые шпаты вместе составляют около 70% породы. Рудные минералы представлены гагаринитом, бастнезитом и пироксеном. Часто гагаринит (NaYCaF_6) кристаллизуется совместно с бастнезитом ($((\text{Ce,La,Y})\text{CO}_3\text{F})$), поэтому в бастнезите фиксируются примеси кальция и натрия (Rusak et al., 2024).

Образцы Зашихинского месторождения представлены главными породообразующими минералами криолитсодержащих редкометальных гранитов: кварцем (часто горошковидным), альбитом, калиевым полевым шпатом (микроклином), литиевой слюдой (полилитионитом), эгирином, криолитом, флюоритом. Рудные минералы представлены колумбитом, ксенотимом, торианитом, торитом, фторидом тория (ThF_4), томсенолитом и пироксеном. Акцессорными минералами, как и в месторождении Улуг-Танзек, являются циркон и магнетит. В качестве вторичных минералов встречаются оксиды и гидроксиды железа (Rusak et al., 2024).

В изученных нами криолитсодержащих гранитах Катугинского месторождения главными породообразующими минералами являются кварц, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, эгирин, арфведсонит, литиевая слюда, криолит, томсенолит (вторичный минерал по криолиту), гагаринит; из акцессорных – циркон. Криолит кристаллизуется совместно с калиевым полевым шпатом и слюдой. Томсенолит часто образует мелкие прожилки медового цвета, которые секут монокристаллы криолита. В этих прожилках и в самом криолите встречаются мелкие включения (до 20-30 мкм) рудной фазы (ильменита). В ассоциации со слюдой видны многочисленные выделения гагаринита изометричной формы ($2 \times 1,7$ мм). Гагаринит содержит почти все редкие земли в заметных количествах, некоторые более 1 мас. %. В редкометальном граните обнаружена редкоземельная фаза - бастнезит. Часто на контакте с бастнезитом (удлиненные, извилистые образования, имеющие зональное строение) кристаллизуется гагаринит. Также в криолитсодержащих гранитах Катугинского месторождения нами встречен рудный минерал плюмбопироксен. По петрографическому и минералогическому описанию изученные нами породы относятся к группе арфведсонитовых, эгирин-арфведсонитовых и эгириновых гранитов Катугинского месторождения (Донская и др., 2018, Gladkochub et al., 2017).

Химический состав рассматриваемых редкометальных гранитов изученных месторождений характеризуется высоким содержанием оксидов щелочей (~9-11 мас. %) и содержанием SiO_2 (~67-77 мас.%). Граниты относятся к умеренно-щелочным и щелочным породам по диаграмме TAS. Для большинства криолитсодержащих гранитов отмечается уменьшение содержания щелочей с увеличением концентрации кремнезема.

Все изученные граниты имеют высокую железистость, это можно наблюдать по высокой концентрации железа в слюде до 21 мас. % в Улуг-Танзекском месторождении, альбит и калиевый полевой шпат всех изученных гранитов содержат до ~0,4 мас. % Fe^{2+} . В то же время все граниты характеризуются низким содержанием магния. Его концентрации не превышают 0,08 мас. % в Li-слюде Катугинского месторождения, в других минералах пород Mg отсутствует. Граниты всех месторождений богаты фтором, это подтверждается наличием следующих минеральных фаз: криолита (Na_3AlF_6), Li-слюды (полилитионита) ($\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$), пироксена ($(\text{NaCa})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$), гагаринита (NaCaYF_6), томсенолита ($\text{NaCa}(\text{AlF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$), бастнезита ($((\text{Ce,La,Y})\text{CO}_3\text{F})$). В породах наблюдается прямая корреляция содержания натрия и фтора. В породообразующих минералах, в калиевом полевым шпате и слюде, содержание Ca не превышало 0,13 мас. % (Катугинское месторождение). В то же

