

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и  
Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им.  
В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

*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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:  
канд. геол.-мин. наук Щекина Т.И.

Москва – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	16
Глава 2. МЕТОДИКА РАБОТЫ.....	28
2.1. Методика приготовления смесей и продуктов опытов.....	31
2.2. Аппаратура.....	33
2.3. Аналитические методы.....	37
2.4. Методика работы с природными криолитсодержащими гранитами....	41
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.....	43
3.1. Фазовые отношения в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O- Н при высоких ТР-параметрах и разных содержаниях воды.....	43
3.1.1. Опыты при 1250°C и 1 кбар.....	49
3.1.2. Опыты при 1000°C и 1 кбар.....	57
3.1.3. Опыты при 800°C, 1 и 2 кбар.....	62
3.1.4. Опыты при 800°C и 1 кбар с быстрой закалкой.....	74
3.1.5. Опыты при 700°C, 1 и 2 кбар.....	75
3.1.6. Опыты при 600°C и 1 кбар.....	92
3.1.7. Опыты при 500°C и 1 кбар.....	101
3.1.8. Опыты при 400°C и 1 кбар.....	113
3.2. Критерии равновесия в системе.....	117
3.3. Фазовая диаграмма в координатах Si-Al-Na+K.....	120
Глава 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.....	123
4.1. Межфазовое распределение главных породообразующих элементов при 800°C и 1 и 2 кбар.....	123

4.2. Распределение лития между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами в системе в зависимости от давления и содержания воды.....	124
4.3. Распределение редкоземельных элементов, иттрия и скандия между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 800°С и 1 кбар.....	125
4.4. Распределение редкоземельных элементов, иттрия и скандия между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 800°С и 2 кбар.....	129
4.5. Распределение редкоземельных элементов, иттрия, скандия и лития между расплавами и водным флюидом при 800°С .....	131
4.6. Распределение редкоземельных элементов, иттрия и скандия между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 700°С и 1 и 2 кбар..	132
4.7. Распределение лития между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 700°С и 1 и 2 кбар и при 800°С и 1 и 2 кбар с разным содержанием воды.....	135
4.8. Распределение редкоземельных элементов, иттрия и скандия между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при более низких температурах (500-600°С) с разным содержанием воды.....	137
Глава 5. ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИОЛИТСОДЕРЖАЩИХ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ.....	140
5.1. Улуг-Танзекское месторождение.....	149
5.2. Зашихинское месторождение.....	157
5.3. Катугинское месторождение.....	165
5.4. Обобщенная информация по изученным месторождениям.....	175
5.5. Петрохимические особенности редкометальных гранитов.....	177
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	183
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	185
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	187

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время проблема связи магматизма и оруденения, а также вопрос потенциальной рудоносности гранитов являются хорошо разработанными (Бушляков, Холоднов, 1986; Григорьев, 1997; Brimhall, Crerar, 1987). 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; Гречищев и др., 2010; и др.). Несомненно, что огромное значение при формировании месторождений имеют не только расплавы, но и флюиды (Сперр, 1933; Ферсман, 1960; Долманова, 1966). Однако механизмы накопления рудных компонентов и их миграции, обеспечивающие образование месторождений в глубинных оболочках Земли, не являются окончательно разработанными. Решению подобных вопросов способствует изучение физико-химических закономерностей поведения петрогенных и редких (рудных) компонентов в природных объектах методами термо- и барометрии, исследования расплавных и флюидных включений.

Современные представления о поведении редких и редкоземельных элементов (REE) позволяют глубже понять процессы магматизма и рудообразования. Суммарное накопление или рассеяние всей группы лантаноидных элементов, изменения отношений между их подгруппами, появление аномалий в распределении элементов являются чувствительными индикаторами сложных процессов минералообразования. Для получения количественной характеристики распределения элементов между фазами кристаллизующейся магмы: кристаллами, расплавом и водным флюидом, а также разработки представлений о механизме образования концентраций редких элементов, необходимы экспериментальные данные. Предполагается, что в концентрировании редких элементов могут играть важную роль солевые расплавы, отделяющиеся на заключительных этапах дифференциации фторсодержащих магм (Граменицкий и др., 2005, Русак и др., 2021).

Развитие этой идеи на основе экспериментального изучения гранитной системы, обогащенной фтором и литием, в широком интервале температур и давлений, а также поведения в ней редких элементов составляет содержание настоящей работы. Актуальность работы заключается в получении новых экспериментальных данных, необходимых для построения количественных моделей поведения редких элементов, реализующихся при формировании соответствующих месторождений.

**Цели работы.** *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 ( $T = 400^{\circ}\text{C}–1250^{\circ}\text{C}$  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) и сопоставление экспериментальных данных по фазовым отношениям и поведению редких элементов в гранитной системе с соответствующими наблюдениями в гранитах с редкометальной минерализацией.

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-концентратора 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.

В работах (Когарко, 1966, 1967; Когарко, Кригман, 1981; Граменицкий и др., 2005; Алферьева и др., 2011; Щекина и др., 2013; Veksler et al., 2005) показано, что одним из возможных концентраторов REE может считаться солевой расплав, отделившийся от богатого фтором лейкократового алюмосиликатного расплава на его поздних стадиях дифференциации (Русак и др., 2021). Были проведены эксперименты в системе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Li}_2\text{O-F-H}_2\text{O}$  и изучены в ней фазовые отношения. Полученные 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 алюмофторидные расплавы. Полученные данные подтверждают идею о формировании крупных криолитовых тел на месторождениях Ивигтут (Гренландия), Питинга (Бразилия), Улуг-Танзек (Тува, Россия), Катугинское (Забайкалье, Россия), Зашихинское (Иркутская область, Россия) и др. при участии солевых щелочно-алюмофторидных расплавов, а также объясняют приуроченность к ним редкоземельных рудопроявлений и месторождений. Безусловно, нельзя забывать и про такие концентраторы REE, как карбонатиты и щелочные породы, в которых основным накопителем REE является карбонатный расплав, представляющий, также, большой интерес для геохимиков и петрологов.

Несмотря на большое число работ по фтор-содержащей гранитной системе, в изучении её фазовых отношений с проявлением жидкостной несмесимости имеются существенные пробелы, поскольку фазовые отношения были исследованы, главным образом, при  $800^\circ\text{C}$  и 1 кбар (Граменицкий, Щекина, 1993; Граменицкий и др., 2005) и лишь для некоторых составов системы при  $700\text{-}800^\circ\text{C}$

(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 при 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 700-800°C и давлении выше 1 кбар. Ранее не было попытки сопоставления данных по парагенезисам минералов, геохимии и петрологии конкретных редкометалльных месторождений с экспериментальными результатами по фазовым равновесиям и распределению редкоземельных элементов в литий- и фторсодержащей гранитной системе. В некоторых работах (Баданина и др., 2008; Баданина и др., 2010; Перетяжко, Савина, 2010; Соловова и др., 2010), допускается присутствие и рудоконцентрирующие возможности фторидных солевых расплавов.

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 определения фаз экстракторов рудных компонентов.

### **Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.**

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 1 и 2 кбар в системе проявляются ликвационные отношения между алюмосиликатным и солевым расплавами, сохраняющиеся вплоть до 500°C.

Впервые получены экспериментальные результаты по распределению редкоземельных элементов, Y и Sc и Li между тремя фазами: алюмосиликатным, солевым расплавами и водным флюидом при 800°C и 1, 2 кбар. 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.

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.

**Объекты исследования.** В качестве объекта исследования принята гранитная система, обогащенная водой, фтором и литием, являющаяся модельной для редкометальных гранитов. В качестве рудных компонентов системы были избраны редкоземельные элементы (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Sc, Y. Известно, что все перечисленные элементы представляют особый интерес для мирового промышленного производства и используются в радиотехнике, приборостроении, машиностроении, медицине, оптике, электронике, химической промышленности и других областях. Они входят в состав материалов, получаемых в стекольной и керамической промышленности. В связи с этим, поднимается вопрос о генезисе и поисках месторождений, которые являются основными накопителями редких и редкоземельных элементов в земной коре. Поэтому, в качестве природных объектов исследования были выбраны три месторождения Восточной Сибири: Улуг-Танзекское, Зашихинское и

Катугинское, богатые рудными минералами, содержащими эти элементы. Все перечисленные месторождения связаны с редкометальными криолитсодержащими гранитами и обладают минеральными парагенезисами, подобными получаемым в наших экспериментах. Одной из целей работы было провести сопоставление экспериментальных результатов по гранитной системе и данных по вышеназванным природным объектам, с использованием реальных образцов (полученных из коллекции минералогического музея Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС)).

**Фактический материал.** Для экспериментов был выбран один исходный состав алюмосиликатного расплава, близкий по составу к гранитной эвтектике Qtz-Ab-Or при 690°C, 1 кбар H<sub>2</sub>O, 1 мас. % F (Manning, 1981) и содержащий ~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. К этому силикатному составу добавляли алюмофторидную составляющую, отвечающую по стехиометрии соединению (Na,K,Li)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> в количестве, достаточном для насыщения ею алюмосиликатного расплава и выделения обособленной алюмофторидной фазы (Щекина и др., 2020; Русак и др., 2020). В качестве исходных материалов для приготовления шихты использовались следующие реактивы и соединения: высушенный гель SiO<sub>2</sub>, NaF, LiF, AlF<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Редкоземельные элементы La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а также Y и Sc вводились в систему в виде оксидов в количестве 0,5 мас. % элемента.

Все исходные вещества тщательно смешивали в яшмовой ступке в атмосфере спирта, просушивали в сушильном шкафу при 150°C и помещали в платиновые ампулы, куда вводили нужное количество дистиллированной воды (Щекина и др., 2020).

Природные образцы гранитов были любезно предоставлены музеем ВИМС для изучения парагенезисов минералов редкометальных гранитов методом

электронной микроскопии и их состава на электронном микроанализаторе и пополнения этими данными научной базы музея.

**Аналитические методы.** Основу работы составляют результаты изучения твердых продуктов опытов (закаленные алюмосиликатные стекла и солевые фазы), которые исследовались при помощи микронзондового комплекса на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-IT500 (Jeol, Япония) с энергодисперсионным спектрометром Oxford X-MaxN (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) 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 микронзонда - анализ главных породообразующих элементов Si, Al, Na, K и F в твердых продуктах опытов (Щекина и др., 2021).

Для определения содержания REE, Y, Sc в стекле (закаленных алюмосиликатных расплавах) и солевых фазах экспериментальные образцы анализировались на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Jeol, Япония) в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ (Щекина и др., 2021).

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 особочистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН). 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) (Щекина и др., 2020).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

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 несмешиваемых 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 (полилитинит), 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  $KD_{Li}(Fl/L)=0,0009-0,04$ ;  $KD_{REE,Y}$  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 редкометалльных криолитсодержащих гранитах. Криолит,

полученный в эксперименте (500-800°C и 1 кбар) и присутствующий в гранитах, является индикаторным минералом редкометально-редкоземельной минерализации.

**Личный вклад.** 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 кернохранилище 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.

**Апробация работы.** 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 работ докладывались на российских 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. Москва, на ежегодной научной конференции «Ломоносовские чтения» в МГУ имени М.В. Ломоносова в 2018 и 2020-2021 гг., 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-2019» на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова в 2019 г., на XXVIII, XXIX и XXX Всероссийской молодежной конференции «Строение литосферы и геодинамика» в 2019, 2021 и 2023 гг. в г. Иркутске и на о. Ольхон (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, 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 г. Москве в ЦНИГРИ 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 работы.** 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 керна 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.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### Глава 1. Литературный обзор

Диссертационная работа явилась продолжением исследований, посвященных фазовым отношениям во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой (гаплогранитной) системах и распределению элементов между фазами, которые проводились коллективом лаборатории «Экспериментальной и технической петрологии» геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в конце 90-х - начале 2000-х годов, Е.Н. Граменицким, Т.И. Щекиной, В.Н. Девятовой, Я.О. Алферьевой. В основе этих исследований лежало предположение о важнейшей роли плотных, богатых солевыми и летучими компонентами магм в концентрировании редких элементов. В 1948 г. Ф. Смит показал, что при кристаллизации 96% гранитного расплава остаточный расплав имеет гидросолевой состав (в работе Девятова, 2006 ссылка на Smith, 1948). Подтверждением существования таких солевых расплавов в природе являются находки расплавных включений в минералах (Ермаков, Долгов, 1979; Рейф, Цыганков, 2009; Баданина и др., 2008; Баданина и др., 2010; Перетяжко, Савина, 2010 и др.). В таких включениях, помимо соли и воды, находят рудные компоненты. Обнаружены включения с высокими концентрациями солей – силикатно-сульфатные, фторидно-сульфатные, хлоридно-сульфатные (Андреева и др., 1998; Наумов, Коваленко, 1986; Самойлов и др., 1988). Одним из возможных механизмов образования таких включений в виде флюидных расплавов может являться силикатно-солевая несмесимость, ведущая к концентрации рудных компонентов (Маракушев, 1979; Когарко, Кригман, 1981; Граменицкий и др., 2005; Veksler, 2002). Накопление рудных элементов солевыми фторсодержащими расплавами, возможно, является одним из эффективных механизмов накопления элементов на магматической стадии. Для изучения этого процесса важно знать фазовые отношения в системах силикат-соль (Алферьева, 2012). Для понимания данных процессов требуется проведение экспериментов в сухих и водных условиях при разных температурах и давлениях.

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 ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) (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 образования криолитовых тел ряда месторождений, например, Ивигтут (Южная Гренландия).

Силикатно-солевая жидкостная несмесимость в различных алюмосиликатных системах экспериментально получена в работах (Ольшанский, 1957; Ершова, Ольшанский, 1958) для сечений  $\text{MF}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{MF}-\text{MF}_2-\text{SiO}_2$ ,  $\text{MF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ; (Когарко, 1967; Мелентьев и др., 1967; Анфилогов и др., 1990; Глюк, Труфанова, 1977) для сечений альбит – криолит, альбит - виллиомит; (Брагина, Анфилогов, 1977) для сечения кварц - виллиомит; (Когарко, Кригман, 1981; Делицын, Мелентьев, 1972) для сечений нефелин – виллиомит, нефелин – криолит; (Граменицкий и др., 2005; Девятова и др., 2007; Алферьева и др., 2011) для системы  $\text{Si}-\text{Al}-\text{Na}-\text{O}-\text{F}$ ; (Dolejs, Baker, 2007a,b) для сухих систем кварц-криолит, кварц-альбит-криолит и кварц-топаз-криолит и другие. Были обнаружены области жидкостной несмесимости в изученных системах альбит-фторид лития, альбит – хлорид натрия, альбит – хлорид калия (Делицын, Мелентьев, 1972).

Экспериментальные исследования искусственных систем силикат–соль фторидного состава (Когарко, Кригман, 1981) и гранит–фториды щелочей– $\text{H}_2\text{O}$  (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, что присутствие в гранитном расплаве лития расширяет область силикатно-солевой несмесимости (Труфанова, Глюк, 1986). В работах (Граменицкий и др., 1989; 1993; 2005; Девятова и др., 2007; Алферьева, 2012) была выделена область несмесимости алюмосиликатных и алюмофторидных расплавов в модельной гранитной системе Si-Al-Na-F-O-H при температуре 800°C и давлении 1 кбар и исследовано влияние лития на фазовые отношения. В работе (Граменицкий и др., 2005) показано существенное влияние лития на границы области стабильности солевого расплава. Наиболее детально та же система с литием была изучена в работе (Алферьева и др., 2011) при 800°C и 1 кбар, в которой было показано, что вхождение в систему лития увеличивает область существования щелочно-алюмофторидного солевого расплава и уменьшает область кристаллизации криолита. Были определены границы обширной области Li-содержащего щелочно-алюмофторидного расплава, равновесного с алюмосиликатным расплавом. 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 состав  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (Труфанова, Глюк, 1986). Область несмесимости в присутствии Li включает широкий спектр составов гранитной системы, близких к реальным породам (Щекина и др., 2022).

Наиболее полное и систематическое изучение фазовых отношений в насыщенной фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе как в агпайтовой, так и в плюмазитовой части было проведено в серии работ Е.Н. Граменицкого и соавторов (Граменицкий и др., 2005). Получены фазовые отношения для изотермического сечения 800°C и давления 1 кбар в экспериментальной системе Si-Al-Na-F-H<sub>2</sub>O в условиях насыщения системы фтором и водой (рис. 1) (Щекина и др., 2022).

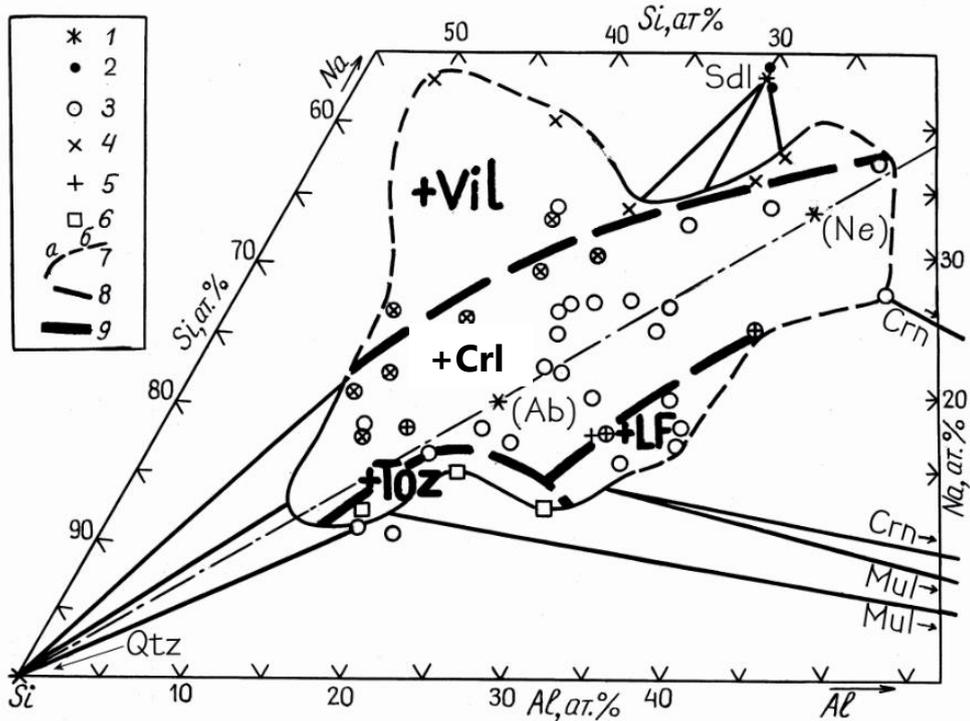


Рис. 1. Диаграмма фазовых отношений при  $T = 800^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1$  кбар, проекция на основание призмы Si-Al-Na в ат. % (Граменицкий и др., 2005).

Условные обозначения: 1 – фигуративные точки составов возможных кристаллических фаз; 2 – содалита; 3 – точки состава алюмосиликатного расплава L, равновесного с фторидными фазами (3 – с криолитом Crl; 4 – с виллиомитом Vil; 5 – с алюмофторидным расплавом LF; 6 – с топазом Toz); 7 – границы предела состава алюмосиликатного расплава (а – установленные, б – предполагаемые); 8 – конноды между составами расплава L и оксидными фазами; 9 – границы между полями составов расплава L и фторидными фазами.

Установлено, что при значениях коэффициента агпаитности  $((\text{Na}+\text{K})/\text{Al})$  алюмосиликатного расплава, близких к единице (как в агпаитовой, так и плюмазитовой области), он сосуществует с криолитом  $((\text{Na},\text{K})_3\text{AlF}_6)$ . При высоких значениях коэффициента агпаитности существенно больше единицы ( $>2$ ) он равновесен с виллиомитом (NaF). Существенно плюмазитовые силикатные расплавы равновесны с топазом  $(\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2)$ . Предполагается, что отделению щелочного алюмофторидного расплава от насыщенной фтором алюмосиликатной магмы и кристаллизации криолита, предшествовало появление в магме октаэдрических комплексов  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ , которые были обнаружены в

структуре в алюмосиликатных расплавах методом Рамановской спектроскопии (Mysen, Virgo, 1985). Изменение структуры расплава ведет к отделению алюмофторидной жидкости. Отделение алюмофторидного расплава от алюмосиликатного происходит при достижении предельного содержания в нем фтора  $\geq 3$  мас. %. (растворимости), при котором достигается его равновесие с фторидными фазами, в данном случае, состава криолита. Растворимость фтора в расплаве зависит от состава системы – соотношения суммы щелочей (Na+K) к Al и соотношения кремния к сумме катионов  $Si/(Si+Al+Na+K+Li)$ . В расплавах с  $K_{\text{агп}}$  от 0,5-1 до 1,7 растворимость F составляет 5-10 мас. %, при более высоких  $K_{\text{агп}}$  растворимость F достигает 18 мас. %. (Коваленко, 1979). Растворимость фтора в алюмосиликатном расплаве значительно увеличивает его кислотность (Коваленко, 1979; Когарко, 1977; Когарко, Кригман, 1981; Труфанова, Глюк, 1986), вследствие чего увеличивается поле кристаллизации кварца, и он обычно кристаллизуется первым в модельных системах и в высокофтористых гранитах в природе (Щекина и др., 2022).

Среди летучих компонентов фтор занимает одно из самых главных мест благодаря своей высокой химической активности и способности к комплексообразованию со многими элементами (Алферьева, 2012). Его кларковые содержания в породах земной коры довольно низкие (по Л.В.Таусону - для агпаитовых редкометальных гранитов - 0,20%, по Ю.Б.Марину – для щелочно-гранитного типа – 0,16%, для литиево-гранитового – 0,20% (Иванов, 1994)). Однако, как известно, валовой химический состав пород не отражает реального содержания фтора в расплаве, из которого образовалась данная порода. Это хорошо видно при сравнении содержаний фтора в расплавных включениях в минералах (Царева и др., 1993; Коваленко и др., 1996; Reif, 2004; Peretyazhko et al., 2004; Толмачева, Великославинский, 2020) с валовым содержанием в породе – хозяине. Так, по данным (Lenharo et al., 2002) содержание фтора в расплавных включениях в кварце из гранитов Бразилии месторождения Питинга составляет до 6,7 мас. %, тогда как в этих же гранитах валовое содержание фтора менее 1 мас. % (Девятова, 2007).

Литий является важным элементом гранитов, сиенитов и нефелиновых сиенитов. В редкометальных литий-фтористых гранитах и щелочных гранитах, а также в пегматитах литий приобретает значение породообразующего элемента (Сырицо, 2002), входя в состав литиевых слюд, фторидов щелочей, сподумена. Содержание лития в 1,5 - 2 раза возрастает от ранних фаз интрузивных тел к поздним фазам при формировании гранитных и щелочных комплексов пород. В пегматитах литий по сравнению с материнскими породами концентрируется в десятки и сотни раз. Между содержаниями лития и фтора в магматических породах наблюдается прямая корреляция, как было показано в отношении онгонитов (Коваленко, 1977; Щекина и др., 2022).

Ранее не была исследована зависимость растворимости фтора от содержания лития, что входит в рамки задач данной работы.

Нередко при кристаллизации расплавов Li и F входят в состав одних и тех же минералов, таких как литиевые слюды, алюмофториды (криолитионит, симмонсит, кольквириит), фосфаты, карбонаты. Реальность существования солевых расплавов в природе, одними из компонентов которых являются фтор и литий, подтверждается многочисленными работами по исследованию расплавных включений в породах кислого состава (Соловова и др., 2005; Перетяжко, Савина, 2010; Баданина и др., 2010; Андреева и др., 2018; Thomas et al., 2005).