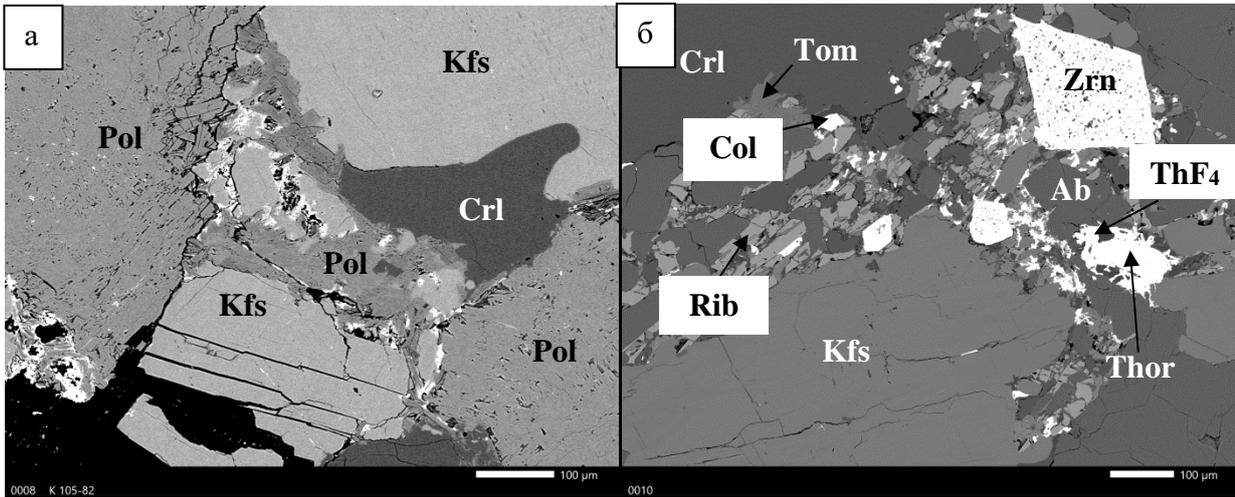


Рис. 12. Парагенезисы криолитсодержащих редкометалльных гранитов: а) совместная кристаллизация криолита Crl (Na_3AlF_6) и полилитионита Pol ($\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) на контакте с калиевым полевым шпатом Kfs (KAlSi_3O_8) – ортоклазом (Катугинское месторождение); б) совместная кристаллизация криолита Crl (Na_3AlF_6) и томсенолита Tom ($\text{NaCa}(\text{AlF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$) с колумбитом Col ($\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$), торинанитом Thor (ThO_2), фторидом тория (ThF_4) и цирконом Zrn (ZrSiO_4) и главными породообразующими минералами лейкократового гранита (альбитом Ab ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), калиевым полевым шпатом Kfs – ортоклазом (KAlSi_3O_8) и рибекитом Rib $\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) (Зашихинское месторождение).

Криолит чаще всего является акцессорным минералом редкометалльных гранитов и связанных с ними пегматитов, но в некоторых объектах его содержания $> 5\%$, что позволяет его отнести к главным породообразующим минералам, образующим не только вкрапленность в гранитах, но также гнезда (рис. 13), жилы и линзы.

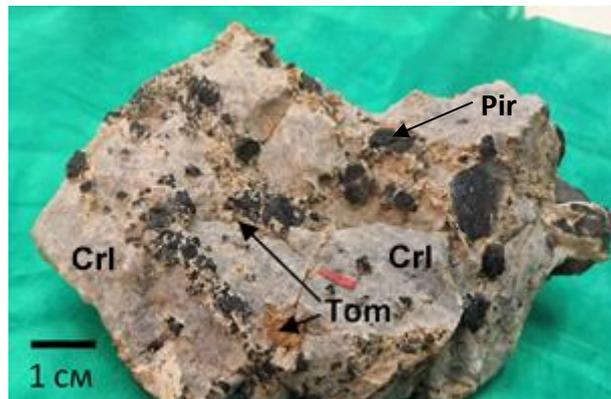


Рис. 13. Гнездовой криолит (Crl) с прожилками томсенолита (Tom) (красная стрелка на фото) и вкрапленниками пирохлора (Pir) с Катугинского месторождения. Образец из коллекции музея ВИМС.

Криолит чаще всего не содержит дополнительных примесей, но иногда в нем встречаются сотые доли процентов железа, десятые доли процентов кислорода, кремния и кальция, что говорит о частичном замещении его томсенолитом ($\text{NaCaAlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) оранжевого цвета (из-за окислов железа). Помимо томсенолита иногда происходят замещения криолита геарксутитом ($\text{CaAlF}_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) и прозопитом ($\text{CaAl}_2(\text{F}, \text{OH})_8$). Химический состав криолитов трёх месторождений Восточной Сибири (Улуг-Танзекское, Зашихинское и Катугинское) представлен в таблице 2.

Таблица 2. Химический состав криолитов трёх месторождений Восточной Сибири: Улуг-Танзекское, Зашихинское и Катугинское.

Криолит, мас. %		Si	Al	Mg	Fe	Ca	Na	O	F	Сумма
Улуг-Танзек (20/396) (2)	X	0,08	13,89	0,00	0,00	0,02	38,25	0,00	49,13	101,36
	S	0,00	0,28			0,02	0,54		0,88	
Улуг-Танзек (20/432,5) (5)	X	0,09	14,22	0,00	0,00	0,04	37,57	0,00	51,22	103,14
	S	0,02	1,02			0,04	4,26		3,11	
Зашихинское (101/76) (3)	X	0,06	13,41	0,00	0,04		35,16	0,14	53,62	102,44
	S	0,02	0,32		0,04		2,81	0,04	2,41	
Катугинское (К 105/82) (1)	X	0,00	13,18	0,00	0,00	0,00	32,43	0,10	56,16	101,87

Условные обозначения: X – среднее значение, S - стандартное отклонение. В первом столбце в скобках указаны номера образцов и количество анализов. Ошибка измерений щелочей и фтора ± 2 отн. %.

Совместно с криолитом часто кристаллизуется литиевая слюда, что говорит об обогащении литием расплава редкометалльных гранитов изучаемых месторождений (рис. 12а).

Показано, что редкометалльные граниты накапливают большое количество REE (кристаллизация гагаринита, флюоцерита, бастнезита, ксенотима, монацита, пирохлора, накапливающие HREE, U, Th и др. тяжелые элементы, колумбита-танталита, концентрирующие HREE и др.). Эти минералы «гранитофильные» и кристаллизуются на последних стадиях дифференциации гранитного расплава. Очевидно, их накопление происходит в насыщенных фтором расплавах. Предполагается, что в гранитном расплаве образуются комплексы $[AlF_6]^{3-}$, наряду с которыми могут формироваться подобные фторидные комплексы с REE, накапливающиеся в солевых расплавах наряду с криолитом при понижении температуры. Сопоставление минерального состава и структуры изученных пород месторождений и петрологических следствий, полученных из экспериментальных исследований, позволяет лучше понять и объяснить связь кислого магматизма и рудопроявлений.

Таким образом, наши эксперименты доказывают, что образование криолитовых тел (линзы, жилы) в гранитных массивах возможно на магматической стадии их существования вследствие возникновения силикатно-солевой несмесимости в расплавах на последних этапах дифференциации крупных гранитных плутонов. Способность солевых расплавов концентрировать Li, REE и ряд других элементов объясняет тот факт, что всем криолитсодержащим гранитам сопутствует редкометалльно-редкоземельная минерализация. Редкоземельные элементы входят в состав оксидов, силикатов, фосфатов, карбонатов и фторидов наряду с редкими элементами (Ta, Nb, Zr, Hf) и актинидами (U, Th) и образуют также собственные минералы типа гагаринита ($NaCaYF_6$), твейтита ($(Y,Na)_6(Ca,Na,Y)_{12}(Ca,Na)F_{42}$), флюоцерита ($(La,Ce)F_3$), костинита ($NaYF_4$). Поэтому при поиске редкоземельных элементов криолит может служить поисковым признаком редкометалльно-редкоземельной минерализации, характерной для щелочных редкометалльных гранитов (Rusak et al., 2024).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что при понижении температуры от 800 до 600°C изменяется фазовый состав системы: при 700°C, 1 и 2 кбар происходит частичная кристаллизация солевого расплава с образованием крупных кристаллов алюмофторидов, не содержащих редких земель. Подобные криолитовые обособления характерны для криолитсодержащих гранитов.

2. Остаточный солевой расплав, еще более обогащенный редкоземельными элементами и литием, сохраняется в системе вплоть до 500-600°C. При содержании воды ~ 10 мас. % в системе находится свободный водный флюид.
3. Кристаллизация алюмосиликатного расплава начинается в интервале температур между 700 и 600°C с кварца, к которому присоединяются Li-слюда – полилитийонит и KNaLi-алюмофториды (криолит, криолитионит, симмонсит). Расплав остается в системе вплоть до 500°C, как переохлажденная фаза. Его состав близок к составу эвтектики F-содержащего гранита.
4. Коэффициенты разделения REE между щелочно-алюмофторидным солевым и алюмосиликатным расплавами зависят от температуры, давления и содержания летучих (воды) в системе. REE, Y, Sc с понижением температуры накапливаются в остаточном солевом расплаве, имея высокое сродство к фтору и литию.
5. Экспериментальные данные подтверждают предположения (Когарко, 1967; Граменицкий и др., 2005, Алферьева и др., 2011, Щекина и др., 2013) об образовании криолитсодержащих гранитов на поздних стадиях формирования крупных гранитных массивов в результате отделения от магмы силикатно-солевых расплавов, богатых редкими элементами.
6. Накопленные в остаточных солевых расплавах редкоземельные элементы могут быть источником для образования соответствующих месторождений.
7. Полученные данные обосновывают идею формирования крупных тел криолита на редкометальных рудных месторождениях Зашихинское, Улуг-Танзекское, Катугинское и других из солевых, насыщенных фтором расплавов (Щекина и др., 2013), отделяющихся от богатых фтором и литием алюмосиликатных магм на поздних стадиях дифференциации. На основании обобщения литературных данных по редкометальным криолитсодержащим гранитам мира и исследованиям представительных образцов редкометальных месторождений России показано, что изученная экспериментальная гранитная система с фтором, литием и редкими элементами может служить моделью формирования криолитсодержащих редкометальных гранитов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из списка ВАК

1. Щекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю., Бычкова Я.В., Хвостиков В.А. Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды // *Геохимия*. – 2020. – Т. 65. – № 4. – С. 343-361.
2. Щекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Хвостиков В.А., Котельников А.Р., Бычков А.Ю., Зиновьева Н.Г. Поведение лития в ликвидусной части высокофтористой гранитной системы при давлении от 10 до 50 МПа // *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. – 2021. – № 3. – С. 76–88.
3. **Rusak A.A.**, Shchekina T.I., Zinovieva N.G., Bychkov A.Y., Lukanin O.A. Cryolite as a reference mineral of rare metal mineralization: an experimental study // *Geochemistry International*. – 2024. – V. 62. – № 7. – P. 714-732.

Избранные тезисы в сборниках докладов конференций

1. Щекина Т.И., Котельников А.Р., Русак А.А., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Бычков А.Ю., Зиновьева Н.Г. Первые результаты по распределению редкоземельных элементов между алюмосиликатным и солевым расплавами и водным флюидом // *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии*,

- петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2016) 19-20 апреля 2016 года. – 2016. – Т. 1. ГЕОХИ РАН. Москва. – С. 72–73.
2. Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., **Русак А.А.** Растворимость воды в гранитных глубоко дифференцированных высокофтористых расплавах // Труды ВЕСЭМПГ-2018. – 2018. ГЕОХИ РАН. Москва. – С. 143-145.
 3. **Русак А.А.**, Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Котельников А.Р., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю., Ахмеджанова Г.М. Поведение редкоземельных элементов и лития во фторсодержащей гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H // XXIV Всероссийская научная конференция Уральская минералогическая школа – 2018. Сборник статей студентов, аспирантов, научных сотрудников академических институтов и преподавателей ВУЗов геологического профиля, место издания ООО Универсальная Типография "Альфа Принт" г. Екатеринбург. – 2018. – С. 188-191.
 4. **Русак А.А.** Влияние температуры и давления на распределение элементов между фазами во фторсодержащей гранитной системе с водным флюидом // Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов-2018", серия Электронный ресурс (DVD-ROM). – 2018. – С. 1-2.
 5. **Русак А.А.**, Щекина Т.И., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Бычков А.Ю., Бычкова Я.В., Ахмеджанова Г.М. Влияние давления, температуры и водного флюида на распределение редкоземельных элементов между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H // Сборник материалов IX Всероссийской школы молодых ученых "Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия". – 2018. ИЭМ РАН. Черноголовка, Россия. – С. 88-90.
 6. **Русак А.А.**, Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Зиновьева Н.Г., Котельников А.Р., Бычков А.Ю., Ахмеджанова Г.М. Влияние давления и температуры на поведение редкоземельных элементов в гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H // Материалы IX Сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле. – 2018. ИПЦ НГУ Новосибирск. – Т. 1. – С. 509-511.
 7. **Русак А.А.**, Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Котельников А.Р., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю. Влияние условий на фазовые отношения в гранитной системе и поведение в ней редкоземельных элементов // Материалы XXVIII Всероссийской молодежной конференции "Строение литосферы и геодинамика". ИЗК СО РАН. Иркутск. – 2019. – С. 134-135.
 8. **Русак А.А.**, Щекина Т.И., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю., Ахмеджанова Г.М. Влияние температуры и давления на фазовые отношения и распределение иттрия, скандия и редкоземельных элементов в гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. – 2019. ГЕОХИ РАН. Москва. – С. 80-83.
 9. **Rusak A.A.**, Shchekina T.I., Alferyeva Ya.O., Gramenitskiy E.N., Kotelnikov A.R., Zinovieva N.G., Bychkov A. Yu, Akhmedzhanova G.M. The effect of temperature and pressure on phase relations and distribution of scandium, yttrium and rare earth elements in granite system (Si-Al-Na-K-Li-F-O-H) // The 4th International Scientific and Practical Conference "Innovations in geology, geophysics and geography–2019" proceedings. – 2019. LLC Publishing House "Pero". – Moscow. – P. 76-77.
 10. **Русак А.А.**, Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Котельников А.Р., Бычков А.Ю. Фазовые отношения в гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при температуре 500, 550 и 600°C, давлении 1 кбар и с различным содержанием воды // Сборник материалов X Всероссийской школы молодых ученых "Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия". – 2019. ИЭМ РАН. Черноголовка. – С. 109-111.
 11. **Русак А.А.**, Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Котельников А.Р., Бычков А.Ю. Влияние давления, температуры и водного флюида на фазовые отношения в гранитной системе // Новое в познании процессов рудообразования: Девятая Российская молодёжная научно-практическая Школа с международным