Отделяющийся от алюмосиликатного солевой расплав имеет щелочной алюмофторидный состав. Наиболее широкое поле несмесимости проявлено в литиевой части системы и соответствует составам литий-фтористых топаз- и криолитсодержащих гранитов, онгонитов, эльванов и пегматитов (Алферьева и др., 2011; Щекина и др., 2013). Установлено, что солевая фаза эффективно экстрагирует многие рудные компоненты, в частности, все редкоземельные элементы, Y, Sc и Li (Shchekina, Gramenitskiy, 1997; Gramenitskiy, Shchekina, 2002; Граменицкий и др., 2005; Граменицкий, Щекина, 2005; Щекина и др., 2020). Эти результаты были подтверждены экспериментальными работами И.В. Векслера с соавторами (Veksler, 2005; Veksler, 2012) в сухих условиях при 1100 и 1200°C при атмосферном давлении и в присутствии водного флюида при 700 и 800°C и 1

кбар. В конце 1990-х–начале 2000-х годов к работам в этой области возрос интерес в связи с тем, что солевым и, в частности, фторидным расплавам и флюидам стали придавать особое значение в процессах дифференциации гранитных магм, метасоматоза и рудообразования (Маракушев и др., 1983; Царева и др., 1991; Андреева и др., 2007; Соловова и др., 2010; Перетяжко, Савина, 2010; Candela, Piccoli, 1995; Badanina et al, 2006; Щекина и др., 2020). Во многих из этих работ сказано, что полученные экспериментально коэффициенты разделения REE минерал/расплав и флюид/расплав почти для всех породообразующих минералов меньше единицы, то есть редкоземельные элементы и иттрий предпочитают идти в расплав, а не в минералы или во флюид. Они классифицируются как несовместимые элементы по отношению к породообразующим минералам. Концентрация REE в большинстве породообразующих минералов и во флюидах очень низка ( $<1$ ). Величины KD между флюидом и расплавом базальтового состава при 1100 – 1200°C для иттрия и всех REE находятся в интервале 0,01 – 0,35. Для кислых расплавов величины KD флюид/расплав также обычно  $<1$  и лишь при увеличении агпаитности расплава они немного возрастают. Наличие солевой составляющей во флюидах также приводит к увеличению KD. Считается, что при температурах выше 650°C KD флюид/расплав всегда меньше единицы. При более низких температурах во флюиде возможно образование фторидных комплексов, что может изменить KD.

С другой стороны, в работе (Граменицкий, Щекина, 2004) доказывается, что характер распределения REE может измениться в связи с гетерогенностью флюида и возникновением концентрированных солевых растворов или расплавов, которые являются концентраторами ряда редких элементов и всех REE. Их коэффициенты разделения солевой/алюмосиликатный расплав существенно выше единицы. Таким образом, отделение фторидного расплава приводит к накоплению REE и Y в алюмосиликатном расплаве и действует в том же направлении, что и кристаллизационная дифференциация, которая считается основным механизмом накопления редкоземельных элементов в гранитах.

Генезис силикатно-солевых систем с явлениями жидкостной несмесимости, по-видимому, тесно связан с режимом декомпрессии при формировании магматических пород в коллизионных зонах земной коры. Данный аспект поведения флюидно-магматических систем обсуждался в работах А.Р. Котельникова и Ю.Б. Шаповалова (Котельников и др., 2019; Шаповалов и др., 2019). В этих работах были рассмотрены и экспериментально смоделированы различные механизмы реализации жидкостной несмесимости при снижении давления (при декомпрессии) флюидно-магматических систем. Силикатно-солевые системы в присутствии воды являются системами P-Q типа, для которых характерна сильная зависимость фазовых соотношений от давления (Редькин и др., 2016; Котельников и др., 2019 и др.). Именно поэтому мы решили провести исследования в интервале давлений от 1 до 2 кбар (Щекина и др., 2022).

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 температуре 800°C и давлении 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. % (Щекина и др., 2021). Первые результаты по изучению содержания воды в силикатном гаплогранитном расплаве, содержащем литий, были получены на эталонных образцах, синтезированных при 800°C и 1 кбар (Алферьева и др., 2018) (рис. 2).

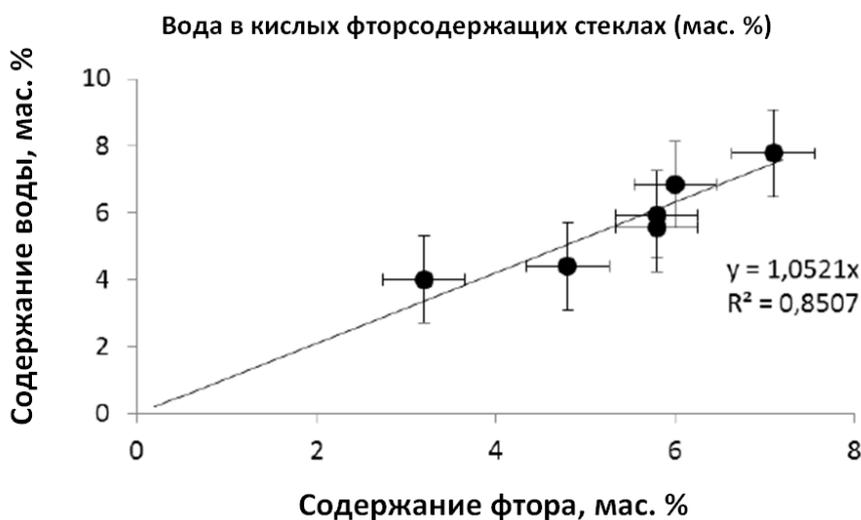


Рис. 2. Содержание воды (мас. %) в эталонных стеклах, полученные двумя методами: методом Рамановской спектроскопии в г. Потсдам (Германия) и методом ионного микроанализа в г. Ярославле (Алферьева и др., 2018 с изменениями)

Выяснено, 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.

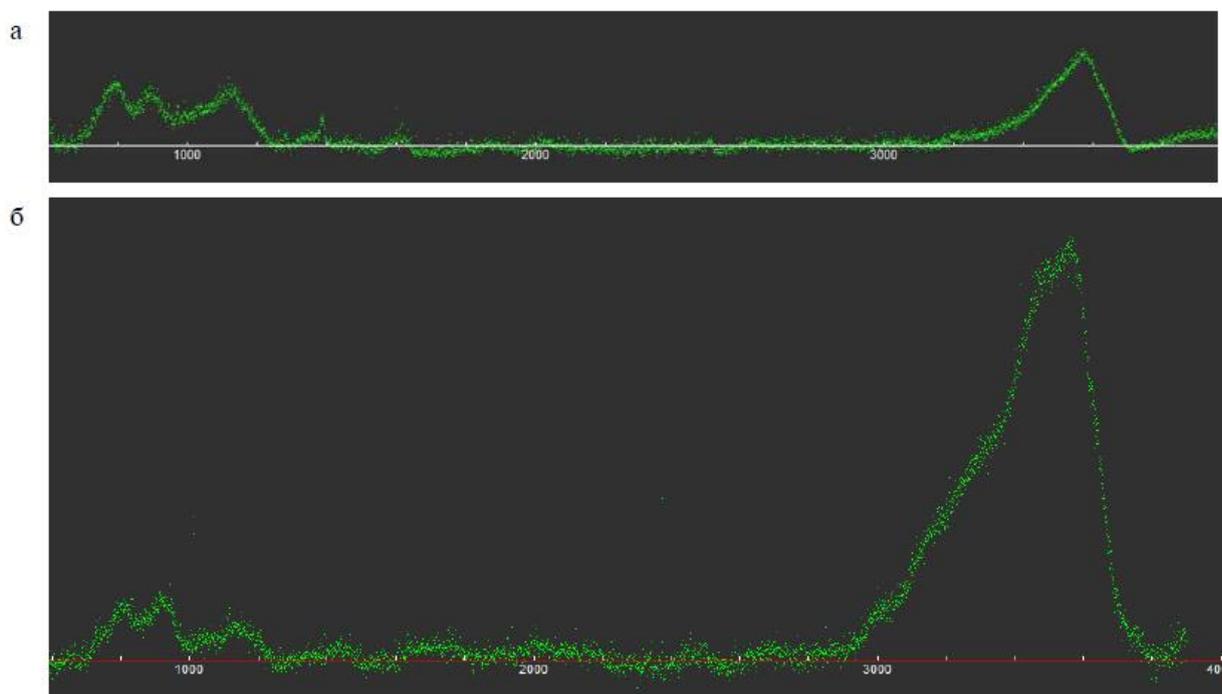


Рис. 3. Рамановские спектры стекол, содержащие а) 3 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$  и б) 10 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$  (Алферьева и др., 2018).

Другой важный вопрос, который предполагается решить автором – будут ли изменяться фазовые отношения в системе при увеличении содержаний воды вплоть до насыщения расплава и избытка водного флюида в системе (рис. 4). Этот вопрос важен также для понимания процесса перехода в природной гранитной системе из магматической стадии в гидротермальную стадию.

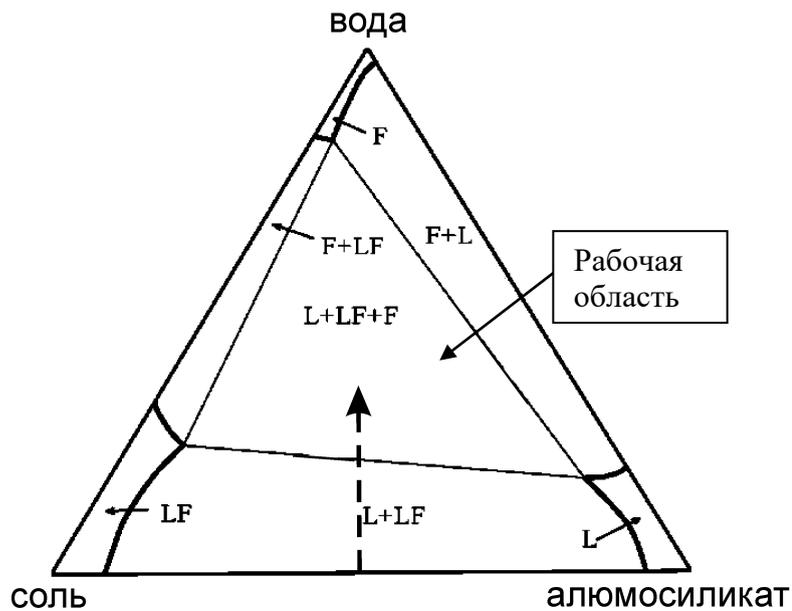


Рис. 4. Схематическая диаграмма алюмосиликат – соль – вода, показывающая влияние содержания воды на фазовые отношения в системе (Граменицкий и др., 2005 с изменениями). Условные обозначения: L – алюмосиликатная фаза; LF – солевая фаза; F – водный флюид. Стрелка вверх указывает на увеличение воды в системе.

Если обратиться к диаграмме алюмосиликат – соль – вода (Граменицкий и др. 2005), то можно заметить, чем больше мы добавляем воды в систему, тем ближе мы подходим к составу водного флюида, который растворяет в себе часть соли и алюмосиликатной фазы. Мы предположили, что состав фаз в системе может измениться при повышении в системе содержания воды и, возможно, мы достигнем области такого состава флюидной фазы, которая способна растворить большее количество солевых и рудных компонентов.

В изучении генезиса рудных месторождений есть гипотеза, согласно которой рудные элементы выносятся из магматических пород в составе гидротермальных растворов. Их отделение от магмы связано с ограниченной растворимостью летучих компонентов, в том числе воды в силикатных расплавах, которое происходит во время и в связи с ретроградным кипением флюида при кристаллизации магмы. Одна из проблем этой гипотезы состоит в том, что в растворах низкие концентрации рудных и породообразующих компонентов. Еще

В.И. Вернадский высказал предположение, что можно прогнать целое море по трещине, но руды будет ничтожное количество. В.И. Смирнов сравнивал необходимое количество вод для формирования рудной жилы с объемом моря или с многолетними стоками крупных рек (Смирнов, 1971). Второй проблемой является распределение элементов между алюмосиликатным расплавом и водным флюидом. Многие экспериментаторы проводили и публиковали десятки работ (Хитаров и др., 1967, 1982; Holland, 1972; Соболев, 1982; Чевычелов, 1998 и др.), в которых показали, что все рудные элементы преимущественно распределялись в расплав, за исключением летучих компонентов (B, Cl, CO<sub>2</sub>), содержащихся в основном во флюиде, и щелочных металлов, имеющих коэффициенты разделения близкие к 1. Отношения концентраций компонентов в расплаве к концентрациям во флюиде составляют десятки, сотни единиц. Они слегка снижаются, когда в них добавляют соль, но в большинстве случаев, флюид содержит минимальное количество рудных компонентов, в отличие от расплава. Из этих данных следует вывод о необходимости найти фазы в гранитной флюидонасыщенной системе, способные концентрировать рудные элементы, что и являлось одной из главных задач диссертационной работы.

Несмотря на большое число работ по фтор-содержащей гранитной системе, в изучении её фазовых отношений с проявлением жидкостной несмесимости имеются существенные пробелы, поскольку фазовые отношения были исследованы, главным образом, при 800°C и 1 кбар (Граменицкий, Щекина, 1993; Граменицкий и др., 2005) и лишь для некоторых составов системы при 700-800°C (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 при 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 700-800°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 и др., 2008; Баданина и др., 2010; Перетяжко, Савина, 2010; Соловова и др., 2010), допускается присутствие и рудоконцентрирующие возможности фторидных солевых расплавов.

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 определения фаз экстракторов рудных компонентов.

## Глава 2. Методика работы

Для экспериментального исследования была выбрана модельная гранитная система, в которой алюмосиликатный расплав соответствовал гранитной эвтектике кварц-альбит-ортоклаз при  $T = 690^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1$  кбар при содержании 1 мас. % F (Manning, 1981) и 1,5 мас. % Li. В качестве солевой составляющей системы использовался состав соединения  $(\text{Li,Na,K})_3\text{AlF}_6$ , близкий по стехиометрии к природному криолиту (Crl). В систему добавлялось такое его количество, которое достаточно для насыщения алюмосиликатного расплава фторидной фазой (Русак и др., 2021). Соотношения реактивов были подобраны таким образом, чтобы ожидаемый в продуктах опытов алюмосиликатный расплав, был близок к составам криолитсодержащих гранитов (Русак и др., 2019). Исходный состав силикатно-солевой смеси указан в табл. 1.

Таблица 1. Исходный состав силикатно-солевой смеси для всех серий опытов (ат. % и мас. %)

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

В качестве исходной шихты использовались следующие реактивы: высушенный гель  $\text{SiO}_2$ , LiF,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , NaF,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Русак и др., 2019). Эти составы системы задавались, исходя из состава алюмосиликатного расплава с определенным соотношением Si, Al и суммы щелочей (табл. 2) и отличались содержанием дистиллированной воды. Во всех случаях щелочные элементы были представлены Na, K и Li.

Таблица 2. Исходные составы для опытов

А-40/11	Атомные количества элементов в предполагаемых фазах системы и химических реактивах							Навеска реактивов на 1 г
	Si	Al	Na	K	Li	F	O	
Фазы								
Эсостав								
L(eut)	70,00	15,00	7,50	2,50	5,00	10,00	165,00	
CrI(NaKLi)		13,10	13,10	13,10	13,10	78,57		
L+CrI(NaKLi)	70,00	28,10	20,60	15,60	18,10	88,57	165,00	
Реактивы								
LiF					18,10	18,10		0,06
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	7,80			15,60		46,79		0,21
NaF			20,60			20,60		0,10
AlF <sub>3</sub>		1,03				3,10		0,01
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	13,53	27,06					67,66	0,27
SiO <sub>2</sub>	48,67						97,34	0,35
Сумма	70,00	28,10	20,60	15,60	18,10	88,57	165,00	1,00

В серии экспериментов был добавлен весь ряд редкоземельных элементов (REE) от La до Lu, а также Sc, Y в виде оксидов по 0,5 мас. % элемента. Для опытов, проведенных при температурах 400 – 600°C, REE вводились следующими парами ((1) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (2) Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (3) CeO<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (4) Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (5) Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (6) Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (7) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (8) Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), чтобы не происходило перекрытия рентгеновских линий при электронно-зондовом микроанализе (Русак и др., 2021). В таблице 3 указаны навески и массовые проценты редкоземельных элементов.

Таблица 3. Количества редкоземельных и других редких элементов (на 1 г шихты)  
для ввода в силикатно-солевую смесь

Элемент	Ат. вес	Вес оксида, г	Вес	Мас.%э.л.
	элемента		элемента, г	
Sc	44,96	0,0077	0,00502	0,5
Y	88,91	0,0063	0,00496	0,5
La	138,91	0,0059	0,00503	0,5
Ce	140,12	0,0031	0,00505	0,5
Pr	140,9077	0,0059	0,00504	0,5
Nd	144,24	0,0058	0,00497	0,5
Sm	150,36	0,0058	0,00500	0,5
Eu	151,96	0,0058	0,00501	0,5
Gd	157,25	0,0058	0,00503	0,5
Tb	158,9254	0,0057	0,00495	0,5
Dy	162,5	0,0057	0,00497	0,5
Ho	164,9304	0,0057	0,00498	0,5
Er	167,26	0,0057	0,00498	0,5
Tm	168,9342	0,0057	0,00499	0,5
Yb	173,04	0,0058	0,00500	0,5
Lu	174,967	0,0057	0,00501	0,5

В опыты добавлялось от 0 до 50 мас. % дистиллированной воды в зависимости от массы навески. 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 дозатором в заданных количествах вводилась дистиллированная вода (Щекина и др., 2020).

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом («газовая бомба») в Институте экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского (ИЭМ) РАН (г. Черноголовка) при температурах 400 – 1250°C и давлении 1 кбар (при T = 700-800°C в экспериментах задавались параметры давления от 1 до 2 кбар). 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  $T = 800^\circ\text{C}$  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 «газовая бомба» составляла 150-200 град/мин (Русак и др., 2021; Русак и др., 2023).

### **2.1. Методика приготовления смесей и продуктов опытов.**

Методика приготовления смесей проводилась в следующем порядке:

- 1) взвешивание реактивов в расчете на 1 г смеси;
- 2) расчет и взвешивание оксидов REE по 0,5 мас. % элемента в расчете на массу навески смеси;
- 3) перемешивание в яшмовой ступке реактивов;
- 4) подготовка платиновых ампул для опытов (заварка дна ампулы электродуговой сваркой, приготовленной из платиновой трубки с внутренним диаметром 3 мм, длиной 25-30 мм, толщиной стенки 0,2 мм (Щекина и др., 2020); расчет ее внутреннего объёма и оценка возможного количества вводимой воды по таблицам P-T свойств воды);
- 5) загрузка ампулы твердой шихтой в количестве 0,06 г с точностью до 4-го знака;
- 6) загрузка нужных количеств воды с помощью микродозатора;
- 7) заваривание ампулы, проверка её на герметичность, взвешивание и нумерация.

После всех этапов взвешивания и нумераций в специальную графу записывался вес ампулы, который должен соответствовать теоретическому (вес ампулы + вес шихты + вес воды). Затем ампула заваривалась с помощью электродуговой сварки (края ампулы тщательно промывались спиртом перед заваркой, чтобы налипшие частички порошков не портили сварку, хотя это могло повлиять на небольшую потерю вещества и при заварке, и при протирании краев спиртом краев ампул). На электродуговую сварку подавалось напряжение, зависящее от толщины стенки ампулы. С одной стороны прибора графитовый стержень, а с

другой зажим с разными потенциалами. Подавая напряжение (50-60 Вт) через графитовый стержень, возникал ток (10-15 А), между электродом и ампулой вспыхивала электрическая дуга (примерная температура около 3000°C), и ампула начинала завариваться. Температура плавления платины равна 1768°C. Каждая сваренная ампула проверялась на герметичность. Она опускалась в кипяченую воду, и если из нее выходили пузырьки, значит, она пропускает воду, соответственно, нужно снова в том месте, где пропускает, её заварить. Далее, ампула взвешивалась после предварительной просушки на воздухе в течение 30-40 минут. Затем ампулы помещались в реактор.

Закалка опытов (резкое понижение температуры) проводилась с целью сохранить фазовый состав системы, который был в условиях опыта. Для газовой бомбы скорость закалки первые минуты составляла 120-150 град/мин.

После закалки внешняя поверхность ампул очищалась от загрязнений, чаще всего это делалось спиртом, просматривалась под биноклем, расшифровывались номера ампул, отмечался характер повреждений, если таковы встречались, затем ампулы взвешивались, и данные заносились в журнал. Главным критерием корректности проведения опыта на этом этапе являлось соответствие массы ампулы до и после опыта с точностью до 5 мг (это зависит от массы ампулы). Если разница превышает эту величину, экспериментатор в каждом конкретном случае решает, имеет ли смысл исследовать материал опыта. В тех случаях, если ампула была повреждена уже после закалки, при извлечении из реактора, вещество использовалось в дальнейшем.

В дополнении, проводилась закалка опытов на установке с быстрой закалкой. Она позволяет сбросить температуру ампулы с 800°C до 200°C в течение первых секунд. Этот эксперимент проводился для того, чтобы доказать, что наши закалочные фазы (мелкие глобулы фторидов в алюмосиликатном стекле) выпали из расплава во время закалки опыта, а в условиях эксперимента были растворены в расплаве.

Все значения масс получившихся образцов и описания полученных фаз вносились в лабораторный журнал, в частности, основные физические свойства

получившихся кристаллов и других фаз. Из образцов, полученных в опыте, готовились шашки на основе эпоксидной смолы ЭДП. Для этого выбирались самые большие кусочки из продуктов опытов и клались на клейкую ленту, которая, в свою очередь, была наклеена на предметное стекло. Затем на клейкую ленту между образцами клалось специальное кольцо, медные проволочки для разделения образцов экспериментов, заливалась эпоксидная смола с отвердителем в соотношении 8:1. Шашка застывала и полировалась при помощи наждачной бумаги и алмазных паст или алмазных порошков.

## 2.2. Аппаратура

Опыты проводились на установке высокого газового давления (УВГД, «газовой бомбе» или газостате) в ИЭМ РАН (Русак и др., 2019).

По рабочим P-T параметрам УВГД (рис. 5) занимает промежуточное положение между гидротермальной и твердофазной аппаратурой. На этой установке, есть возможность измерять и независимо изменять (сбрасывать или подкачивать) давление во время опытов. По сравнению с гидротермальными установками «газовая бомба» позволяет достигать значительно более высокой температуры (1250°C), а также более высокого давления (до 7 кбар) в ходе эксперимента. Она имеет большие преимущества перед твердофазной техникой: точность задания и определения температуры и давления, большой рабочий объем, позволяющий работать с буферами и одновременно с несколькими ампулами (сразу получалось вводить в режим 4 опыта), высокая производительность, значительная длительность опыта (эксперименты проводились 6-7 дней). Газы сильно сжимаются при большом давлении, поэтому необходима осторожность при работе на установке высокого газового давления.

«Газовая бомба» состоит из источника газового давления, сосуда высокого давления, затвора, электроввода, газоввода и печи, размещенной в сосуде (рис. 5).

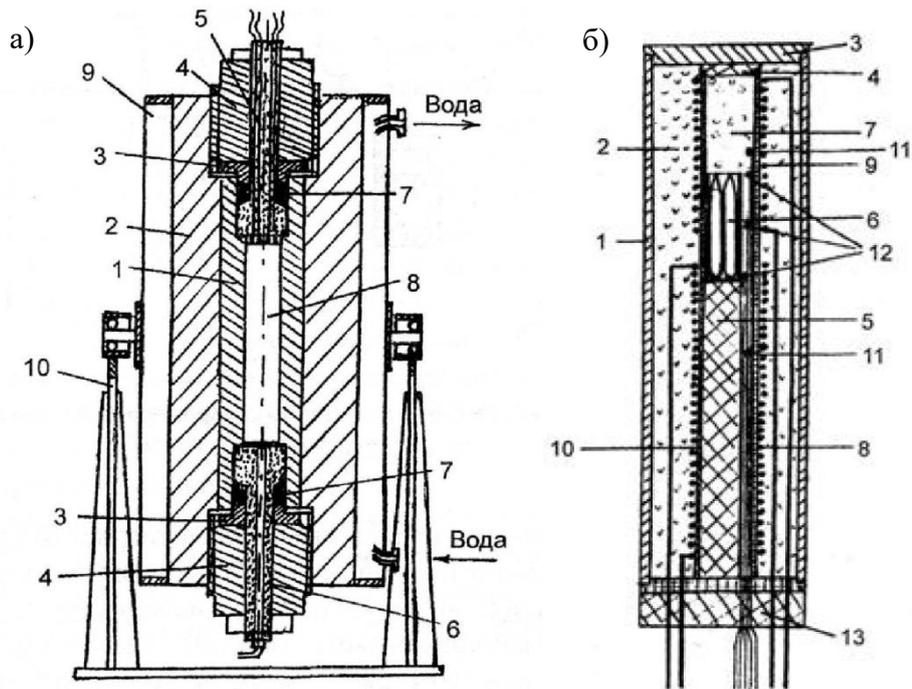


Рис. 5. Схемы установки «газовая бомба» (Сук, 2017):

а) Конструкция двухслойного сосуда УВД-10000 (а): 1 – камера высокого давления (вставка), 2 – цилиндр поддержки (технический корпус), 3 – «грибковые» уплотнения, 4 – массивные гайки, 5 – электроввод, 6 – газоввод, 7 – наборы шайб, 8 – нагреватель (печь) с рабочей камерой внутри, 9 – охлаждающая рубашка, 10 – стойка (Сук, 2017);

б) Схема нагревателя (печи) для сосуда УВД-10000 (б): 1 – цилиндрический корпус из металла, 2 – засыпка порошкообразного  $ZrO_2$ , 3 – металлическая крышка, 4 – пиррофиллитовая прокладка, 5 – стержень из пиррофиллита, 6 – кварцевый контейнер с ампулами, 7 – пространство, заполненное каолиновой ватой, 8 и 9 – нагревательные элементы (спирали), 10 – керамическая трубка для нагревательных элементов, 11 – регулирующие термопары, 12 – измерительные термопары, 13 – теплоизоляционная прокладка из асбоцемента (Сук, 2017).

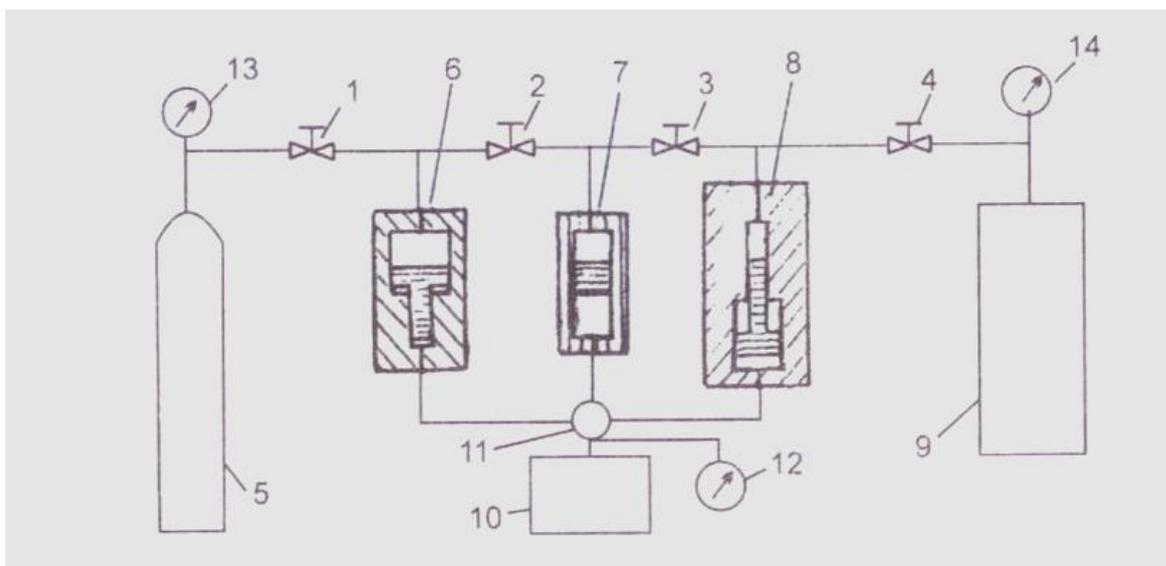


Рис. 6. Гидравлическая схема «газовой бомбы» (схема компримирования газа до 1ГПа) (Граменицкий и др., 2003). Условные обозначения: 1-4 – вентили, 5 – баллон с газом, 6 – демультипликатор, 7 – компрессор, 8 – мультипликатор, 9 – рабочий сосуд, 10 – гидравлический насос, 11 – шестипозиционный поворотный кран-вентиль, 12-14 – манометры.

Средой, передающей давление, является аргон. Весь процесс составляет трехступенчатое сжатие баллонного газа (рис. 6). Первая ступень – демультипликатор. Демультипликатор позволяет сжать баллонный газ до 300 атм, при более высоком давлении газ хорошо сжимает компрессор. Вторая ступень – компрессор-разделитель. Третья ступень – мультипликатор.

Для создания сосуда газового давления с внутренними нагревателями нужны двухслойные сосуды высокого давления. Они состоят из камеры высокого давления и второго цилиндра поддержки (рис. 5а). Вставка и корпус изготовлены из стали термической обработки. Давление регулируется подкачкой газа. Если работает мультипликатор, то можно регулировать давление им (Граменицкий и др., 2003).

Весь процесс проведения опыта проходит по следующей схеме:

- 1) Вставка методом «горячей посадки» помещается внутрь технического корпуса, перед этим вставка охлаждается жидким азотом, а корпус нагревается в специальной печи.

- 2) Две массивные гайки по торцам удерживают обтюраторы с «грибковыми уплотнениями» (стальные конусы с углом 7, которые запрессовываются в отверстия обтюратора; электроизоляцию дают намотанные в три слоя стеклонити, посаженные на шеллак с окисью железа в качестве наполнителя), которые используются с обеих сторон – на стороне газоввода и электроввода.
- 3) Сосуд одет в охлажденную рубашку, заполненную постоянно циркулирующей водопроводной водой. Наружные стенки бомбы подвергаются действию только давления, оставаясь холодными в результате постоянного охлаждения.
- 4) Далее, начинает работать нагреватель, который снаряжен пятью вольфрам-рениевыми термопарами в алундовой соломке. Две термопары служат для регулировки температуры каждой из секций в отдельности, а три остальные измеряют температуру в верхней, средней и нижних частях контейнера с ампулами.
- 5) Вводят термопары снизу через отверстие в нагревателе и теплоизоляционной прокладке из асбоцемента. Управление осуществляется с помощью пульта регулирования температуры. Регистрация температуры непрерывная в ходе опыта на ленте потенциометра КСП-4.
- 6) Сосуд закреплен на шарнире в стойке, что позволяет поворачивать его на 180 градусов при обслуживании.
- 7) Вывод опыта в заданный температурный режим и регулирование температуры в ходе опыта осуществляется с помощью цифрового регулятора температуры Минитерм.
- 8) По окончании опыта одновременно прекращается подача электроэнергии на обе спирали нагревателя. Водопроводная вода, циркулирующая по охлаждающей рубашке сосуда, быстро охлаждает весь сосуд высокого давления. Скорость закалки контейнера с ампулами составляет первые минуты 120-150 градусов в минуту, а затем уменьшается до 100 градусов в минуту. При необходимости можно проводить изобарическую закалку, подкачивая газ по мере охлаждения. После полного остывания печи (примерно через 20-30 минут) давление в сосуде

сбрасывают до нуля и отключают водяное охлаждение. Силовые и терморпарные выводы отключают от разъемов кабеля.

9) Ключом с удлинительной трубой откручивают массивную гайку, вынимают упор, и из сосуда извлекают обтюратор (механическое устройство, служащее для герметизации сосуда высокого давления) с прикрепленным к нему нагревателем.

10) Затем разбирают нагреватель и вынимают контейнер с ампулами.

Данное оборудование взрывоопасно, если произошли или происходят непредвиденные обстоятельства, следует воспользоваться рычагом или специальной блокировкой системы противоаварийной защиты. Она автоматически отключает печь при превышении заданной температуры (силы тока) в нагревательной печи и выключает воду из водопроводной сети.

В течение рабочего дня 2-4 раза контролируется режим опыта. Весь опыт проводится 6-7 суток.

### 2.3. Аналитические методы

Изучение фазовых отношений в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H потребовало применения нескольких аналитических методов в связи с необходимостью определения состава большого набора фаз, образующихся в широком интервале физико-химических параметров от 400 до 1250°C и давлениях 1-2 кбар. Фазы были представлены алюмосиликатным и солевым алюмофторидным расплавами, получавшимися при температурах (700 - 1250°C), продуктами их кристаллизации при более низких температурах, от 400°C до 600°C, а также водным флюидом. Сложность изучения состава фаз заключалась в том, что они содержали весь ряд REE, кроме 400-600°C, где их вводили определенными парами, Sc, Y и Li и 1250°C, где их не добавляли в систему. Для определения их содержаний было необходимо привлечение не только методов электронного микроанализа, но и масс-спектрометрии (Zinovieva et al., 2023).

**Рентгеноспектральный микроанализ** позволяет получить количественную информацию о химическом составе образца на микронном уровне. На образец попадает пучек электронов, путем характеристическое

рентгеновского излучения, с поверхности образца выбиваются электроны. Для каждого элемента свойственно свое рентгеновское излучение. Специальные считывающие приборы регистрируют излучение каждого атома и их интенсивность. Чувствительность сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-IT500 (Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-MaxN (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) в лаборатории локальных методов исследований вещества МГУ имени М.В. Ломоносова позволяет анализировать элементы, начиная с углерода (Русак и др., 2019).

Поскольку в большинстве серий опытов были введены редкоземельные элементы от лантана до лютеция, скандий и иттрий, то количественное измерение их концентраций не было возможно из-за наложения линий спектра. Все же присутствие редких земель было видно по спектрам. Из редких и редкоземельных элементов лучше всего на микрозонде измерялись (качественно) Sc, Y, Ho, Yb. У всех остальных элементов возникали наложения пиков друга на друга. Приходилось операторам менять линии обнаружения элементов и принудительно их измерять, чтобы получить хотя бы приблизительные значения тех редкоземельных элементов, которые вводились в систему.

Фазовый состав системы и содержания порообразующих элементов, фтора и кислорода определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-IT500 (Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-MaxN (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 0,7 нА (Щекина и др., 2022). При расчете концентраций использовалась программа «полевые шпаты». Стекла анализировались по площади не менее (7,5 x 7,0 мкм), чтобы избежать миграции щелочных элементов. При таких параметрах точность оценки содержания главных элементов составляла 2 отн. %, а погрешность при измерении фтора – ±1 отн. % (Zinovieva et al., 2023).

Для более точных определений содержаний REE, Y и Sc алюмосиликатные стекла (закаленные алюмосиликатные расплавы) и солевые фазы дополнительно анализировались на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230

(Jeol, Япония) в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Для предотвращения миграции щелочей анализы проводились в режиме расфокусированного пучка (до 10 мкм) при ускоряющем напряжении 15 кВ и силе тока 10 нА (Щекина др., 2022). Стандарты и изучаемые образцы снимались в одинаковых условиях. Положение максимумов пиков характеристического рентгеновского излучения в стандартах и образцах определялось в результате предварительного детального сканирования интересующих диапазонов. Для главных элементов время накопления импульсов на пике составляло 30 сек, на фоне – 15 сек (Zinovieva et al., 2023). В этих условиях величина дисперсии при измерении Si, Al и O не превышала 0,8 отн. %, K – 1,5 отн. %, Na – 2 отн. %, F – 2 отн. %. Для малых элементов время измерения интенсивности пика и фона (пик/фон) подбиралось в зависимости от концентрации элемента, чтобы обеспечить предел его обнаружения не более 0,01 мас. %. Чтобы избежать занижения содержания REE, образцы дополнительно анализировались при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе 50 нА (Щекина и др., 2022).

Одним из важнейших методов определения главных породообразующих элементов и лития, редких и редкоземельных элементов в алюмосиликатном и солевом расплавах и в водном флюиде является метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP – MS).

Измерения проводили на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с двойной фокусировкой Element-2 кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Анализы образцов проводились из раствора, и составы изучались на масс-спектрометре. Детектирование ионов производится электронным умножителем, сохраняющим линейность в диапазоне  $1 \dots 1 \cdot 10^{10}$  ионов в секунду. Для расчета концентраций элементов использовалась серия градуировочных растворов с концентрациями 0,03 нг/г, 0,3 нг/г, 3 нг/г, 10 нг/г, приготовленных из стандартного 68-элементного раствора ICP-MS-68A, HPS (A и B). Пределы обнаружения элементов составляли

от 0,01 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов с возрастанием до 1 нг/г для легких элементов. Погрешность измерения составляла 1-3 отн. % (Щекина и др., 2020).

**ICP – MS** – один из методов масс-спектрометрии, позволяющий определить ряд металлов и некоторых неметаллов в концентрациях до ppb ( $10^{-9} - 10^{-10}$  %) и количественно определить изотопный состав. Метод отличается от других его высокой чувствительностью. Главным переносчиком электронов и ионов является газ – аргон. Плазма (или газ) электронейтральна, потому что положительный заряд компенсируется отрицательным зарядом свободных электронов. Свободные электроны появляются из-за пропускания искры по трубке. Эти электроны попадают в магнитное поле катушки и ускоряются в нем. Процесс идет до тех пор, пока число образовавшихся электронов не компенсируется с теми атомами, от которых электрон уже оторвался. В итоге, образуется среда из атомов и ионов аргона с небольшим количеством свободных электронов. Далее в трубку распыляется образец в виде аэрозоля, который попадает в центральный канал индукционно-связанной плазмы и испаряется, т.к. температура плазмы высокая, достигает больше  $9500^{\circ}\text{C}$ . Частицы, растворенные в образце, распадаются на атомы. Атомы в свою очередь теряют связанный электрон, ионизируются и переходят в однозарядное состояние; ионы стремятся к интерфейсу, который транспортирует их от плазмы при атмосферном давлении. Дальше ионы попадают на масс-анализатор, где происходит разделение ионов на основании массы к заряду ( $m/Z$ ). Полученный сигнал попадает на детектор, пропорциональный концентрации частиц. И наконец, полученные данные отображаются на мониторах компьютеров. ICP – MS может измерять все элементы одновременно от лития до урана. Метод используется для анализа растворов и газовой фазы.

**Метод лазерной абляции** даёт возможность провести локальное определение содержаний редкоземельных элементов в закаленных алюмосиликатных (с диаметром пучка 100 мкм) и солевых расплавах (с диаметром пучка 20-50 мкм) в тех опытах, в исходный состав которых были введены почти все REE, Y и Sc (Zinovieva et al., 2023). Исследования были

проведены в аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН. В ИПТМ РАН в г. Черноголовке изучали твердые продукты эксперимента. 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) при следующих рабочих параметрах: масс-спектрометр - выходная мощность ВЧ-генератора 1200 Вт, расход плазмообразующего потока аргона 13 л/мин, вспомогательного – 0,90 л/мин, расход несущего газа He 0,6 л/мин с последующим смешиванием с Ar 0,6 л/мин, разрешение 0,4М и 0,8М; приставка для лазерной абляции - длина волны лазера 266 нм, частота повторения импульсов 10 Гц, энергия импульса 3 мДж, длительность импульса 4 нс, диаметр кратера 60 мкм. Время одного измерения составляло 10 с (Щекина и др., 2020). Внешнюю калибровку проводили с помощью стандартных образцов силикатного стекла NIST SRM-610 ÷ 616. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний (Щекина и др., 2022).

Применение метода лазерной абляции позволило определить содержания Li и REE во всех фазах. Однако пришлось столкнуться с трудностью интерпретации некоторых данных в тех случаях, когда размер анализируемой фазы с REE был меньше 20 мкм. В этом случае происходил захват рядом находящихся фаз, вследствие чего получались заниженные концентрации REE. Чаще всего, диаметр пучка был от 50 до 100 мкм (Zinovieva et al., 2024).

#### **2.4. Методика работы с природными криолитсодержащими гранитами.**

Редкометальные 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 пород изготавливались прозрачно полированные шлифы в МГУ имени М.В. Ломоносова и в ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН (Русак, Щекина, 2023). Исследования по породам проводились

на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-IT500 (Jeol, Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром Oxford X-Max<sup>N</sup> (Oxford Instrument Ltd., Великобритания), приобретенный за счет средств Программы развития Московского Университета, в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Электронные изображения структуры образцов, морфологии фаз, фазовых отношений были получены в режиме отраженных электронов (BSE). Также образцы изучались на оптическом микроскопе Olympus BX 51 в ГЕОХИ РАН и на поляризационном микроскопе Leica (Leica Microsystems, Germany) на кафедре петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и в ИГЕМ РАН.

### Глава 3. Результаты работы.

#### 3.1. Фазовые отношения в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при высоких ТР-параметрах и разных содержаниях воды

Экспериментально изучен порядок кристаллизации фаз в модельной Li-содержащей системе с предельными содержаниями фтора при температуре от 400 до 1250°C и давлении 1 кбар (700-800°C, 1 и 2 кбар) и с разным количеством воды. Все рассмотренные серии опытов представлены в таблице 4.

Все опыты прошли успешно, не потеряли в весе, и при вскрытии из них выделился газ, при высоких содержаниях воды > 10 мас. % выделялся закалочный водный флюид.

Образец после опыта представлял фрагменты полупрозрачного алюмосиликатного стекла с включенными в него округлыми выделениями, глобулями солевой алюмофторидной фазы белого цвета в BSE (Щекина и др., 2020).

Рассмотрим серии опытов от самых высоких температур (1250°C) до самых низких (400°C).

Таблица 4. Все серии проведённых опытов

№оп.	№ ша-шки	Исходный состав	T, °C	P, кбар	Мас. % H <sub>2</sub> O	Реал. мас. % H <sub>2</sub> O	На-ли-чие Li	Редкие эл-ты	Описание фаз
800	61	A-40/11	1250	1	0	0	+	-	L+ FP (закал. глобулы)
803	61	A-41/11	1250	1	10	9,98	-	-	L+FP+F1
804	61	A-40/11	1250	1	5	4,93	+	-	L+ FP
805	61	A-41/11	1250	1	5	4,96	-	-	L+FP
806	61	A-40/11	1250	1	30	30	+	-	L+FP+F1

Продолжение таблицы 4.

779	48	A-40/11	1000	1	15	15,2	+	Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	L+ FP +FI
780	48	A-40/11	1000	1	0	0	+	-«-	L+ FP
781	48	A-40/11	1000	1	2	1,6	+	-«-	L+ FP
782	48	A-40/11	1000	1	5	5,2	+	-«-	L+ FP
783	48	A-40/11	1000	1	10	10,3	+	-«-	L+ FP +FI
759	43	A-40/11	800	1	10	9,7	+	La, Y, Li	L+LF+ FP +FI
760	-44	A-40/11	800	1	20	20,7	+	-«-	L+LF+ FP +FI
761	43	A-40/11	800	1	30	32,5	+	-«-	L+LF+ FP +FI
762	44	A-40/11	800	1	40	40,8	+	-«-	L+LF+ FP +FI
763	39	A-40/11	800	1	10	10,6	+	-«-	L+LF+ FP +FI

Продолжение таблицы 4.

764	38	A-40/11	800	1	30	32,1	+	-«-	L+LF+ FP +Fl
767	39	A-41/11	800	1	10	10,3	-	-«-	L+FP+Fl
768	41	A-41/11	800	1	30	27,9	-	-«-	L+LF+ FP +Fl
775	53	A-40/11	800	1	15	15,3	+	Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	L+LF+ FP +Fl
776	53	A-40/11	800	1	2	2,1	+	-«-	L+LF+ FP
777	53	A-40/11	800	1	10	10,3	+	-«-	L+LF+ FP +Fl
778	53	A-40/11	800	1	5	5,4	+	-«-	L+LF+ FP
798	59	A-40/11	800	1	20	20,5	+	-	Быстрая закалка L+LF
799	60	A-40/11	800	1	40	40,5	+	-	Быстрая закалка L+LF

Продолжение таблицы 4.

784	49	A-40/11	800	2	15	14,8	+	Li, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	L+LF+ FP +Fl
785	49	A-40/11	800	2	2	2,5	+	-«-	L+LF+ FP
786	49	A-40/11	800	2	5	5,2	+	-«-	L+LF+ FP
787	49	A-40/11	800	2	10	12,5	+	-«-	L+LF+ FP +Fl
788	49	A-40/11	800	2	-	-	+	-«-	L+LF+ FP
820	64	A-40/11	700	1	10	9,18	+	Li,Sc, Y,RE E, кроме Sm	L+LF+CrI + FP +Fl
821	64	A-40/11	700	1	30	26,93	+	-«-	L+LF+ FP +Fl
822	64	A-40/11	700	1	50	40,99	+	-«-	L+CrI+Fl
823	64	A-40/11	700	2	5	3	+	-«-	L+LF+CrI + FP

Продолжение таблицы 4.

824	64	A-40/11	700	2	10	7,46	+	-«-	L+LF+ FP +Fl
825	64	A-40/11	700	2	30	29,85	+	-«-	L+Fl+ FP
826	64	A-40/11	700	2	50	48,96	+	-«-	L+LF+Crl + FP +Fl
867	69	A-40/11	600	1	15	15,11	+	Y, La	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
868	69	A-40/11	600	1	15	11,41	+	Sm,G d,Tb	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
869	69	A-40/11	600	1	15	14,97	+	Ce, Eu, Ho	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
870	69	A-40/11	600	1	15	15,10	+	Dy	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
871	69	A-40/11	600	1	15	14,86	+	Pr,Lu, Sc	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
872	69	A-40/11	600	1	15	15,11	+	Er,Yb	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl

Продолжение таблицы 4.

873	69	A-40/11	600	1	15	14,94	+	Nd, Tm	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
874	69	A-40/11	600	1	15	15,08	+	Sc, Gd	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
883	70	A-40/11	500	1	10	9,97	+	Y, La	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
884	70	A-40/11	500	1	10	9,93	+	Sm, Gd, Tb	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
885	71	A-40/11	500	1	10	9,90	+	Ce, Eu, Ho	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
886	71	A-40/11	500	1	10	9,90	+	Dy	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
887	71	A-40/11	500	1	10	9,98	+	Pr, Lu, Sc	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl

Продолжение таблицы 4.

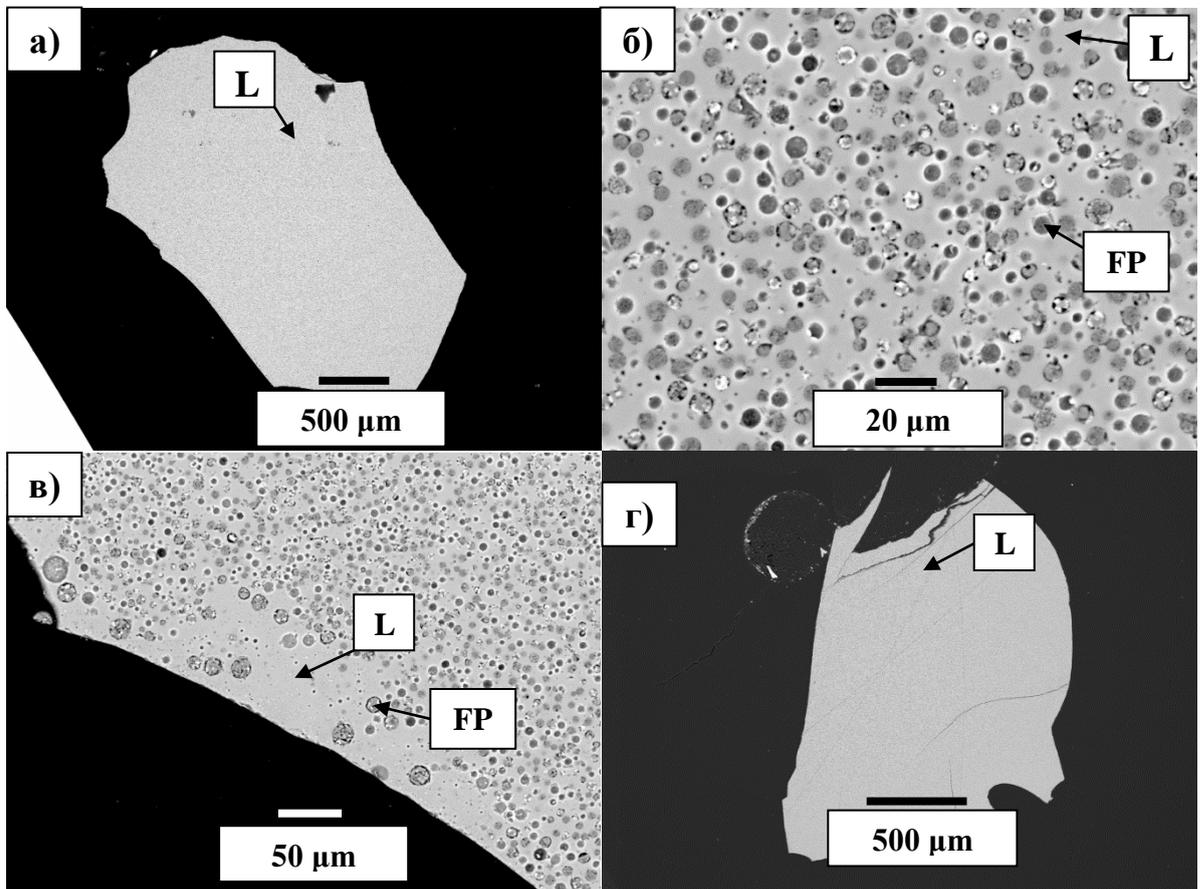
888	71	A-40/11	500	1	10	9,98	+	Er, Yb	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
889	71	A-40/11	500	1	10	10,15	+	Nd, Tm, Gd	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
890	71	A-40/11	500	1	10	10,13	+	Sc, Gd	L+LF+Crl +Qtz+Pol + FP +Fl
911	74	A-40/11	400	1	10	10,8	+	Li, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	L+LF+Crl + FP +Fl
912	74	A-40/11	400	1	50	40	+	-«-	L+LF+Crl + FP +Fl
913	74	A-40/11	400	1	10	10	+	-«-	L+LF+Crl + FP +Fl

Условные обозначения: L – алюмосиликатный закаленный расплав; LF – щелочно-алюмофторидный солевой закаленный расплав; FP – закалочные глобулы; Fl – водный флюид; Crl – криолит  $(Na,K)_3AlF_6$ ; Qtz – кварц  $(SiO_2)$ ; Pol – полилитионит  $(KLi_2AlSi_4O_{10}F_2)$ .