- участием, Москва, 25-29 ноября 2019 г. Сборник материалов, серия ISBN 978-5-88918-053-1. – 2019. ИГЕМ РАН. Москва. – С. 324-326.
12. **Русак А.А.**, Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Бычков А.Ю., Котельников А.Р. Кристаллизация минеральных фаз из модельного гранитного расплава при температурах от 1250 до 400°C (экспериментальное исследование) // *Материалы XXIX Всероссийской молодежной конференции Иркутск*, 11–16 мая 2021 г. – 2021. ИЗК СО РАН Иркутск. – С. 226–228.
 13. **Русак А.А.**, Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Хвостиков В.А., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р. Изучение поведения редкоземельных элементов при различных значениях температуры и давления (экспериментальное исследование) // *Материалы XXXII Международной научной школы-конференции, посвящённой памяти чл.-корр. АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии.* – 2021. КарНЦ РАН, Петрозаводск. – С. 141–143.
 14. **Русак А.А.**, Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Хвостиков В.А., Котельников А.Р., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Бычков А.Ю. Влияние РТ-параметров на поведение лития в ликвидусной части гранитной силикатно-солевой системы в присутствии воды // *Сборник материалов XII Всероссийской школы молодых ученых Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия, посвященная 95-летию со дня рождения академика В.А. Жарикова.* – 2021. ИЭМ РАН. Черноголовка. – С. 84–86.
 15. **Rusak A.A.**, Shchekina T.I., Zinovieva N.G., Alferyeva Ya.O., Khvostikov V.A., Gramenitskiy E.N., Kotelnikov A.R. The peculiarities of crystallization of lithium-containing granite melt with high water and fluorine contents in the temperature range of 800 - 400°C and pressure of 1 kbar (according to experimental data) // *Environmental Sciences Proceedings.* – 2021. – V. 6. – №1. – P. 1–8.
 16. **Русак А.А.**, Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Хвостиков В.А. Обобщенные данные по экспериментам, проведенным в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H, при различных температурах и давлениях // *Ломоносовские чтения 2021 года. Секция Геология (МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 20-29 апреля 2021).* – 2021. Москва. – С. 2–4.
 17. **Русак А.А.**, Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Алферьева Я.О., Хвостиков В.А. Особенности распределения редкоземельных элементов между двумя несмешивающимися расплавами при высоких температурах (экспериментальное исследование) // *Материалы XXIII международной конференции Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле.* – 2022. ИГЕМ РАН. Москва. – С. 235–237.
 18. Щекина Т.И., **Русак А.А.**, Алферьева Я.О., Зиновьева Н.Г., Котельников А.Р., Бычков А.Ю., Хвостиков В.А. Роль лития и фтора при кристаллизации редкометалльных гранитов (по экспериментальным данным) // *XI Всероссийская петрографическая конференция с международным участием "Петрология магматических и метаморфических комплексов".* – 2022. Томск. Россия. 28 ноября - 2 декабря 2022. – Выпуск 11. – С. 181-190.
 19. **Русак А.А.**, Щекина Т.И. Физико-химические условия кристаллизации криолита в гранитах на магматической стадии как минерала, сопутствующего редкометалльной минерализации // *Сборник тезисов докладов IV Молодежная научно-образовательная конференция ЦНИГРИ (15–17 февраля 2023 г., Москва, ФГБУ ЦНИГРИ).* – 2023. М. ЦНИГРИ. – С. 141–146.
 20. **Русак А.А.**, Щекина Т.И. Химический состав редкометалльных криолитсодержащих гранитов Улуг-Танзекского, Зашихинского и Катугинского месторождений в сравнении с экспериментальными данными по гранитной системе // *Сборник тезисов докладов XIII Международной научно-практической конференции Научно-методические основы прогноза, поисков, оценки месторождений алмазов, благородных и цветных металлов.* – 2024. М. ЦНИГРИ. – С. 327–328.