### 3.1.1. Опыты при 1250°C, 1 кбар.

При подготовке высокотемпературных опытов ставилась задача проследить влияние воды на фазовые отношения в системе при температуре, намного превышающей температуру ликвидуса до температуры первых признаков

ликвации и начала кристаллизации. При наиболее высокой температуре опытов  $1250^{\circ}\text{C}$  и содержаниях воды от 0 до 10 мас. %, как с литием, так и без лития в ликвидусной части системы Si-Al-Na-K-Li-F-O-H стабильно существуют алюмосиликатный расплав L (при закалке алюмосиликатное стекло) (рис. 7а-к) (Щекина и др., 2022). При содержании воды 10-30 мас. % в равновесии находятся алюмосиликатный расплав (L) и водный флюид (F1). При закалке в алюмосиликатном стекле появляются мелкие (менее 5 мкм) округлые выделения закалочных фторидных фаз (FP), образующие микронеоднородность расплава, микроликвационные структуры (рис. 7б-в, д-к).



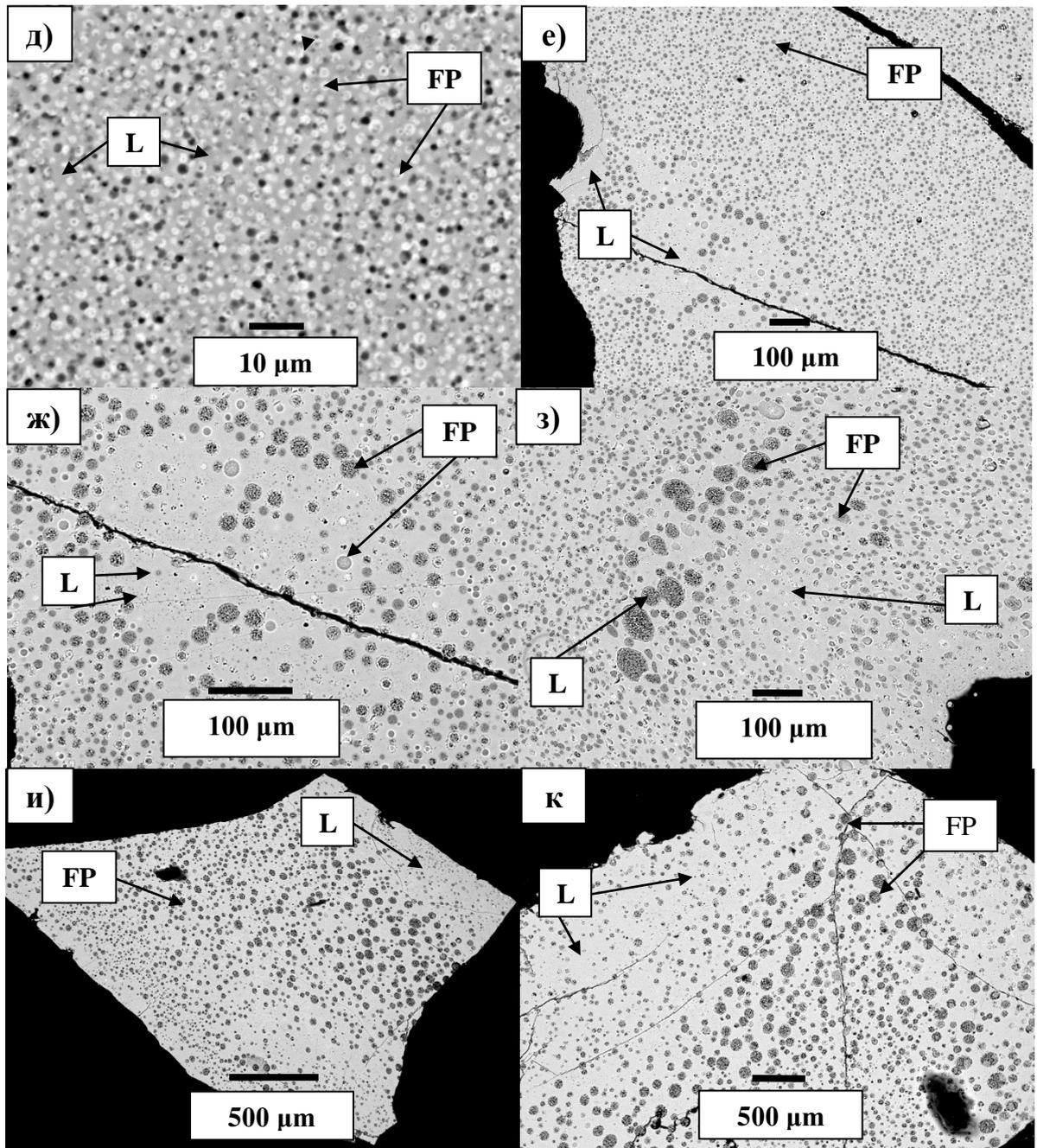


Рис. 7. Алюмосиликатное стекло с закалочными фазами в опытах при 1250°C при различных содержаниях воды: а) опыт 800, с Li и 0 мас. % H<sub>2</sub>O: алюмосиликатное стекло (L) с мелкими закалочными фазами (FP) и некрупными порами; б) опыт 800, с Li и 0 мас. % H<sub>2</sub>O: мелкие закалочные фазы (FP) до 10 мкм, состоящие из фторидов щелочей (Na,K,Li) в разных соотношениях и Al; в) опыт 800, с Li и 0 мас. % H<sub>2</sub>O: закалочные фазы (FP) в алюмосиликатном стекле (L), ближе к краю образца глобулы становятся крупнее; г) опыт 803, без Li и 9,98 мас. % H<sub>2</sub>O: гомогенное алюмосиликатное стекло (L); д) опыт 803, без Li и 9,98 мас. % H<sub>2</sub>O: мелкие закалочные фазы (FP) в пористом (2-3 мкм) алюмосиликатном стекле

(L), размер которых не превышает 2-3 мкм; е) опыт 804, с Li и 4,93 мас. % H<sub>2</sub>O: неоднородные участки из закалочных фаз (FP) внутри алюмосиликатного стекла (L), неоднородность создается более крупными глобулями солевого состава; ж) опыт 804, с Li и 4,93 мас. % H<sub>2</sub>O: более крупные закалочные фазы (FP) размером до 10-15 мкм; з) опыт 804, с Li и 4,93 мас. % H<sub>2</sub>O: овальные глобули (микроликвационная структура) в алюмосиликатном стекле (L), содержащие воды мас. % (данные глобули в работе считаются зародышами солевых крупных глобулей в экспериментах, проведенных при более низкой температуре); и) опыт 805, без Li и 4,96 мас. % H<sub>2</sub>O: закаленные глобули в алюмосиликатном стекле (L) (центральная часть обогащена более крупными овальными глобулями по сравнению с краевыми мелкими); к) опыт 805, без Li и 4,96 мас. % H<sub>2</sub>O: детальное изображение рис. и, краевые глобули мельче центральных. Изображение в BSE.

В работе (Когарко, Кригман, 1981) предполагается, что такие структуры могут возникнуть при закалке образцов при переходе через область метастабильной ликвации. Стекло представлено веществом серого цвета (в BSE) с мелкими субмикронными порами и закалочными выделениями щелочных алюмофторидов (от 3-4 до 10 мкм) разных оттенков серого цвета округлой формы (Русак и др., 2021). Одним из критериев принадлежности этих выделений к закалочным фазам является изменчивость валового состава глобулей, который варьировал в этих опытах. Они бывают обогащены Na или Li и имеют в этом случае темно-серый цвет в BSE, или светло-серый при обогащении K. В опытах 804 и 805 встречаются глобули, размер которых достигает 50 мкм, возможно, это можно связать с готовностью системы к разделению на две несмешивающиеся жидкости. Точно мы не можем сказать, при какой именно температуре происходит ликвация, но мы видим, что при 1250°C и 1 кбар при содержании воды ~ 10 мас. % в системе равновесными фазами являются алюмосиликатный расплав и водный флюид, и ещё не образуются крупные глобули солевой фазы.

Исключением является 806 опыт с литием и 30 мас. % H<sub>2</sub>O, в котором из расплава кристаллизуются узкие удлиненные, иногда изометричные агрегаты кристаллов алюмофторидов щелочей светло-серого или белого цвета (в BSE),

достигающие в длину 18-20 мкм, а в ширину 2-3 мкм (рис. 8а-е).

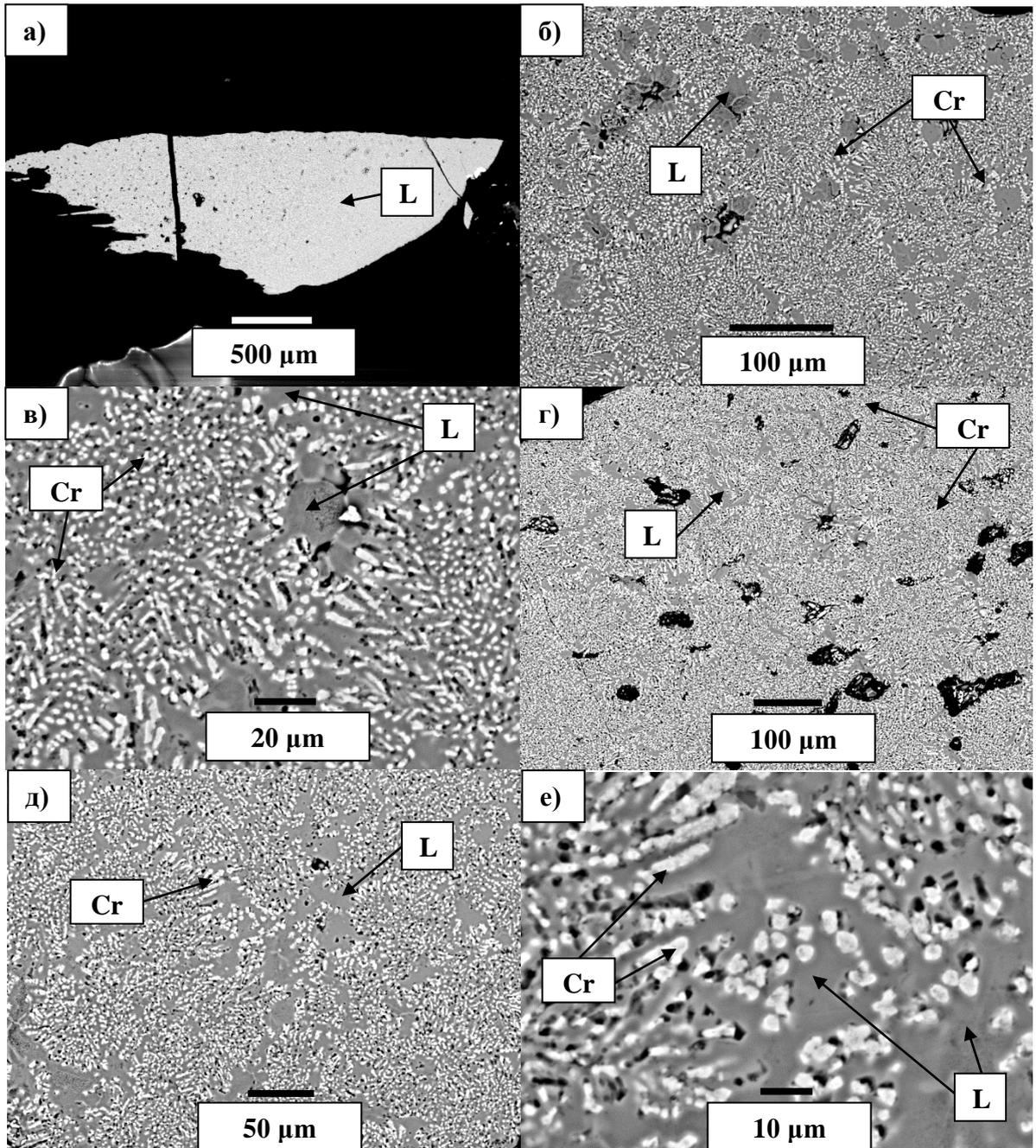


Рис. 8. Алюмосиликатное стекло с закалочными фазами в опытах при 1250°C при различных содержаниях воды: а) опыт 806, с Li и 30 мас. % H<sub>2</sub>O: пористое стекло (L) с мелкими удлиненными закалочными кристаллами криолита (CrI); б) опыт 806, с Li и 30 мас. % H<sub>2</sub>O: червеобразные мелкие закалочные кристаллы криолита (CrI); в) опыт 806, с Li и 30 мас. % H<sub>2</sub>O: области алюмосиликатного стекла (L) серого цвета в BSE и дендритоподобные закалочные кристаллы криолита (CrI); г) опыт 806, с Li и 30 мас. % H<sub>2</sub>O: пористое алюмосиликатное стекло (L) с закалочными кристаллами криолита (CrI); д) опыт 806, с Li и 30 мас. % H<sub>2</sub>O:

алюмосиликатное стекло (L) с удлиненными закалочными кристаллами криолита (CrI); е) опыт 806, с Li и 30 мас. % H<sub>2</sub>O: округлые закалочные кристаллы криолита (CrI) в алюмосиликатном стекле (L). Изображения в BSE.

Наблюдается тенденция увеличения размера обособлений солевого состава в микроликвационных структурах с возрастанием содержания лития в системе (рис. 7а,б и рис. 7е,ж).

Валовой состав расплава определяли путем анализа стекла на микрозонде по большим площадям, включая все закалочные фазы. Данные составов чистых и взятых по площади алюмосиликатных стекол с закалочными фазами в массовых % (оп. 800-806 с литием и без лития) представлены в таблице 5. В данную серию опытов не были введены редкоземельные элементы (REE), так как мы хотели посмотреть, что будет с фазовыми отношениями при таких высоких температурах, но не планировали изучать поведение REE.

Таблица 5. Содержание главных породообразующих элементов в алюмосиликатных стеклах, отснятых по большой площади (L по S) и в чистых алюмосиликатных стеклах (Lчист.) при 1250°С и 1 кбар (мас. %) на микрозонде

Нобр., т.ан.	Фазы	n	%H <sub>2</sub> O	Si	Al	Na	K	Ca	O	F	Сумма
X 800	L по S	3	0	25,78	7,66	4,22	7,67	0,06	32,66	25,96	104,01
S 800	L по S			0,50	0,11	0,05	0,11	0,01	0,74	0,22	
X 800	L чист.	3	0	30,44	6,93	1,81	7,68	0,02	42,59	7,91	97,38
S 800	L чист.			0,93	0,08	0,08	0,21	0,03	0,83	0,39	
X 803	L по S	3	9,98	23,31	7,00	6,77	10,23	0,08	33,97	21,57	102,93
S 803	L по S			0,26	0,06	0,04	0,11	0,01	0,55	0,25	
X 803	L чист.	1	9,98	24,54	7,20	6,08	6,69	0,04	36,75	19,83	101,13
X 804	L по S	3	4,93	24,94	7,68	4,81	7,52	0,07	32,38	31,32	108,71
S 804	L по S			0,13	0,08	0,11	0,03	0,02	0,03	0,67	
X 804	L чист.	2	4,93	30,15	6,70	1,64	7,21	0,02	46,20	6,74	98,64
S 804	L чист.			0,63	0,16	0,25	0,59	0,03	0,70	0,36	
X 805	L по S	3	4,96	22,83	7,73	5,17	7,20	0,14	31,74	28,83	103,63
S 805	L по S			0,30	0,21	0,29	0,04	0,02	0,57	1,72	
X 805	L чист.	2	4,96	29,62	7,16	2,31	6,89	0,02	46,83	7,16	99,98
S 805	L чист.			0,06	0,04	0,11	0,16	0,01	0,69	0,79	
X 806	L по S	3	30	23,30	6,66	6,57	9,88	0,09	34,81	24,52	105,82
S 806	L по S			0,16	0,15	0,22	0,08	0,02	0,63	0,71	
X 806	L чист	3	30	24,42	5,06	4,03	6,35	0,05	35,44	14,71	89,87
S 806	L чист			1,11	0,63	0,54	0,18	0,02	0,87	0,70	

Условные обозначения: L чист. – чистое стекло (без закалочных фаз); L по S – стекло, проанализированное по максимальной площади с захватом закалочных фаз; n – число анализов. Относительная ошибка в анализах  $\pm 2\%$ , а также она зависит от миграции щелочей и летучести фтора. Анализ фаз проводился на микрозонде.

В чистых стеклах меньше фтора, щелочей и больше кремнезема, в отличие от стекол, отснятых по большой площади. Это связано с захватом мелких закалочных фаз, которые по составу не равновесные (разный цвет в BSE), но преимущественно состоят из фторидов щелочей, и при большем их захвате на микрозонде, в стекле увеличивается содержание фтора и щелочей.

Определенных изменений в фазовых отношениях не обнаружено от изменения содержания воды в системе, только обнаружено, что при содержании воды  $> 10$  мас. % в системе образуется свободный водный флюид, а также, если содержание около 10 мас. % и более, то стекло становится более пористым.

Зависимость содержания фтора и воды в системе неоднозначна. Например, в опыте 800 с литием без добавления воды в чистом стекле 7,91 мас. % фтора, тогда как в опыте 803 без лития при содержании воды 9,98 мас. % воды фтора 19,83 мас. %, но в опыте 806 с литием, в котором 30 мас. % воды, фтора 14,71 мас. %. Можно в целом наблюдать прямую зависимость содержания фтора от количества добавленной воды, чем больше воды добавляется в систему, тем более фторсодержащий расплав, но есть некоторые исключения (оп. 806).

Преимущественно во всех опытах с литием наблюдается микроликвационная неоднородность стекла, проявляются мелкие закалочные фазы щелочно-фторидного состава, но исключением является опыт 806, в котором кристаллизуются кристаллы криолита около 4 мкм, группирующиеся в удлиненные кристаллы до 25 мкм в длину (рис. 8е).

При температуре 1250°C и давлении 1 кбар с алюмосиликатных стеклах наблюдается пористость при большем добавлении воды, пористость увеличивается и появляется еще одна фаза – свободный водный флюид. Вероятно, что при большем добавлении воды происходит перераспределение компонентов, которое влечет к уменьшению микроликвации и появлению кристаллов криолита, как мы видим из рис. 8.

### 3.1.2. Опыты при 1000°C, 1 кбар

Задачей данного исследования являлось изучить фазовые отношения при более низкой температуре, в отличие от 1250°C, и давлении 1 кбар. В данную серию были добавлены REE (от La до Lu), Sc и Y, в виде оксидов, чтобы качественно изучить их поведение в системе, так как результаты были получены только на микрозонде.

Фазовый состав образцов, полученных при 1000°C и 1 кбар и разным содержании воды (рис. 9, 11), подобен тому, что наблюдается в опытах при 1250°C, 1 кбар (рис. 7-8). Во всех опытах присутствуют алюмосиликатное стекло (L) в виде матрицы и мелкие закалочные фазы (FP) солевого состава. Эти фазы обладают разными оттенками серого цвета (в BSE), что говорит о неоднородности их состава (Русак и др., 2020; Щекина и др., 2020).

В шихту опытов этой серии были введены редкоземельные элементы (REE) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а также Y и Sc в виде оксидов в количестве 0,5 мас. % элемента (Щекина и др., 2020). Фаза, состоящая из фторидов редкоземельных элементов, имеет белый цвет в обратно-рассеянных электронах. Качественно удалось оценить, что редкоземельные элементы преимущественно распределяются в мелкие солевые глобулы, по сравнению с алюмосиликатным расплавом, образуя либо кайму вокруг глобуля, либо концентрируясь в основной части глобуля.

Содержание воды в опытах (780-783) составляло от 0 до 15,2 мас. % (табл. 4). Вода влияет на размер пор и форму глобулей. В опыте 782, содержащем до 5,2 мас. % H<sub>2</sub>O, наблюдается цепочка пор вокруг кристаллов алюмофторидов щелочей (рис. 9а). Солевые глобулы внутри алюмосиликатного стекла имеют флюидальную направленность (рис. 9б).

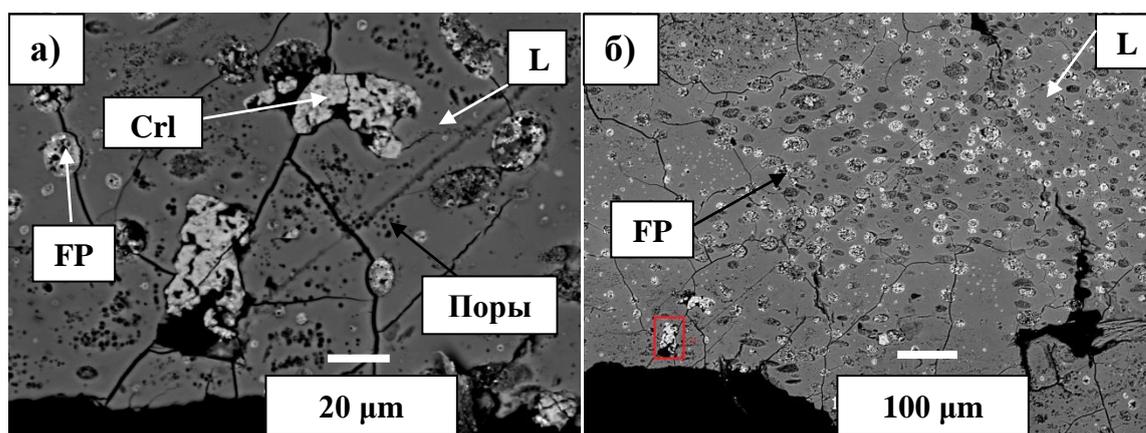


Рис. 9. Особенности фазовых отношений при разном количестве добавленной воды в систему при 1000°C и 1 кбар: а) цепочки из пор вокруг кристаллов криолита (CrI) (опыт 782); б) удлинённые закалочные глобулы (FP) щелочно-алюмофторидного состава в алюмосиликатном стекле (L) (опыт 782).

Глобулы стали более вытянутыми (рис. 9б, рис. 10), чем во всех остальных опытах.

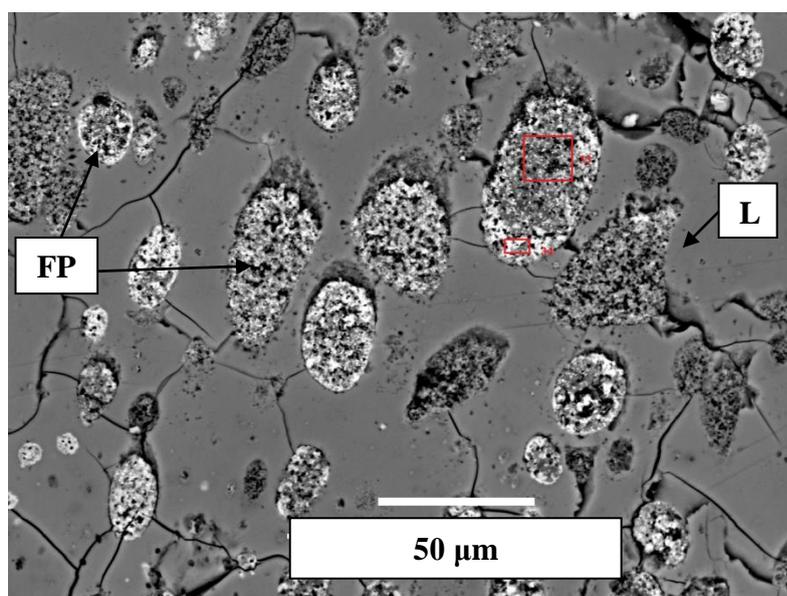


Рис. 10. Вытянутые закалочные глобулы в длину ~ 50 мкм в ширину 25 мкм в опыте 782. Изображение в BSE.

На фотографиях в BSE (рис. 11) хорошо видна неоднородность распределения закалочных фаз. Неоднородность связана с появлением округлых зон стекла шириной больше 200 мкм, окружающих выделения закалочных фаз и несколько обедненных щелочными компонентами и фтором. Зоны стекла,

окружающие закалочные фазы имеют разные размеры (от 5 до 20 мкм), но одинаковую округлую форму (рис. 11а,б).

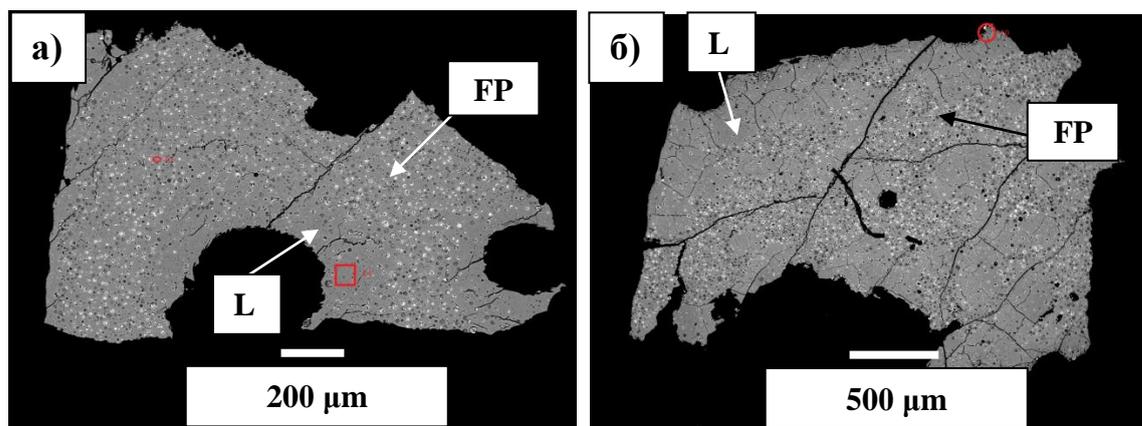


Рис. 11. Неоднородности округлой формы внутри алюмосиликатного стекла (L), проявленные отсутствием мелких закалочных глобулей (FP): а) опыт 780, 0 мас. %  $H_2O$  с литием; б) опыт 779, 15,2 мас. %  $H_2O$  с литием.

В округлых областях отсутствуют закалочные фазы. По аналогии с предыдущими опытами мы относим фторидную фазу, представленную мелкими глобулями к закалочным фазам, однако остается сомнение, не являются ли они равновесными, существовавшими во время условия эксперимента. Сомнение возникает из-за их необычно большого размера, превышающего 10-20 мкм. В то же время есть свидетельства об их неравновесности, а именно, неоднородность их состава. Часть из них имеет более натриевый (темно-серые фазы) состав, часть более калиевый (светло-серые фазы). В случае если фториды рассматриваются как закалочные фазы, то состав расплава характеризуется анализом стекла вместе с содержащимися в нем фторидными фазам. Поэтому, чтобы охарактеризовать валовой состав образца, стекло снимали по максимальной площади. Во всех опытах с помощью микрозонда удалось получить качественные данные по введенным редким и редкоземельным элементам. С помощью микрозонда качественно удалось проанализировать субмикронные закалочные фазы в глобулях по минимальной площадке, в которых были обнаружены скандий и иттрий, из чего делается заключение, что редкие элементы идут преимущественно в солевую, а не в алюмосиликатную фазу, что видно из рис. 12. REE имеют белый

цвет в BSE.

Закалочные фазы при увеличении содержания воды в системе становятся больше в диаметре. В опыте 780 (рис. 11а) без добавленной воды наблюдаются мелкие закалочные фазы, что подтверждает это заключение. Состав алюмосиликатного стекла в опыте 780 более кремнеземистый, менее фтористый и щелочной (табл. 6).

В опыте 783 видна также разница закалочных глобулей в неоднородности их состава, например, проявление каемок с наибольшей калиевоcтью на контакте со стеклом (светло-серого цвета в BSE).

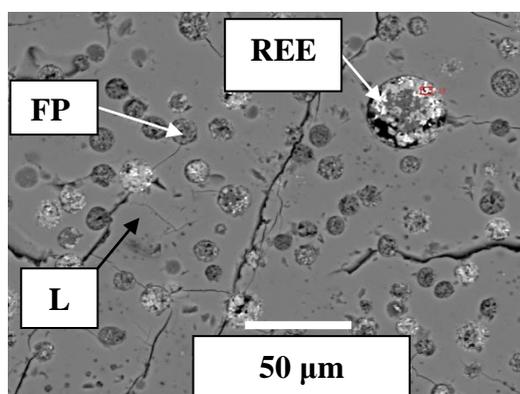


Рис. 12. Неоднородные по составу мелкие закалочные фазы (FP) в алюмосиликатном стекле (L) (опыт 783). Глобуль, содержащий REE, имеет белые вкрапления. Изображение в BSE.

Стекло, измеренное по большой площади, состоит из Si ~ 17-20 мас. %, Al ~ 6 мас. %, Na ~ 2-4 мас. %, K ~ 3-4 мас.%, F ~ 13-30 мас. %, O ~ 40-54 мас. %. Все данные по химическому составу стекол, снятых по максимальной площадке представлены в таблице 6.

Таблица 6. Содержание главных породообразующих элементов в алюмосиликатных стеклах, отснятых по большой площади (L по S) при 1000°С и 1 кбар (мас. %) на микрозонде

Нобр., т.ан.	Фазы	n	%H <sub>2</sub> O	Si	Al	Na	K	Ca	O	F	Total
X 779	L по S	9	15	17,75	5,64	3,82	3,64	н.о.	43,69	25,39	99,92
S 779	L по S			1,68	0,03	0,74	0,10	н.о.	6,45	7,46	
X 780	L по S	3	0	20,73	5,24	2,10	3,78	н.о.	54,31	13,79	99,95
S 780	L по S			2,40	0,30	1,20	0,17	н.о.	9,96	11,08	
X 781	L по S	5	2	16,91	5,78	4,01	3,53	н.о.	40,35	29,35	99,92
S 781	L по S			1,51	0,12	0,76	0,11	н.о.	5,95	6,75	
X 782	L по S	3	5	16,76	5,43	4,09	3,41	н.о.	40,54	29,66	99,89
S 782	L по S			0,50	0,08	0,15	0,08	н.о.	1,36	1,64	
X 783	L по S	4	10	19,22	5,50	2,94	3,64	н.о.	48,11	20,55	99,96
S 783	L по S			1,12	0,16	0,41	0,11	н.о.	3,80	4,34	

Условные обозначения: L по S – стекло, проанализированное по максимальной площади с захватом закалочных фаз. н.о. – не определялось, n – число анализов.

На основании результатов, полученных в опытах при 1000°C можно сказать, что алюмосиликатное стекло высокофтористое и высокощелочное. Коэффициент агпаитности равен 0,9-1,4 в алюмосиликатном стекле. Размер и форма солевых глобулей, или закалочных фаз, а также размер пор, зависели от количества введенной воды. Концентрация REE варьировала от 0,005 (Nd) до 0,07 (Sc), как в солевых глобулях, так и в закалочных фазах (качественные оценки на микрозонде) (Щекина и др., 2020). При уменьшении температуры от 1250°C и 1 кбар до 1000°C и 1 кбар количество глобулей увеличивается. В образцах этой серии не удалось отделить вручную мелкие закалочные фторидные фазы от алюмосиликатного стекла из-за их мельчайших размеров для изучения их на ICP MS. На основании результатов, полученных в опытах при 1000°C можно сказать, что фазовые отношения в них сходны с полученными при 1250°C, а именно, можно предположить, отсутствие в них стабильной области несмесимости алюмосиликатный-солевой расплав. Однако существующие исключения (как в опыте 782), а именно, появление крупных выделений фторидной фазы, позволяют считать, что система при понижении температуры от 1250°C до 1000°C при 1 кбар приближается к области несмесимости алюмосиликатного и солевого расплавов. А также при содержании воды более 10 мас. % в системе обнаружен свободный водный флюид.

### **3.1.3. Опыты при 800°C, 1 и 2 кбар**

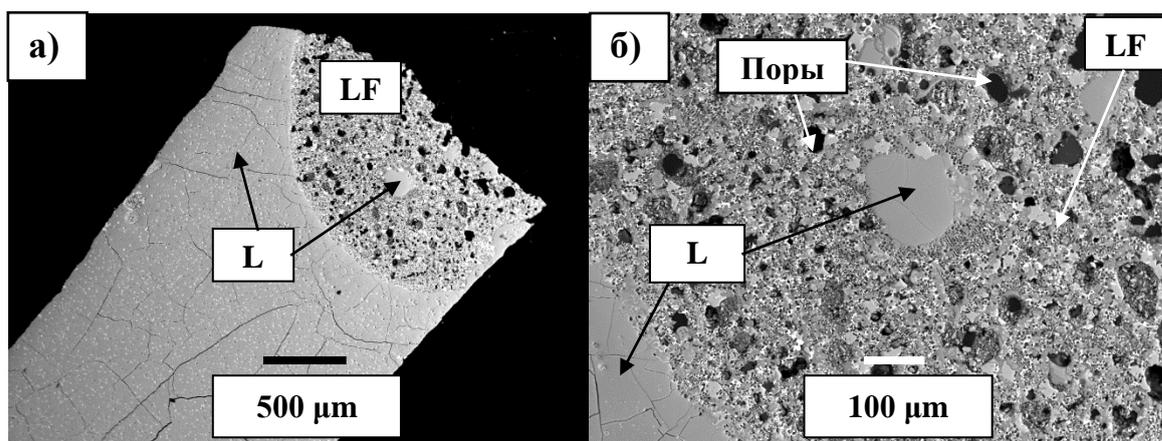
Главной задачей экспериментов при 800°C, 1 и 2 кбар изучить фазовые отношения и показать при каких TP-параметрах появляется область несмесимости двух расплавов: алюмосиликатного и щелочно-алюмофторидного, а также изучить влияние воды и давления на фазовые отношения и поведение REE в этих фазах.

Фазовые отношения при температуре 800°C рассматривались по результатам двух серий экспериментов (775-778 и 784-788) при различных давлениях и содержаниях воды (табл. 4): давление 1 кбар, содержания воды – 2,1; 5,4; 10,3; 15,3 мас. % и давление 2 кбар, содержания воды – 2,5; 5,2; 12,5; 14,8 мас.

% от массы навески (Щекина и др., 2020). Задачей эксперимента было проследить влияние более высокого давления и повышения содержания воды на фазовые отношения и межфазовое распределение редких элементов в изучаемой системе.

### Опыты при 800°C и 1 кбар

Продуктами экспериментов во всех опытах при 800°C и 1 кбар являются алюмосиликатное стекло (закаленный расплав L), в котором располагаются солевые глобулы, состоящие из закаленного солевого щелочно-алюмофторидного солевого расплава (LF). Количество солевого расплава по объему составляет 20-25%. Морфологию фаз и их взаимоотношения изучали под электронным микроскопом (рис. 13). Анализ алюмосиликатного стекла серого цвета (в BSE) с мелкими закалочными выделениями щелочных алюмофторидных фаз разных оттенков и различной формы проводили на микрозонде по большим площадям (0,008-0,02 мм<sup>2</sup>), как и в предыдущих опытах при 1250 и 1000°C (Щекина и др., 2020). Анализировали также на микрозонде крупные солевые глобулы, представляющие продукты закалки щелочно-алюмофторидного солевого расплава. Для того, чтобы более точно определить составы равновесных алюмосиликатных и солевых фаз, содержащих редкие элементы, и оценить характер их распределения, использовали метод ICP MS. Для этого крупные солевые глобулы отделяли под бинокляром от алюмосиликатного стекла.



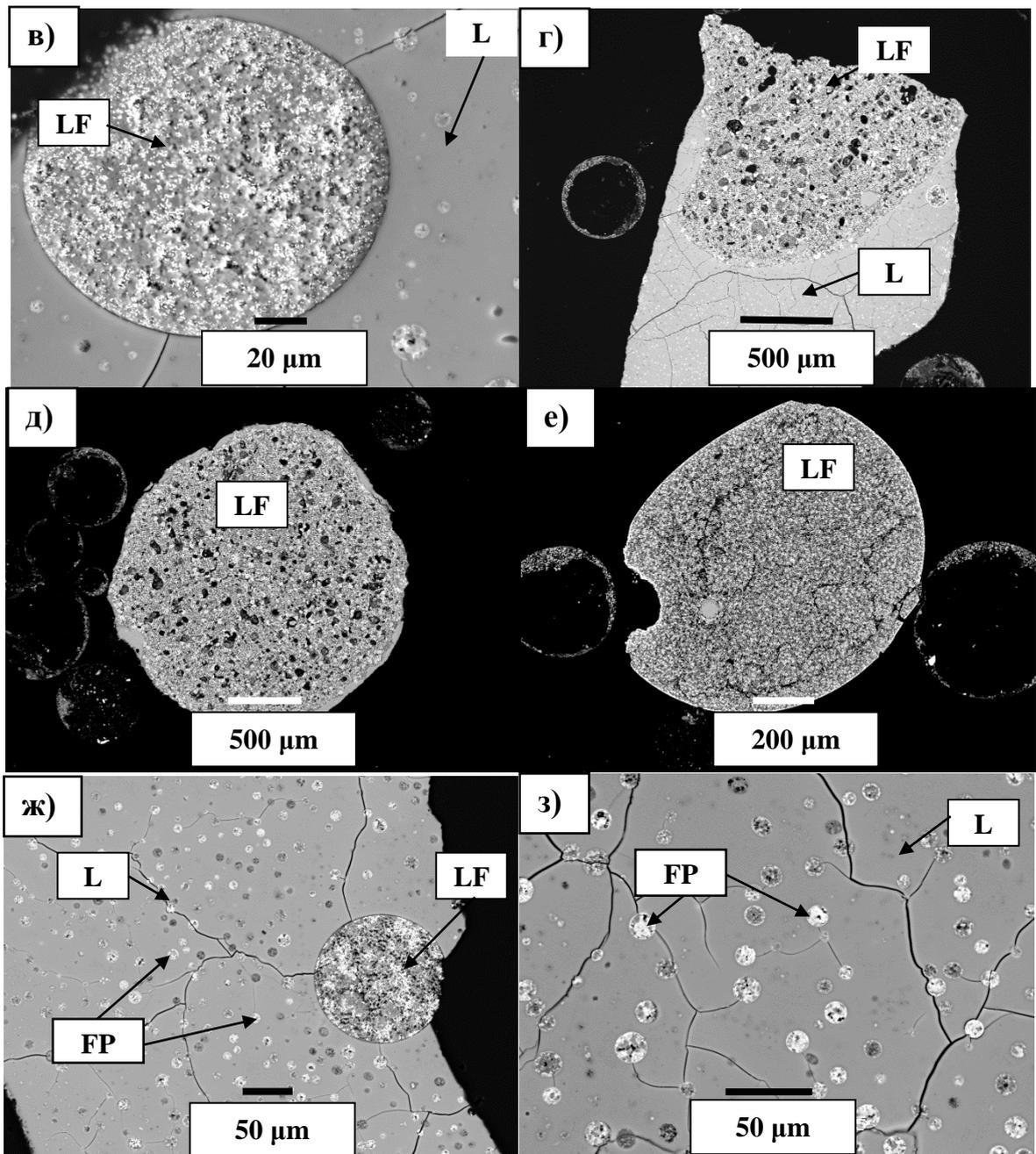


Рис. 13. Фазовые отношения и морфологические особенности продуктов опытов при 800°C, 1 кбар (на примере опыта 775): а) силикатно-солевая несмесимость: L – алюмосиликатное стекло; LF – солевая фаза; LF захватил L, что говорит о жидком состоянии системы до закалки эксперимента (обр. 775); б) захваченное алюмосиликатное стекло (L) щелочно-алюмофторидной фазой (LF) (обр. 775); в) солевой глобуль (LF) в алюмосиликатном стекле, LF накапливает REE (белого цвета в BSE) (обр. 775); г) удлинённый овальный глобуль LF с крупными порами черного цвета в BSE в алюмосиликатном стекле, в котором находятся мелкие закалочные фазы фторидов (обр. 775); д) круглый отдельный пористый солевой

глобуль LF с REE (обр. 775); е) солевой глобуль LF с захваченным алюмосиликатным стеклом внутри; ж) мелкие закалочные фазы внутри алюмосиликатного стекла и круглый LF с REE белого цвета в BSE; з) закалочные фазы в алюмосиликатном стекле L. Изображения в BSE.

Солевые глобули имеют округлую форму диаметром от 20 до 1000 мкм, имеют четкие, ровные границы с алюмосиликатным стеклом. Солевой расплав кристаллизуется, образовав полифазный агрегат кристаллов щелочных алюмофторидов, подобных криолиту, криолитиониту, симмонситу и литиевому фториду – грайситу. Анализ солевой фазы на микрозонде проводили по большим площадям с захватом закалочных фторидных фаз. Солевые глобули, помимо алюмофторидов Na и K и LiF, богаты REE, Y, Sc, образующими фториды или щелочные фториды при закалке солевого расплава. В солевых глобулях они представлены белыми кристаллами (в BSE), ярко выделяющимися на фоне алюмофторидов щелочей (Щекина и др., 2020). Фториды REE равномерно кристаллизуются в объеме солевых глобулей, но иногда они образуют каймы на границе солевого и алюмосиликатного расплавов (1-3 мкм). Каймы были настолько малы, что их было очень сложно проанализировать, не захватив материал алюмосиликатного стекла и солевого глобуля. В алюмосиликатном стекле фториды REE не встречаются. Иногда в крупных глобулях больше 450-500 мкм в диаметре наблюдаются выделения алюмосиликатного стекла, что говорит о жидком состоянии расплавов, находящихся в равновесном состоянии в условиях эксперимента, и возможности захвата капель алюмосиликатного расплава щелочно-алюмофторидным солевым расплавом.

В алюмосиликатных стеклах часто присутствует различное количество мелких пор, что показывает потерю воды расплавом при закалке образцов. В алюмосиликатных стеклах с исходным содержанием воды 2,06 мас. % количество пор составляет менее 1%. В солевых фазах присутствуют небольшие поры. В алюмосиликатном стекле при содержании воды 13,27 мас. % поры не превышают 1 мкм. Поры часто образуются вокруг выделений фторидов щелочей и REE. В

солевых глобулях в опытах с большим содержанием воды поры достигают размеров до 50 мкм, и их количество до 5%.

В алюмосиликатном расплаве не наблюдается каких-то закономерных изменений состава по главным порообразующим элементам при 800°C и 1 кбар, также как и в щелочно-алюмофторидном расплаве, но содержание фтора в солевом расплаве растет с увеличением содержания воды в системе.

#### **Опыты при 800°C и 2 кбар**

При увеличении давления до 2 кбар фазовые отношения остаются прежними, во всех опытах равновесными являются алюмосиликатный и солевой расплавы (рис. 14). Фазы редкоземельных элементов, также как при 1 кбар, образуют скопления в солевых глобулях или тонкие каймы на границе между фазами - глобулями и матрицей алюмосиликатного стекла (Щекина и др., 2020).

В глобулях солевых фаз наблюдается большее количество пор, чем при 1 кбар (рис. 14г). Имеет место прямая зависимость размера пор от содержания воды: чем больше воды, тем больше поры (оп. 784, 12,89 мас. % H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O). Таким образом, размер пор связан с давлением и содержанием воды в системе.

Полученные фазовые отношения в экспериментах при 800°C и 1 и 2 кбар подтвердили результаты работы Я.О. Алферьевой (Алферьева и др., 2011). При данных ТР-параметрах и различном содержании воды стабильно воспроизводится равновесие – алюмосиликатный расплав (L) и щелочно-алюмофторидный солевой расплав (LF) (Щекина и др., 2020).

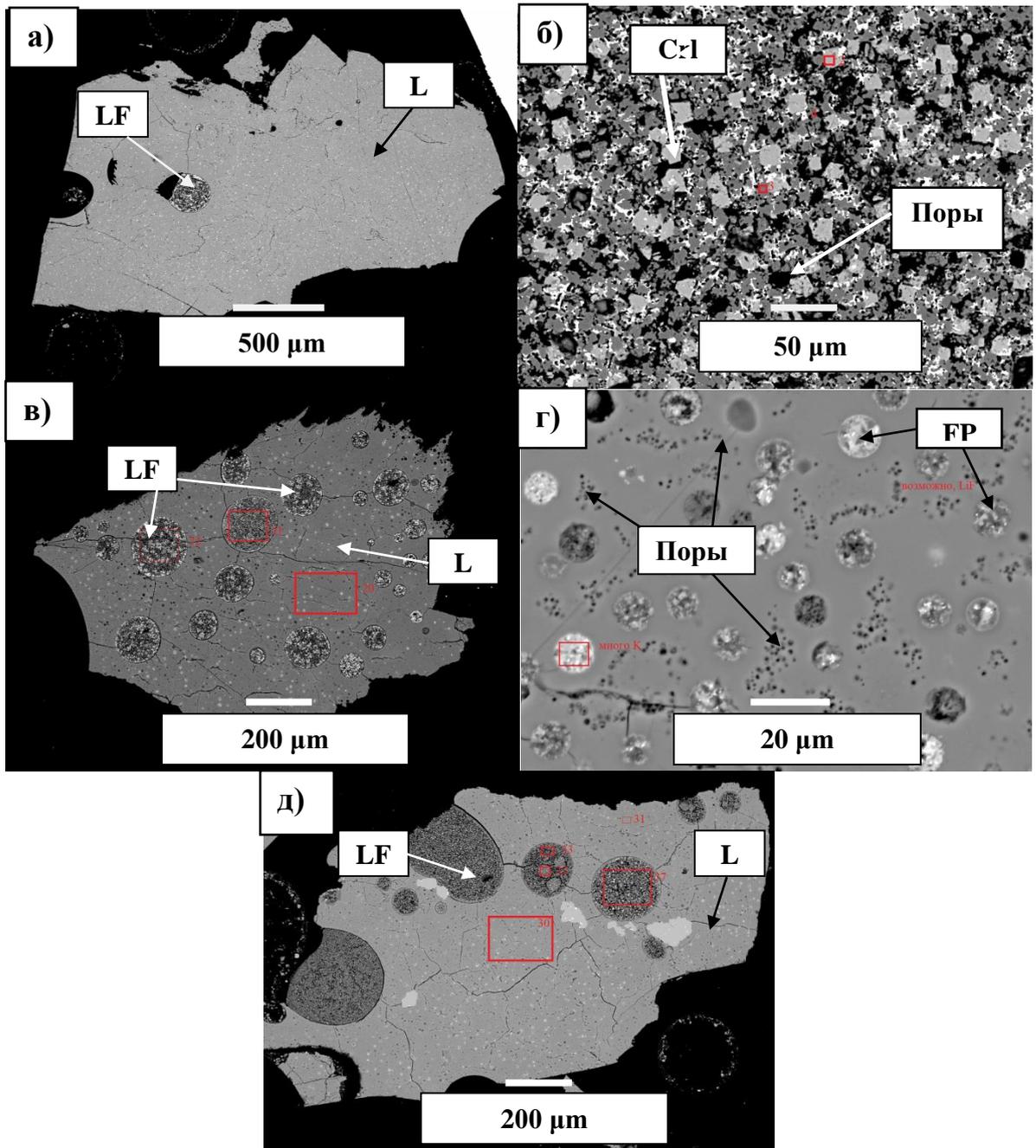


Рис. 14. Фазовые отношения, морфология фаз и пористость в изучаемой системе при 800°C и 2 кбар: а) солевой глобуль (LF) ~ 250 мкм в диаметре в алюмосиликатной матрице (L) с закалочными фазами (обр. 785); б) детальное изображение солевого глобуля (LF) рис. а, в нем начинают кристаллизоваться мелкие фазы криолита (CrI) в форме куба, внутри солевой фазы крупные поры (25-40 мкм) (обр. 785); в) крупные солевые глобули (LF) от 50 до 200 мкм в диаметре в силикатной матрице (L) (обр. 786); г) закалочные фазы в алюмосиликатном стекле и поры, образующие цепочки (обр. 787); д) разной

формы (круглые, овальные) глобулы LF в алюмосиликатном стекле с закалочными фазами (обр. 788).

Содержания по главным породообразующим элементам, Li, REE, Y и Sc в алюмосиликатной фазе и солевой фазе представлены в таблицах 7 и 8, также представлены коэффициенты разделения между солевой и алюмосиликатной фазами.

Таблица 7. Содержание главных породообразующих элементов, Li и REE в алюмосиликатных стеклах, отснятых по большой площади (L) и в щелочно-алюмофторидных солевых фазах, отснятых по площади (LF) и коэффициенты разделения между фазами ( $KD_i = C_i^{LF}/C_i^L$ ) при 800°C и 1 кбар

Компоненты	№ опыта; давление; содержание воды, мас. %											
	776; 1 кбар; 2,1			778; 1 кбар; 5,4			777; 1 кбар; 10,3			775; 1 кбар; 15,3		
	L(8)*	LF(4)	KD	L(7)	LF(4)	KD	L(4)	LF(4)	KD	L(8)	LF(4)	KD
Si	27,66	0,35	0,01	27,50	0,35	0,01	26,75	0,57	0,02	27,06	3,46	0,13
Al	7,30	8,87	1,22	7,62	9,05	1,19	7,35	7,73	1,05	7,49	3,94	0,53
Na	2,66	14,12	5,31	3,16	14,42	4,56	3,10	14,75	4,77	3,07	15,23	4,96
K	7,44	5,77	0,78	7,37	5,91	0,80	7,31	5,51	0,75	7,33	4,01	0,55
Li	0,83	8,55	10,30	0,85	11,23	13,24	0,98	9,04	9,23	0,50	5,03	9,97
F	15,32	45,49	2,97	19,62	48,89	2,49	17,47	48,27	2,76	17,57	60,05	3,42
REE	0,17	5,92	-	0,19	7,61	-	0,20	6,74	-	0,24	5,28	-
O	40,10	3,25	-	39,11	1,94	-	38,60	2,71	-	39,10	6,13	-
Сумма	101,47	92,3	-	105,42	99,39	-	101,74	95,32	-	102,36	103,12	-
Содержание REE, Y, Sc, ppm												
La	66	3703	56	71	4818	68	59	4319	73	35	3035	87
Ce	43	2090	48	52	2750	52	44	2463	56	20	1402	69
Pr	70	3305	47	76	4324	57	73	3845	53	42	2508	60
Nd	72	3346	46	79	4327	55	76	3816	50	48	2952	62
Sm	92	3879	42	100	5046	50	102	4451	44	62	3460	56
Eu	93	3867	41	104	4979	48	104	4459	43	59	3048	52
Gd	85	3610	42	95	4674	49	93	4119	44	58	3523	61
Tb	103	3946	38	115	5056	44	120	4529	38	68	3586	52
Dy	113	3968	35	125	5035	40	135	4524	34	80	3779	47
Ho	105	3617	34	118	4567	39	125	4097	33	67	3228	48
Er	139	4377	31	154	5616	36	164	4975	30	96	4086	43
Tm	137	4013	29	153	5147	34	165	4567	28	94	3760	40

Продолжение таблицы 7.

Yb	127	3519	28	144	4466	31	155	3867	25	97	3294	34
Lu	137	3719	27	157	4739	30	169	4148	25	93	3369	36
Y	117	4575	39	133	5931	45	125	5248	42	67	3991	60
Sc	212	3709	18	230	4644	20	258	3960	15	177	3752	21

Таблица 8. Содержание главных породообразующих элементов, Li и REE в алюмосиликатных стеклах, отснятых по большой площади (L) и в щелочно-алюмофторидных солевых фазах, отснятых по площади (LF) и коэффициенты разделения между фазами ( $KD_i=C_i^{LF}/C_i^L$ ) при 800°C и 2 кбар

Компоненты	№ опыта; давление; содержание воды, мас. %											
	785; 2 кбар; 2,5			786; 2 кбар; 5,2			787; 2 кбар; 12,5			784; 2 кбар; 14,8		
	L(7)	LF(4)	KD	L(4)	LF(4)	KD	L(8)	LF(4)	KD	L(7)	LF(4)	KD
Si	27,68	0,59	0,02	28,22	0,62	0,02	26,53	1,04	0,04	26,96	0,92	0,03
Al	7,27	9,50	1,31	7,20	9,74	1,35	7,57	8,07	1,07	7,25	9,86	1,36
Na	2,65	14,41	5,44	2,51	14,46	5,77	3,25	13,48	4,15	2,94	14,70	5,01
K	7,17	6,25	0,87	7,04	6,74	0,96	7,00	5,26	0,75	7,00	5,55	0,79
Li	0,44	2,22	5,07	1,11	4,66	4,20	2,17	5,35	2,47	0,57	4,44	7,86
F	14,91	44,11	2,96	13,37	45,30	3,39	18,48	46,00	2,49	16,90	46,84	2,77
REE	0,74	1,54	-	2,58	4,26	-	0,50	5,56	-	0,33	7,08	-
O	40,67	3,36	-	41,60	3,02	-	37,49	3,19	-	38,96	2,87	-
Сумма	101,5	81,96	-	100,87	81,96	-	102,99	82,95	-	102,21	92,25	-
Содержание REE, Y, Sc, ppm												
La	21	1073	52	128	2693	21,10	189	3697	19,52	105	3936	37
Ce	14	457	34	82	1557	18,88	126	2178	17,29	65	1801	28
Pr	27	906	34	121	2331	19,24	211	3217	15,22	124	3406	27
Nd	29	981	34	128	2434	18,96	232	3303	14,22	145	3775	26
Sm	41	1083	27	158	2884	18,20	306	3869	12,64	188	4493	24
Eu	39	909	23	154	2738	17,80	304	3702	12,20	172	4011	23
Gd	39	951	24	142	2599	18,32	273	3575	13,07	188	4830	26
Tb	42	847	20	164	2812	17,13	337	3776	11,22	220	5063	23
Dy	48	972	20	170	2714	16,01	346	3605	10,41	227	4994	22
Ho	47	767	16	162	2621	16,20	346	3425	9,90	216	4887	23

Продолжение таблицы 8.

Er	60	1184	20	202	3124	15,50	431	4080	9,46	277	6041	22
Tm	60	1003	17	195	2898	14,88	428	3773	8,81	266	5445	20
Yb	59	934	16	178	2513	14,15	390	3201	8,21	263	4491	17
Lu	61	887	14	191	2696	14,11	425	3402	8,00	250	4904	20
Y	43	1396	33	186	3273	17,60	312	4621	14,82	199	5618	28
Sc	112	1063	9	217	2687	12,40	312	2223	7,13	407	3105	8

Примечания к таблицам 7 и 8. L – алюмосиликатное стекло, снятое по большой площади с захватом зкалочных фаз; LF - солевая фаза, снятая по большой площади; KD – коэффициент разделения. В скобках указано число определений. Данные по главным породообразующим элементам получены с помощью микрозонда МГУ. Определения Li, REE, Y и Sc получены с помощью метода лазерной абляции.

В данной серии экспериментов при обоих давлениях (1 и 2 кбар) и повышении содержания воды (от 2 до 15 мас. %) в системе существует три фазы: алюмосиликатный и солевой расплавы и свободный водный флюид. При дальнейшем увеличении содержания воды должен происходить переход к равновесиям: водный флюид – алюмосиликатный расплав и водный флюид – фторидный расплав и появлению области водной флюидной фазы, равновесной с обоими расплавами. Для изучения этой фазы требуются дальнейшие исследования. Флюид не закаливается или дает похожие на фторидный расплав продукты закалки, которые трудно отделить от других фаз, изменение фазовых отношений искали по косвенным признакам. Например, было обнаружено, что при увеличении содержания воды в системе от 2 до 15 мас. % при обоих давлениях количество солевой фазы уменьшалось, что говорит о частичном растворении её в алюмосиликатной фазе. Это может объяснять тенденцию возрастания содержания фтора в алюмосиликатном расплаве при повышении содержания в системе воды, как это и ожидалось, исходя из предшествующих работ (Алферьева и др., 2018; Holtz et al., 1993). Согласно нашим оценкам содержания воды, растворимость воды в алюмосиликатном расплаве в присутствии алюмофторидного расплава достигала 7-8 мас. %. По расчетным данным, растворимость в солевом расплаве может быть в два раза больше (Алферьева и др., 2018). Поэтому солевые фазы в данных экспериментах насыщены порами. Определить содержание воды в солевом расплаве невозможно, так как в нем после закалки нет водосодержащих фаз. Возможно, увеличение взаимной растворимости фаз и сближение их составов может произойти при более высоких давлениях, чем 2 кбар (Котельников и др., 2018). Можно предположить, что при повышении давления происходит изменение структуры расплава, связанное с заменой кислорода фтором, кремния алюминием и другие, на которые отзываются редкоземельные элементы, выступающие геохимическими индикаторами изменений в алюмосиликатном расплаве (Щекина и др., 2020).

### 3.1.4. Опыты при 800°C и 1 кбар с быстрой закалкой

Напомним, что в данную серию не входили редкоземельные элементы. Суть опыта была понять, влияет ли быстрая закалка (~150 град/сек) на фазовые отношения и характер выделения фаз в образцах. Ранее проводились подобные эксперименты (но при содержаниях воды не более 7 мас. %) и было доказано, что при мгновенной закалке не образуются мелкие глобулы, и мы видим только крупные солевые глобулы и однородное алюмосиликатное стекло.

Макроскопически видно, что стекло в продуктах опытов 798-799, прозрачное, со стекляннным блеском, с неровными изломами. Содержит белые округлые выделения (солевые глобулы) разных размеров.

Продуктами опыта являлись все те же алюмосиликатное стекло и солевые алюмофторидные глобулы размером от 20 до 500 мкм, но мелкие закалочные фазы отсутствовали (рис. 15).

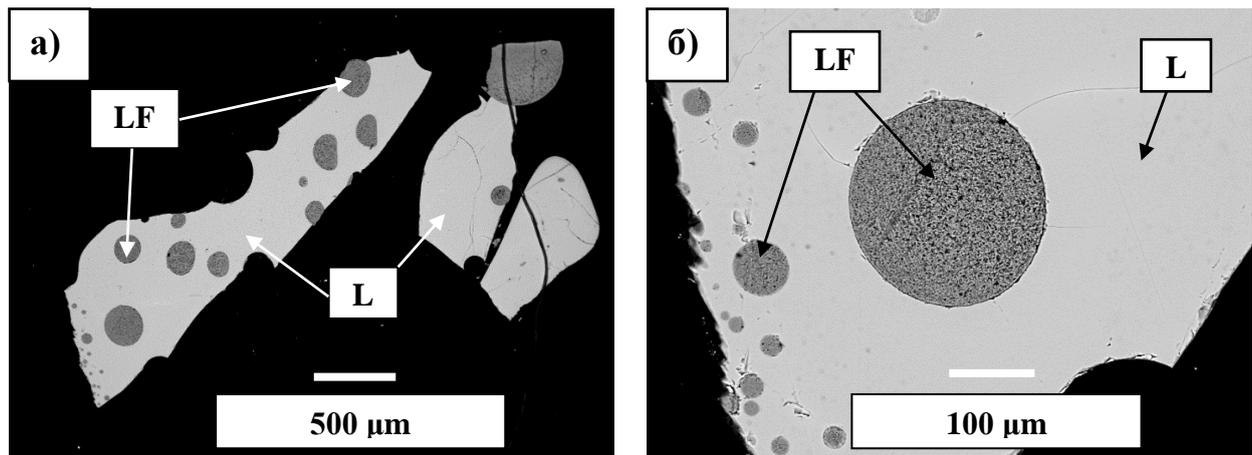


Рис. 15. а) Общий вид фрагментов образца (оп. 798, 20 мас. % H<sub>2</sub>O), округлые глобулы (LF) внутри чистой алюмосиликатной матрицы (L) без закалочных фаз; б) детальный участок чистого алюмосиликатного стекла (L) оп. 798 с крупными (до 150 мкм) солевыми глобулами (LF).

В круглых солевых глобулах размером от 150 до 250 мкм много мелких пор.

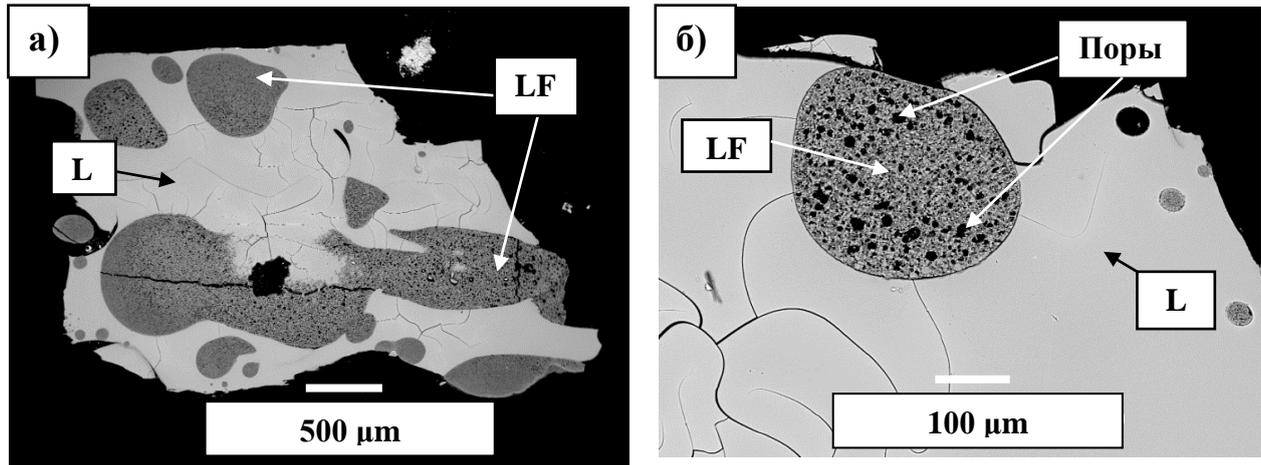


Рис. 16. а) вытянутые глобулы (LF) в алюмосиликатном стекле (L) без мелких закалочных фаз (опыт 799, 40 мас. %  $H_2O$ ); б) поры до 20 мкм в длину в крупном солевом глобуле LF (более 150 мкм).

На рис. 16а видна «флюидальность» глобулей. Скорее всего, это связано с большим (40 мас. %) количеством введенной воды в систему и деформацией ампулы при проведении опыта. Очень много пор, достигающих 20 мкм в диаметре (рис. 16б). Трещины в стекле, скорее всего, связаны с давлением при полировке образца. Белые вкрапления (в BSE) в солевых глобулях – это кусочки платины (атомная масса Pt – 195,08).

Таким образом, можно заключить, что быстрая закалка влияет на характер разделения солевой и алюмосиликатной фаз, но не изменяет равновесных фазовых отношений. Закалочные фазы не появляются в алюмосиликатном расплаве, чем в экспериментах с обычной закалкой (150-200 град/мин.). При добавлении большого количества воды (>30 мас. %) глобулы больше изменяют свою форму с округлой на удлиненную и вытянутую. Количество воды влияет на форму и размер пор, преимущественно, в алюмофторидном расплаве, чем в алюмосиликатном.

### 3.1.5. Опыты при 700°C, 1 и 2 кбар

Задачей данного исследования являлось изучить фазовые отношения и порядок кристаллизации фаз из алюмосиликатного и щелочно-алюмофторидного солевого расплавов при температуре 700°C и давлении 1 и 2 кбар. В опыты было добавлено разное количество дистиллированной воды: оп. 820 – 9,2 мас. %; оп. 821 – 27 мас. %; оп. 822 – 41 мас. %; оп. 823 – 3 мас. %; оп. 824 – 7,5 мас. %; оп.

825 – 29,9 мас. %; оп. 826 – 49 мас. %. В данную серию вводились все REE (от La до Lu), Sc и Y.

### Опыты при 700°C, 1 кбар

В серии экспериментов при температуре 700°C, давлении 1 кбар и содержаниях воды от 3 до 50 мас. % в системе продукты эксперимента представляли закаленное алюмосиликатное стекло (L), в матрице которого находились крупные округлые глобулы, сложенные в основном агрегатом мелких закалочных фаз фторидов, закристаллизовавшихся из солевого алюмофторидного расплава (LF) (Щекина и др., 2022). Эти фазы представлены алюмофторидами щелочей (криолитом, криолитионитом, симмонситом), фторидами лития (грайситом) и редких земель. Наблюдаются различия в отношении внутреннего строения глобул алюмофторидного расплава. По форме и внутреннему строению глобулы можно разделить на три типа (Rusak et al., 2024).

Глобулы первого типа (LF<sub>1</sub>) наиболее близки по морфологии к солевым фазам, наблюдавшимся при 800°C (Щекина и др., 2020). Они представлены выделениями овальной (180x80 мкм) или округлой формы (50-100 мкм в диаметре) с равномерно распределенными мелкими закалочными фазами фторидов (рис. 17) (Русак и др., 2019). Кристаллы алюмофторидов Li, Na, K и фторидов REE, Y и Sc имеют размер от 2 до 10 мкм.

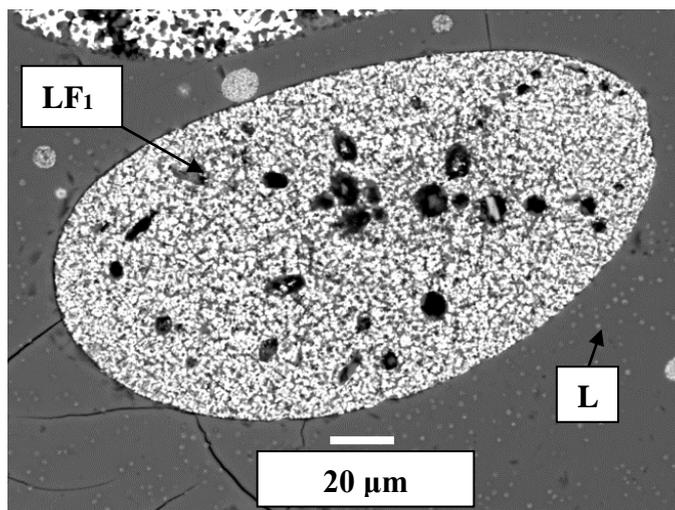


Рис. 17. Овальный пористый солевой глобуль первого типа (LF<sub>1</sub>). Опыт 820 (9,2 мас. % H<sub>2</sub>O). Изображение в BSE.

В глобулах второго типа  $LF_2$  (рис. 18) фториды распределены неравномерно, представляя скопления или области мелких кристаллов закалочных фторидов Al, Na, K, Li, которые в BSE имеют разные оттенки серого цвета в зависимости от преобладания того или другого щелочного элемента, а также участки кристаллических фаз фторидов REE, Y, Sc. Фторид Li (LiF) имеет черный цвет (в BSE), алюмофториды, наиболее богатые натрием – темно-серый, обогащенные калием – светло-серый цвет. Фториды редкоземельных элементов имеют белый цвет (Rusak et al., 2024).

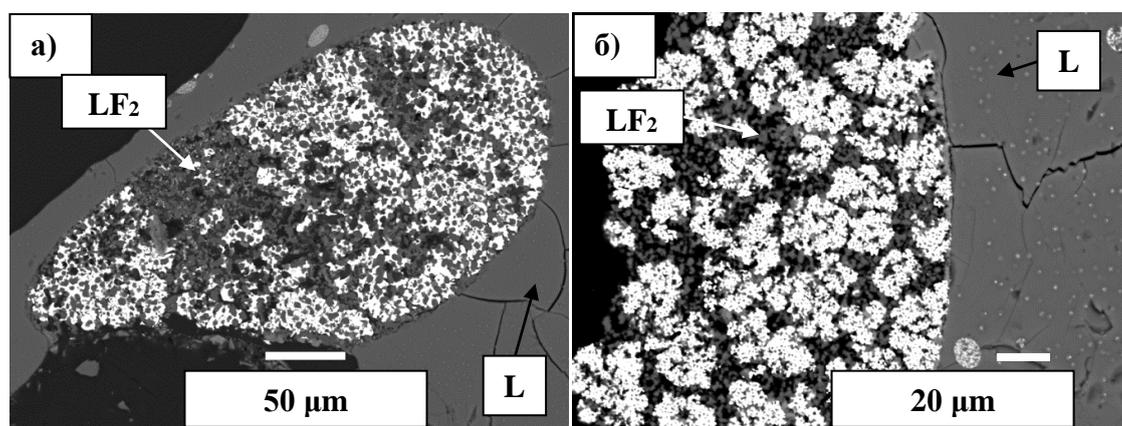


Рис. 18. Солевой глобуль второго типа ( $LF_2$ ). Опыт 820. Изображение в BSE.

Большинство глобулей второго типа имеют овальную форму и размеры до 600-800 мкм в длину и 200-300 мкм в ширину (рис. 18а). Некоторые глобули имеют круглую форму и диаметр от 50 до 100-200 мкм (рис. 18б). Их валовой состав определялся путем усреднения анализов нескольких площадок в пределах крупных солевых глобулей.

Для обоих типов глобулей характерна пористость, особенно явно проявленная в их центральных частях. Поры имеют размер до 10 мкм и часто распределены согласно с границами глобулей (рис. 19) (Rusak et al., 2024).

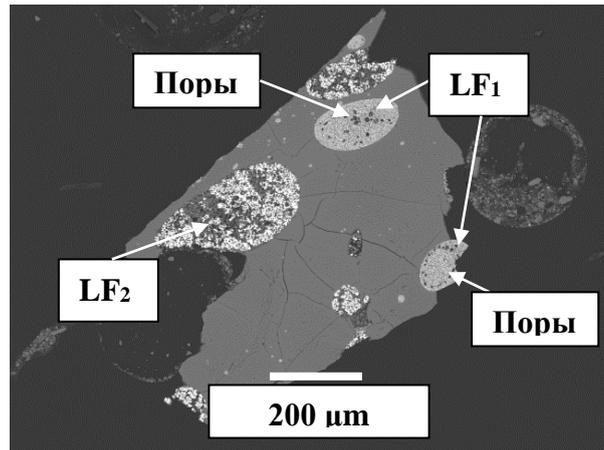


Рис. 19. Поры внутри солевых глобулей, расположенные по центру и в краевых частях, или прямо по границе. Опыт 820. Изображение в BSE.

Главный интерес представляют глобули третьего типа (рис. 20а). Их особенностью является присутствие округлых кристаллов, иногда с элементами граней (рис. 20б), щелочных алюмофторидов до 100 мкм в центральной части глобулей (рис. 20а), по составу близких к криолиту.

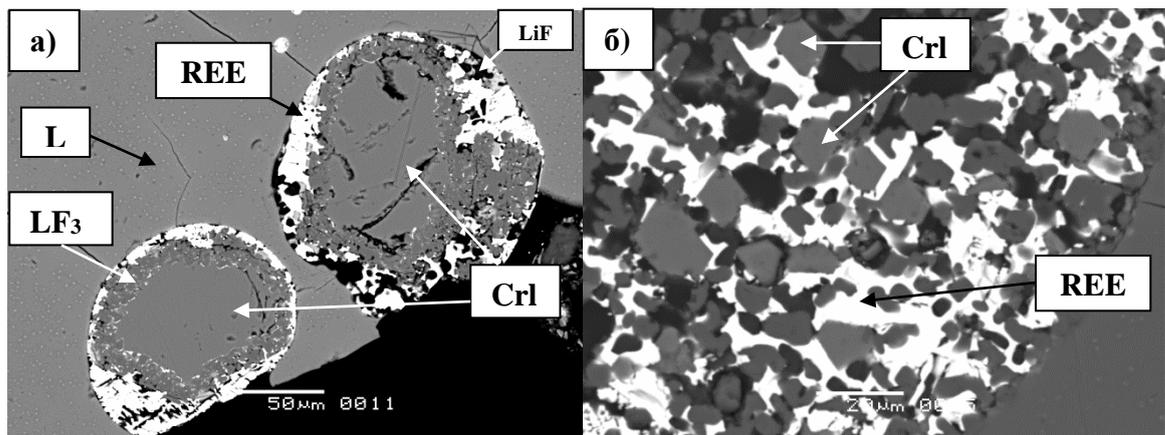


Рис. 20. Особенности образования солевых глобулей третьего типа (LF<sub>3</sub>) в опыте 820: а) глобули третьего типа (LF<sub>3</sub>), в которых кристаллизуется крупный кристалл криолита (CrI) и сохраняется остаточный расплав, в алюмосиликатной матрице, накапливающий REE; б) кристаллы криолита с элементами граней в солевом глобуле третьего типа. Изображение в BSE.

Предположительно эта фаза, судя по дефициту суммы щелочей (~0,3 ф.е.) в ее формуле, помимо натрия содержит литий в виде молекулы симмонсита (Na<sub>2</sub>LiAlF<sub>6</sub>) (Русак и др., 2019; Щекина и др., 2021). Щелочные алюмофториды имеют состав, в целом, близкий к криолиту ((Na,K)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) и не содержат

включений фаз REE. Солевой расплав, после закалки представленный агрегатом мелких фторидных фаз, окружает кристалл щелочного алюмофторида по четкой границе, отороченной мельчайшими кристаллами редкоземельных фторидов белого цвета (рис. 20а). Состав солевого расплава и состав кристаллов щелочных алюмофторидов близки к составу криолитоподобной фазы, в которой содержание  $\text{Na} \gg \text{K}$ . Большие агрегаты кристаллов фторидов редких земель оттесняются к краю глобулей к границе с алюмосиликатным расплавом (Русак и др., 2019). Таким образом, можно предполагать, что из солевого расплава глобулей в условиях эксперимента начался рост монокристаллов фторидов щелочей со стехиометрией типа криолита или симмонсита. Одновременно образовывался остаточный расплав, обогащенный Li, Sc, Y и REE, который при быстрой закалке образовал фториды лития, скандия, иттрия и редкоземельных элементов, размер которых изменяется от первых мкм до  $\sim 40$  мкм. Полуколичественно удалось оценить их суммарный состав и оказалось, что содержание всех редкоземельных элементов и иттрия в виде закалочных фторидов практически полностью соответствует их исходному содержанию в системе. Исключением является скандий, содержание которого было меньше (Русак и др., 2019; Rusak et al., 2024). Ранее было показано, что Sc может входить как в состав солевого расплава, так и в криолит (Щекина, Граменицкий, 2008).

Алюмосиликатное стекло, в которое помещены крупные глобулы щелочно-алюмофторидного состава, содержит малое количество закалочных фаз  $< 5$  мкм, все они в основном более светло-серого цвета, что говорит о калиевом составе.

В алюмосиликатных стеклах образцов практически нет пор, в отличие от солевых глобулей. В крупных глобулях поры достигают 10 мкм, а их общий объем достигает 10%. В опыте 821, в котором содержание воды в системе составляет 27 мас. %, проявляется закономерность – чем больше добавлено воды, тем больше размер глобулей (рис. 21а,б). По морфологии их можно отнести к глобулям 1 и 2 типа. Размеры глобулей увеличиваются и достигают 600-700 мкм в диаметре (рис. 21а), а иногда приобретают каплевидную форму (рис. 21б). На рис. 20б для сравнения представлен край крупного солевого глобуля и каплевидного

глобуля, чтобы представить, как увеличились глобулы при понижении температуры и количестве добавленной воды.

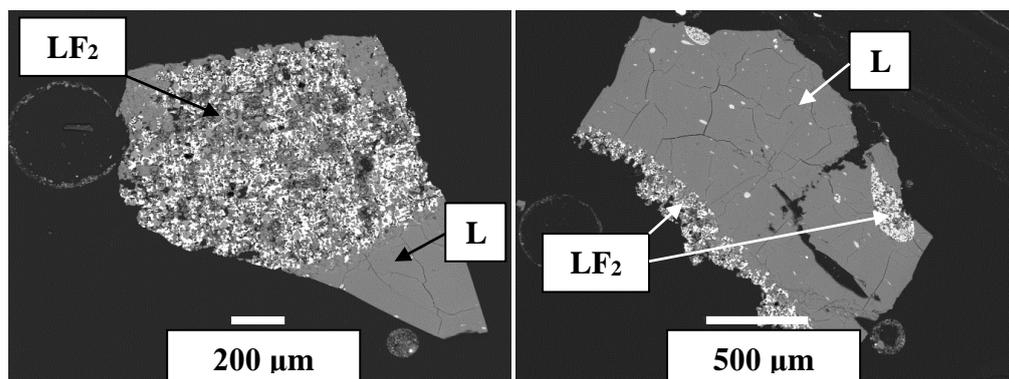


Рис. 21. Крупные солевые глобулы в опыте 821: а) солевой глобуль больше 600 мкм в длину и больше 400 мкм в ширину в алюмосиликатном стекле; б) каплевидный солевой глобуль. Изображение в BSE.

В опыте 822 ( $C_{H_2O} = 41$  мас. %) образуются алюмосиликатное стекло и кристалл щелочного алюмофторида (рис. 22) с формулой близкой криолиту  $Na_3AlF_6$ . Солевые глобулы не удалось обнаружить, вероятнее всего, вследствие их мельчайшего размера ( $< 1$  мкм).

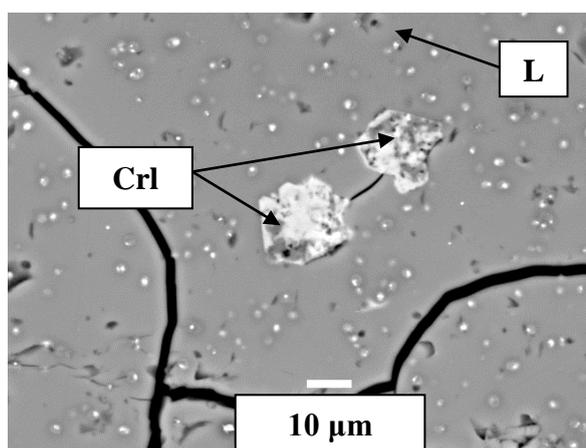


Рис. 22. Кристалл криолита (CrI) в алюмосиликатной матрице (L). Опыт 822. Изображение в BSE.

### Опыты при 700°C и 2 кбар

При увеличении давления до 2 кбар при 700°C в опытах, как и при 1 кбар, сохраняется алюмосиликатное стекло в виде матрицы (L) и солевые фазы в виде

глобулей (LF). Глобули встречаются всех трех типов не зависимо от повышения давления и содержания воды (Rusak et al., 2024).

По изображениям в BSE видно, что в эксперименте при 3 мас. %  $H_2O$  (опыт 823) в солевых глобулях образовались изометричные кристаллы щелочных алюмофторидов (до 20 мкм) и участки фторидов REE, Sc и Y (от 10 до 20 мкм) (рис. 23).

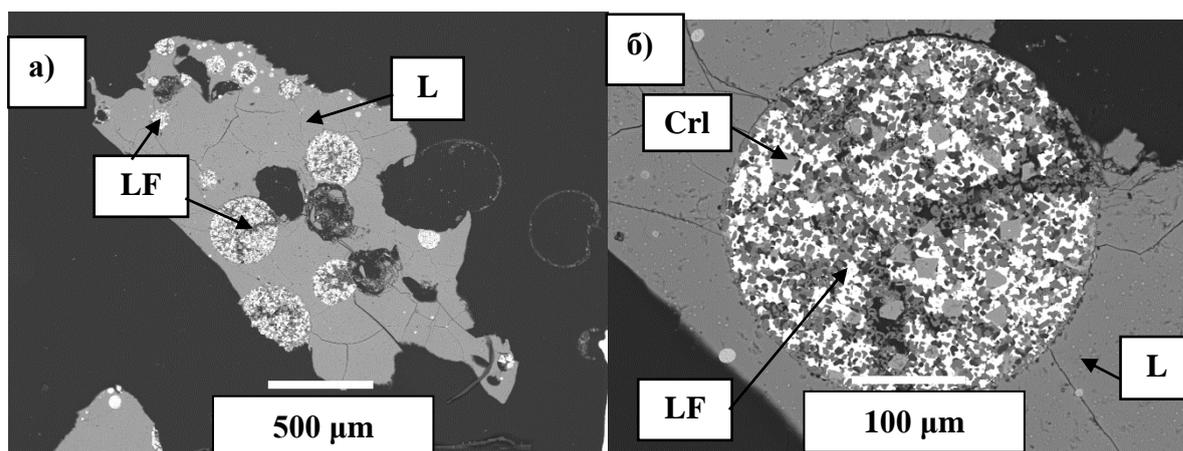


Рис. 23. Фазовые отношения при  $700^{\circ}C$  и 2 кбар (опыт 823): а) общий вид образца с круглыми глобулями (LF) щелочно-алюмофторидного состава в алюмосиликатном стекле (L); б) изометричные, ромбовидные кристаллы криолита (CrI), образующиеся совместно с закалочными фторидами REE в солевой глобуле (LF).

В опыте 824 при 7,5 мас. % воды образовались гантелеподобные солевые глобули, размер которых достигал 400 мкм в длину и 200 мкм в ширину (рис. 24а,б). В алюмосиликатном стекле обнаружены многочисленные мелкие поры до 10-15 мкм (рис. 24а,б).

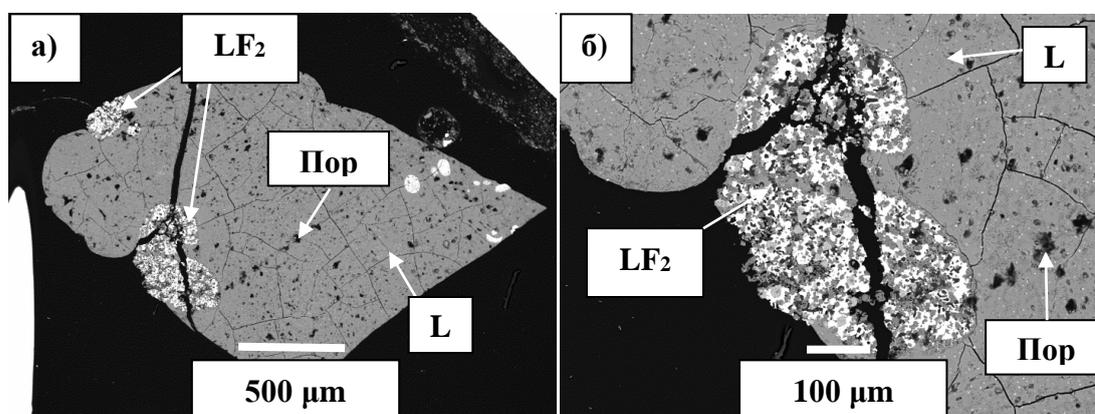


Рис. 24. Общий вид образца 824 (7,5 мас. % воды): а) гантелевидные глобулы второго типа ( $LF_2$ ) в пористом алюмосиликатном стекле; б) гантелевидный глобуль ( $LF$ ) в пористом стекле (поры достигают 15-20 мкм). Изображения в BSE.

В опыте 826 с содержанием воды 49 мас. % глобулы по форме приобрели извилистые очертания, стали крупнее (рис. 25, 26в,д). Удалось извлечь целиком весь образец, и изучить фазовые отношения внутри всей изучаемой поверхности.

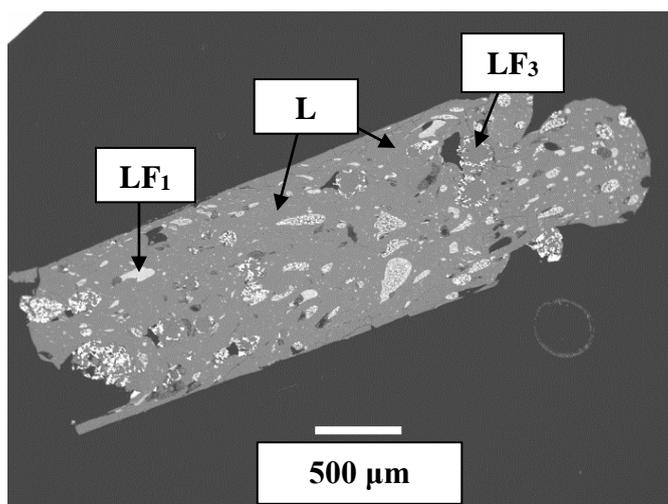


Рис. 25. Изображение в BSE, извлеченного из платиновой ампулы образца 826 (49 мас. %  $H_2O$ ). Разные виды солевых глобулей ( $LF$ ) внутри алюмосиликатного стекла ( $L$ ).

Внутри солевых глобулей ( $LF$ ) четко видны дендритные кристаллы грайсита ( $LiF$ ) (рис. 26а). В алюмосиликатном расплаве ( $L$ ) наблюдается флюидальность (рис.25б). Помимо глобулей первого  $LF_1$  (однородные, состоящие из светло-серых кристаллов более калиевого криолита (рис. 26д)) и второго  $LF_2$  (с областями темно-серых кристаллов более натриевого криолита (рис. 26г левый глобуль)) типов, в опыте 826 встречены глобулы третьего типа  $LF_3$  (рис. 26в), в которых крупные шестигранные кристаллы криолитоподобной фазы занимают практически весь объем солевого глобуля, оттесняя остаточный расплав  $LF_{res}$ , насыщенный фторидами REE, Sc, Y к контакту с алюмосиликатным расплавом. На рис. 26г у алюмосиликатного стекла ( $L$ ) наблюдается флюидальность из мелких фторидных фаз (Русак и др., 2019), а также видна тесная пространственная

связь крупных кристаллов криолита и фторидов REE и Li. На рис. 26е наблюдаются зародыши кристаллов из алюмосиликатного расплава (L).

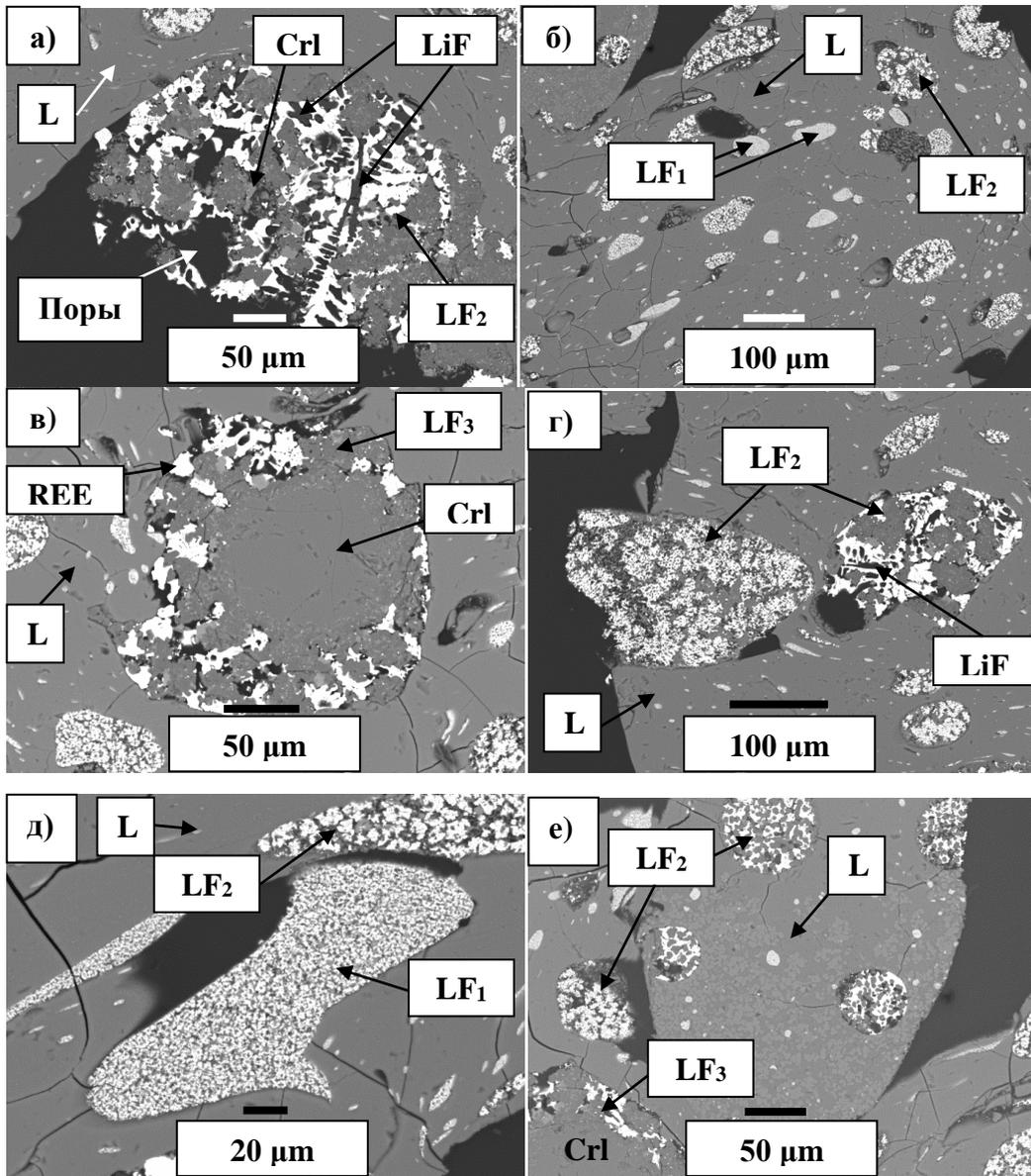


Рис. 26. Разнообразие солевых глобулей в опыте 826: а) дендритные кристаллы грайсита (LiF) черного цвета в BSE в солевой глобуле (LF), образующиеся на контакте с фторидами Ln, Sc и Y; б) направленные глобули разных типов (1 и 2-го) в силикатном стекле в зависимости от потока расплава в ампуле при 700°C, 2 кбар и ~50 мас. % воды; в) третий тип глобуля (LF<sub>3</sub>), в котором отчетливо видны кристалл криолита (CrI), остаточный расплав (LF<sub>3</sub>) и закалочные кристаллы фторидов REE, Sc и Y; г) глобули второго типа, справа в глобуле (LF) хорошо видны кристаллы грайсита (LiF); у алюмосиликатного

стекла наблюдается флюидальность из мелких фторидных фаз; д) флюидальность солевого глобуля первого типа; е) круглые глобули 2-го типа ( $LF_2$ ), накапливающие REE; слева наблюдается глобуль третьего типа ( $LF_3$ ) в силикатном стекле (L).

В стеклах и глобулях наблюдались крупные поры, которые в основном располагались рядом с глобулями, образуя полости разной формы. Можно предположить, что эти поры в основном образуются в результате выделения воды из солевого расплава в процессе закалки и кристаллизации закалочных фаз. В то же время при закалке силикатного расплава растворенная вода остается в закалочном стекле. И при содержании воды больше 10 мас. % образуется свободная флюидная водная фаза.

Увеличение давления и содержания воды не повлияли на изменение фазовых отношений в системе, мы также наблюдали, алюмосиликатное стекло (L), солевые глобули трех типов и свободный водный флюид. Главным наблюдением является увеличение размера глобулей, их флюидальная направленность, изменение их форм и наличие крупный пор, которые формируются при закалке образца.

Состав фаз в отношении порообразующих компонентов и REE, Sc и Y в опытах, проведенных при температуре  $700^\circ\text{C}$  и давлении 1 и 2 кбар, представлен в таблице 9. Алюмосиликатное стекло (L) анализировалось на электронном микроскопе Jeol JSM-IT500 (с приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа Oxford X-Max<sup>N</sup>) в результате сканирования по большим площадям (до  $0,02 \text{ мм}^2$ ), во избежание миграции щелочных элементов. Стекло часто содержит мелкие закалочные фазы (размером не больше 10 мкм), имеющие неоднородный по щелочным элементам, Al и F состав. Солевые глобули также сканировали по большим площадям. Отдельно снимались участки монокристаллов криолита (Crl) и отдельно остаточный солевой расплав (LF). Коэффициент разделения рассчитывали в виде отношения концентрации элемента (i) в солевой фазе (LF) к концентрации элемента (i) в алюмосиликатной фазе (L) ( $KD_i = C_i^{LF} / C_i^L$ ). Данные представлены в таблице 9а,б.

Таблица 9а. Средние составы закаленных алюмосиликатных (L) и алюмофторидных (LF) расплавов и коэффициенты разделения элементов  $KD_i = C_i^{LF} / C_i^L$  между ними при температуре 700°C, давлении 1 кбар и различных содержаниях воды в модельной гранитной системе

Компо- ненты	№ опыта; давление; содержание воды, мас. %						
	820; 1 кбар; 9,18		821; 1 кбар; 26,93			822 <sup>****</sup> ; 1 кбар; 40,99	
	L (3) <sup>*</sup>	LF (5)	KD	L (4)	LF (2)	KD	L (2)
Si	28,32	0,23	0,01	27,85	1,8	0,06	27,78
Al	7,87	6,74	0,86	7,88	3,86	0,49	7,80
Na	2,46	11,24	4,57	2,67	11,83	4,44	2,64
K	7,59	4,52	0,59	7,51	5,34	0,71	7,40
Li <sup>**</sup>	0,42	1,38	3,29	0,02	0,28	14,00	0,21
F	9,45	39,87	4,22	10,18	40,40	3,97	8,95
O	44,46	2,32	0,05	43,35	3,02	0,07	42,93
REE <sup>***</sup>	1,29	8,61	0,01	0,03	1,62	0,10	0,11
Сумма	101,87	74,89		99,47	68,14		97,80
Содержание REE, Y, Sc, ppm							
La	734	5204	7,09	12	976	81,33	26
Ce	877	6414	7,31	14	1185	84,64	35
Pr	797	5588	7,01	13	1043	80,23	34
Nd	750	5111	6,81	13	999	76,85	34
Pm	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
Sm	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Eu	899	6181	6,88	16	1165	72,81	47
Gd	883	5976	6,77	16	1140	71,25	45
Tb	923	6234	6,75	17	1186	69,76	55
Dy	914	6154	6,73	17	1179	69,35	61
Ho	980	6379	6,51	19	1210	63,68	67
Er	918	6152	6,70	19	1156	60,84	71
Tm	953	6147	6,45	20	1151	57,55	86
Yb	938	6032	6,43	21	1136	54,10	95
Lu	867	5418	6,25	20	1033	51,65	93
Y	836	5870	7,02	15	1114	74,27	51
Sc	652	3235	4,96	32	533	16,66	306

Таблица 96. Средние составы закаленных алюмосиликатных (L) и алюмофторидных (LF) расплавов и коэффициенты разделения элементов  $KD_i = C_i^{LF} / C_i^L$  между ними при температуре 700°C, давлении 2 кбар и различных содержаниях воды в модельной гранитной системе

Компоненты	№ опыта; давление; содержание воды, мас. %											
	823; 2 кбар; 3			824; 2 кбар; 7,46			825 <sup>*****</sup> ; 2 кбар; 29,85			826; 2 кбар; 48,96		
	L (4)*	LF (4)	KD	L (3)	LF (2)	KD	L (2)	L (3)	LF (4)	KD		
Si	27,76	0,38	0,01	26,83	0,63	0,02	26,58	29,23	0,31	0,01		
Al	7,77	5,55	0,71	7,72	6,06	0,78	7,52	7,91	6,99	0,88		
Na	2,63	12,22	4,65	2,85	11,88	4,17	2,88	2,21	11,78	5,34		
K	7,32	4,19	0,57	6,95	3,97	0,57	6,75	7,79	4,35	0,56		
Li <sup>**</sup>	0,37	1,48	4,00	0,29	1,81	6,24	1,22	0,57	1,67	2,93		
F	10,61	42,92	4,05	12,47	44,52	3,57	12,93	7,33	42,22	5,76		
O	43,45	2,45	0,06	40,13	2,40	0,06	38,67	45,83	2,05	0,04		
REE <sup>***</sup>	1,07	8,84	0,01	0,30	9,40	0,06	0,72	2,69	9,96	0,01		
Сумма	100,97	78,02		97,55	80,64		97,25	103,55	79,32			
Содержание REE, Y, Sc, ppm												
La	583	5416	9,29	84	5708	67,93	131 <sup>****</sup>	1572	5808	3,69		
Ce	708	6502	9,18	118	6854	58,08	184	1855	7254	3,91		
Pr	634	5749	9,07	109	6096	55,93	198	1674	6329	3,78		
Nd	608	5255	8,64	108	5565	51,53	211	1545	5758	3,73		
Pm	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.		
Sm	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.		
Eu	735	6373	8,67	150	6748	44,99	304	1897	7093	3,74		
Gd	731	6157	8,42	142	6541	46,06	324	1835	6827	3,72		
Tb	754	6458	8,56	171	6826	39,92	405	1942	7206	3,71		
Dy	753	6331	8,41	184	6727	36,56	463	1885	7294	3,87		
Ho	799	6545	8,19	203	6917	34,07	501	1993	7387	3,71		

Продолжение таблицы 9б.

Er	776	6368	8,21	215	6653	30,94	555	1910	7142	3,74
Tm	796	6285	7,90	245	6580	26,86	623	1902	7114	3,74
Yb	776	6152	7,93	272	6499	23,89	711	1935	6893	3,56
Lu	729	5580	7,65	267	5949	22,28	700	1730	6205	3,59
Y	671	6010	8,96	150	6439	42,93	372	1826	6781	3,71

Примечания. L – алюмосиликатное стекло, снятое по большой площади с захватом зкалочных фаз; LF - солевая фаза, снятая по большой площади; KD – коэффициент разделения; н.д. – нет данных; н.о. – не определялось. Оксид Sm в данную серию опытов не добавляли. \* В скобках приведено количество анализов; \*\* Li определяли методом ICP – MS; \*\*\* приведена сумма REE, Y, Sc, определенная методом ICP – MS; \*\*\*\* Li, REE, Sc, Y определены методом LA – ICP – MS; \*\*\*\*\* в опытах 822 и 825 состав LF выделить в чистом виде и проанализировать не удалось.

Содержания главных элементов в алюмосиликатном стекле варьируют в следующих пределах (мас. %): кремния 27-29, алюминия ~ 7-8, натрия ~ 2-3, калия ~ 7-8, лития – 0,02-1,25, фтора ~ 7-13, кислорода ~ 39-46. В алюмофторидных солевых глобулях наблюдаются следующие вариации концентраций элементов (мас. %): по кремнию они составляют 0,23-1,8, алюминию ~ 4-7, натрию ~ 11-12, калию ~ 4-5, литию ~ 0,28-1,81, фтору ~ 40-45, кислороду ~2-3.

Как видно из таблицы 9а,б в отношении концентрации главных порообразующих элементов (Si, Al, Na, K, O, F) в алюмосиликатном расплаве не наблюдается существенной зависимости от давления и содержания воды. В тоже 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 (Rusak et al., 2024).

Следует отметить, что сумма всех элементов в анализах остаточного солевого расплава LF значительно (примерно на 20 мас. %) ниже идеального значения 100 мас. % (табл. 9а,б). Измерение состава LF проводилось по площади солевого глобуля, который был представлен агрегатом закалочных кристаллов фторидных и алюмофторидных фаз. Очевидно, большое влияние оказало присутствие в интерстициях закалочных фаз в виде микровключений воды, выделившейся из солевого расплава при закалке, и флюидной фазы, присутствующей в системе. Полученные данные свидетельствуют о высоком содержании воды в солевом остаточном расплаве, хотя количественно оценить растворимость воды не представляется возможным (Rusak et al., 2024).

В таблице 10 и на рис. 27 представлены значения коэффициентов разделения (KD) для главных порообразующих элементов (Si, Al, Na, K, F) в зависимости от содержания воды в системе.

Таблица 10. Коэффициенты разделения  $KD_i(LF/L)$  для главных элементов (Si, Al, Na, K, F) в зависимости от содержания воды в системе (700°C, 1 и 2 кбар)

Т, °С	Р, кбар	№ опыта	H <sub>2</sub> O, мас. %	$KD_{Si}$	$KD_{Al}$	$KD_{Na}$	$KD_K$	$KD_F$
700	1	820	9,2	0,01	0,86	4,57	0,59	4,22
700	1	821	27	0,06	0,49	4,44	0,71	3,97
700	2	823	3	0,01	0,71	4,65	0,57	4,05
700	2	824	7,5	0,02	0,78	4,17	0,57	3,57
700	2	826	49	0,01	0,88	5,34	0,56	5,76

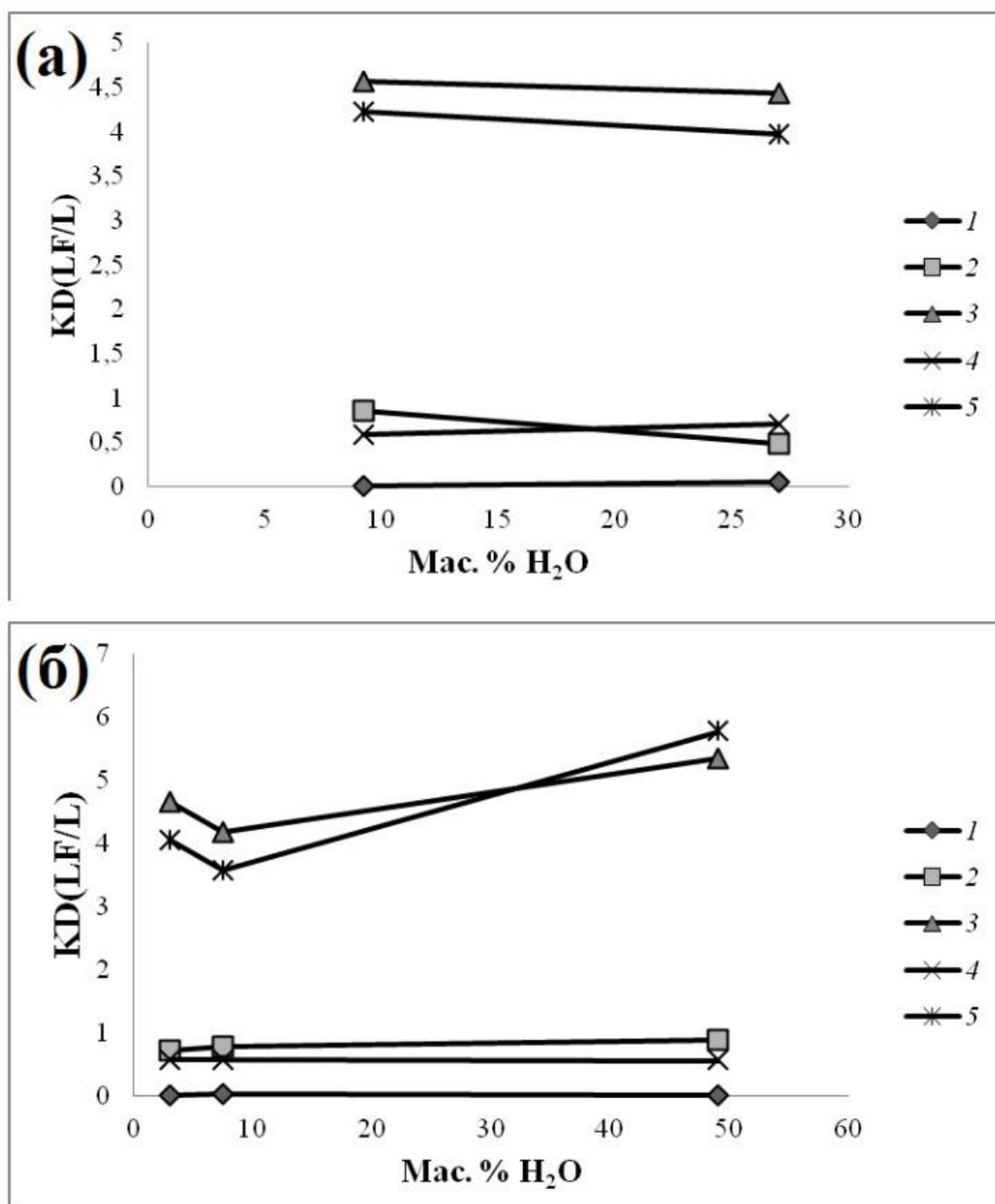


Рис. 27. Коэффициенты разделения главных породообразующих элементов между солевым и алюмосиликатным расплавами при 700°C и давлении 1 кбар (а) и 2 кбар (б) в зависимости от содержания воды в системе. Условные обозначения: 1 –  $KD_{Si}$ , 2 –  $KD_{Al}$ , 3 –  $KD_{Na}$ , 4 –  $KD_K$ , 5 –  $KD_F$  (Rusak et al., 2024).

Во всех опытах, судя по коэффициентам разделения элементов, отмечается преимущественное распределение натрия, алюминия и фтора в пользу

алюмофторидной солевой фазы, а калия, кремния и кислорода – в пользу алюмосиликатной фазы. При этом  $KD_{Al}$  и  $KD_K$  близки к 1 (Rusak et al., 2024).

Тенденция уменьшения  $KD$  наблюдается для Na и F в опытах 823-826 при давлении 2 кбар 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 (табл. 10, рис. 27) (Rusak et al., 2024).

Подводя итог этого подраздела, надо сравнить данные полученные при 700 и 800°C и давлении 1 и 2 кбар, в особенности по содержанию фтора и лития в алюмосиликатном и щелочно-алюмофторидном расплавах. Содержание лития и фтора при понижении температуры (от 800 до 700°C) и при 1 кбар уменьшается. Для 2 кбар эффект уменьшения содержания лития и фтора, как в алюмосиликатном расплаве, так и в солевом, менее заметный, но тенденция такая же. Это скорее всего связано, с началом кристаллизации системы, фтор и литий распределяются в кристаллические фазы, например, в криолит. Фазовые отношения при 700°C от содержания воды зависят слабо, хотя солевые глобулы становятся значительно больше и разнообразнее, чем в опытах при 800°C, 1 и 2 кбар. Наличие крупных пор свидетельствует о большом содержании воды в расплаве, особенно в солевой фазе.

### 3.1.6. Опыты при 600°C и 1 кбар

Задачей данного исследования было изучить фазы, кристаллизующиеся при 600°C и 1 кбар, как из алюмосиликатного, так и из солевого расплава, и сравнить фазовые отношения с предыдущими сериями экспериментов.

В данной серии опытов методика несколько изменилась. Редкоземельные элементы, а также иттрий и скандий, вводились в систему в виде оксидов определенными парами ( $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  в опыте 867;  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$  в опыте 868;  $CeO_2$ ,  $Eu_2O_3$  и  $Ho_2O_3$  в опыте 869;  $Dy_2O_3$  в опыте 870;  $Pr_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$  в опыте 871;  $Er_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  в опыте 872;  $Nd_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$  в опыте 873;  $Sc_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  в опыте 874) в количествах по 1 мас. % элемента, чтобы достигнуть большей концентрации редких элементов в алюмосиликатном стекле, поскольку анализ фаз после проведения опытов предполагалось делать не методом ICP MS, а на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Jeol, Япония), предел обнаружения которого составляет не более 0,01 мас. %. Особенно это касалось состава алюмосиликатного стекла, содержания редкоземельных элементов в котором, обычно не превышало 0,3-0,4 мас. %. В опыты вводилось не более 3-х редкоземельных элементов, чтобы избежать перекрытия спектральных линий. Содержание дистиллированной воды варьировало в количестве от 11 до 15 мас. %. Все опыты проводились на установке высокого газового давления. На протяжении 3 дней температура в реакторе поддерживалась 800°C и давлении 1 кбар, затем температуру понижали до 600°C и поддерживали ещё 3 дня при том же давлении. Таким образом, мы достигали равновесия системы «сверху». После окончания опыта реактор закаливался, ампула взвешивалась и вскрывалась. Макроскопически материал опытов, как и при более высоких температурах, был представлен закаленным алюмосиликатным стеклом и округлыми глобулями. Однако под электронным микроскопом были обнаружены новые фазы, как в матрице алюмосиликатного стекла, так и в солевых глобулях. В обоих расплавах произошла частичная кристаллизация (Русак и др., 2020). Равновесными фазами алюмосиликатной составляющей

опытов при 600°C и 1 кбар являлись алюмосиликатный расплав (L) и выделившиеся из него кварц (Qtz) и Li-слюда – полилитионит (Pol) ( $\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ).

Алюмосиликатный расплав представлен закаленным алюмосиликатным стеклом серого цвета (в BSE) с субмикронными порами. В равновесии с ним находится щелочно-алюмофторидный солевой расплав (в глобулах LF), в котором также произошла частичная кристаллизация криолитовой фазы (Crl), подобной наблюдавшейся при 700°C (размер кристаллов криолита достигал ~ 200 мкм). При этом в солевых глобулах сохранялся остаточный расплав, из которого кристаллизовались алюмофториды щелочей, фториды лития и редких земель (табл. 11). Фториды редкоземельных элементов кристаллизуются на контакте с кристаллами криолита (рис. 28).

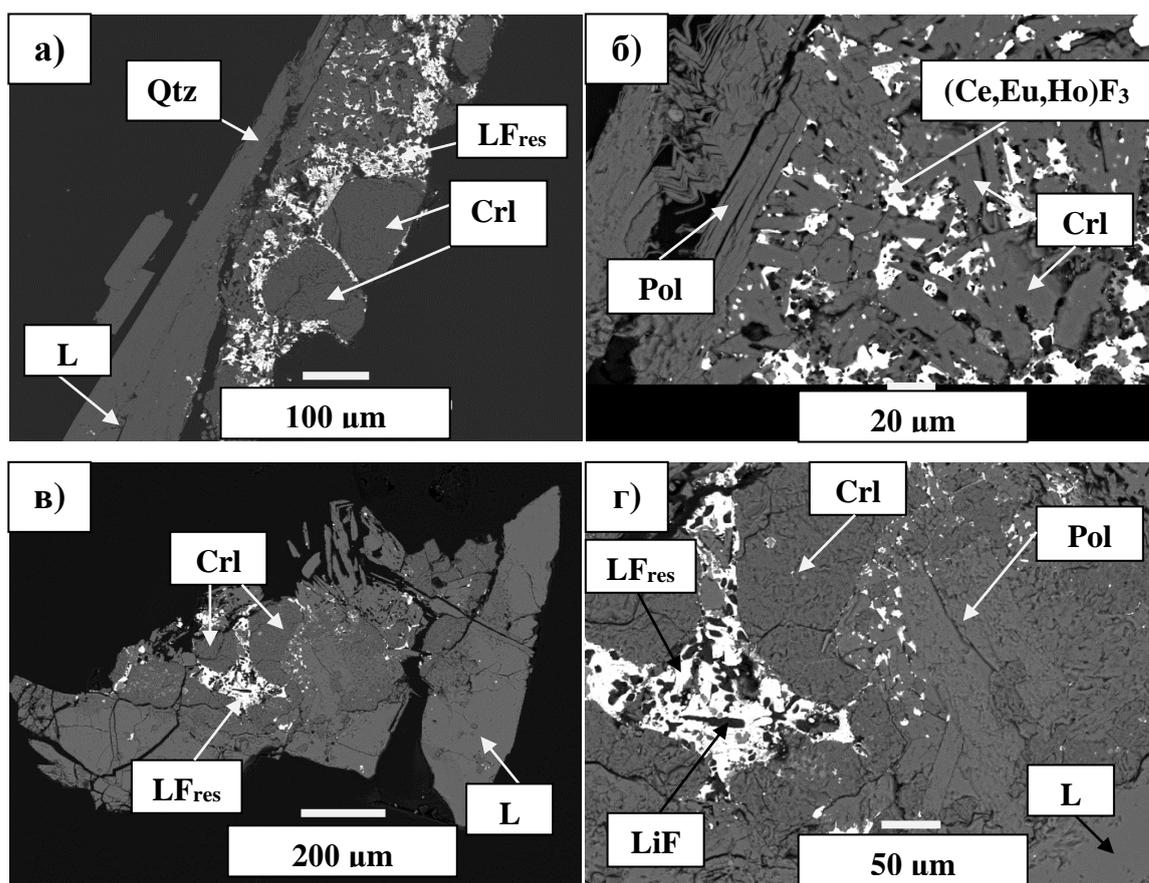


Рис. 28. Фазовые отношения при 600°C и 1 кбар: а) область контакта кристалла кварца (из L) и солевого остаточного расплава (LFres) с кристаллами криолита (оп.869); б) закалочные кристаллы фторидов Ce, Eu, Ho, образующиеся из солевого расплава; кристаллы фторидов образуются совместно с литиевой

слюдой (полилитионитом) (оп. 869); в) общий вид обр. 870, в закаленное алюмосиликатное стекло (L) погружены закаленные глобулы солевого остаточного расплава (LFres), из которых кристаллизуется криолит (CrI); г) остаточный расплав (LFres) в солевом глобуле, из которого образуется криолит и закалочные кристаллы грайсайта (LiF); из алюмосиликатного закалочного расплава (L) образуются шестоватые доскообразные кристаллы полилитионита (Pol) (оп. 870).

Криолит представлен округлыми, каплевидными, чаще ограненными кристаллами серого цвета (в BSE), размер которых варьирует от 50 до 150 мкм (рис. 28а,в). Все кристаллы криолита имеют характерные признаки, описанные в работе (Граменицкий и др., 2005), отличающие его от продуктов закалки алюмофторидного расплава (т.е. закаленного солевого расплава) (Алферьева, 2012). Например, кристаллы криолита меньше глобулей фторидного расплава; кристаллы криолита не всегда имеют округлую форму, иногда проявляются элементы граней; кристаллы криолита имеют однородное внутреннее строение в отличие от закалочных фторидных фаз глобулей, состав криолита часто выдержанный и соответствует стехиометрии криолита  $((Na+K) / Al / F = 3 / 1 / 6)$ . Истинным составом остаточного алюмофторидного расплава (исключая водную составляющую) в условиях эксперимента является валовой состав всей смеси закалочных фаз (табл. 11).

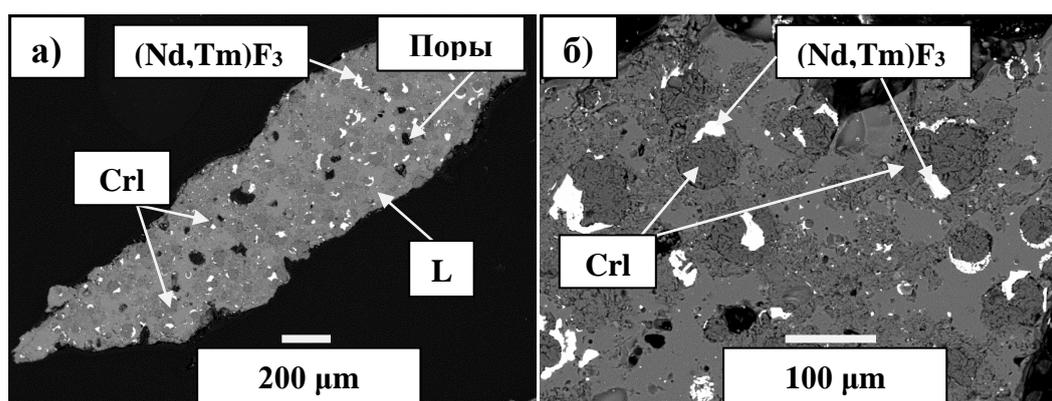
Кварц, кристаллизующийся из алюмосиликатного расплава, образует удлиненные призматические, иногда шестоватые кристаллы серого цвета (в BSE), равномерно распределенные по всему объему алюмосиликатного стекла. Размер кристаллов кварца может достигать более 600 мкм в длину (рис. 28а). Полилитионит имеет таблитчатые, удлиненно-призматические кристаллы, размер которых достигает 200 мкм в длину и 150 мкм в ширину.

По фотографиям в обратно рассеянных электронах литиевая слюда (полилитионит) более светло-серая, чем криолит (рис. 28г). Часто слюда образуется на границе алюмосиликатного стекла и солевых фаз, в области, где при 700-800°C в алюмосиликатном расплаве практически не было закалочных

фаз, что говорит о возможном зарождении литиевой слюды в данном температурном интервале и её кристаллизации уже при  $600^{\circ}\text{C}$  и 1 кбар (Русак и др., 2020). Однако, нами также встречалась слюда в стекле и отдельно от солевых глобулей. Полилитионит образует шестоватые, удлиненные кристаллы (рис. 28б,г).

О равновесности полученных в ходе проведенных опытов фаз можно судить в первую очередь по их однородности. В опытах 867-874 нельзя говорить об однородности химического состава отдельных фаз вследствие недостаточного количества данных, однако о соблюдении баланса свидетельствует попадание состава полученных фаз (стекла и щелочно-фторидной фазы) на одну конноду с исходным составом опыта. Такая тенденция наблюдается для каждого опыта (см. раздел 3.2).

Несмотря на такие низкие температуры, в системе сохраняется остаточный солевой расплав, богатый REE и Li. Он окружает кристаллы щелочных алюмофторидов или проникает между ними. Фториды REE представлены белым цветом на изображениях в BSE, а кристаллы грайсита (LiF), который также кристаллизуется из остаточного расплава, представлены черным цветом в BSE (Щекина и др., 2022).



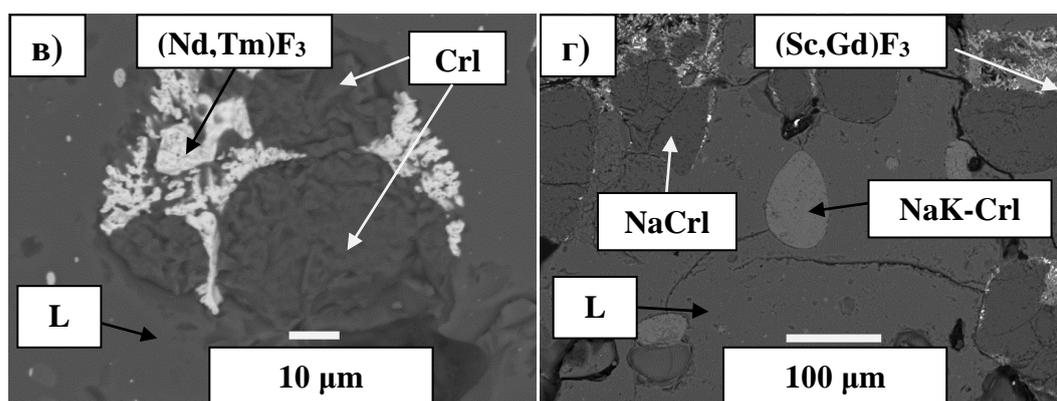


Рис. 29. Редкоземельные фазы в солевых глобулах при  $600^{\circ}\text{C}$ , 1 кбар и  $\sim 15$  мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ : а) общий вид обр. 873; в котором наблюдаются округлые глобулы, содержащие фториды Nd и Tm и алюмофториды щелочей криолитовой (CrI) стехиометрии, помещенные в закаленное алюмосиликатное стекло (L); б) остаточный солевой расплав, накапливающий фториды Nd и Tm  $((\text{Nd},\text{Ym})\text{F}_3)$ , из которого кристаллизуются округлые кристаллы криолита (CrI) ( $\sim 80$  мкм в диаметре), а закристаллизованные солевые глобулы погружены в закаленное алюмосиликатное стекло (L) (обр. 873); в) скелетные дендритные кристаллы фторидов Nd и Tm и их совместная кристаллизация с криолитом (CrI) в солевом глобуле, который погружен в алюмосиликатное стекло (L), содержащее мелкие закалочные глобулы щелочно-алюмофторидного состава (обр. 873); г) две разновидности криолита (NaCrI и NaK-CrI), содержащий Sc (табл. 12), кристаллизующиеся из закаленного алюмосиликатного расплава; в остаточном солевом расплаве образуются закалочные фториды скандия и гадолиния (обр. 874). Изображения в BSE.

В образце 873 хорошо просматриваются крупные поры от 10 до 100 мкм в диаметре при содержании воды в системе  $\sim 15$  мас. % воды, также как и в других изучаемых нами образцах.

Средние содержания главных породообразующих элементов и REE в алюмосиликатных стеклах, щелочно-алюмофторидных солевых фазах, остаточном солевом расплаве и фторидах щелочей представлены в таблицах 10-13.

Таблица 10. Содержание главных породообразующих элементов и REE в алюмосиликатных стеклах, отснятых по большой площади (L) и в щелочно-алюмофторидных солевых фазах, отснятых по площади (LF) и коэффициенты разделения между фазами ( $KD_i = C_i^{LF}/C_i^L$ ) при 600°C и 1 кбар (мас.%)

Компоненты	№ опыта; давление; содержание воды, мас. %														
	869; 1 кбар; 14,97			870; 1 кбар; 15,10			871; 1 кбар; 14,86			873; 1 кбар; 14,94			874; 1 кбар; 15,08		
	L (2)	LF (1)	KD	L (3)	LF (2)	KD	L (2)	LF (3)	KD	L (1)	LF (1)	KD	L (2)	LF (3)	KD
Si	29,29	0,17	0,01	29,44	0,05	0,002	27,56	0,24	0,01	30,30	0,04	0,00	28,84	0,43	0,02
Al	6,97	3,92	0,56	6,76	7,10	1,05	7,25	3,14	0,43	7,31	13,41	1,83	7,39	0,83	0,11
Na	0,77	4,50	5,88	1,04	11,31	10,88	2,11	9,39	4,46	1,23	21,69	17,63	1,68	5,76	3,44
K	8,38	2,55	0,3	7,71	4,61	0,60	7,23	4,06	0,56	8,25	3,86	0,47	7,66	6,07	0,79
Ca	0,05	0,56	12,44	0,04	0,42	10,50	0,00	0,45	-	0,04	0,06	1,50	0,06	1,13	20,48
Mg	0,00	0,45	0,00	0,05	0,62	12,30	0,00	0,27	-	0,00	0,13	-	0,00	0,26	-
F	7,73	37,15	4,81	7,24	46,57	6,43	9,09	44,13	4,86	6,05	58,72	9,71	6,78	44,98	6,63
O	42,98	1,93	0,04	43,44	1,41	0,03	43,93	3,36	0,08	44,60	0,41	0,01	44,98	4,98	0,11
Sc	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,48	11,00	23,16	0,00	0,00	-	0,32	23,67	73,98
Ce	0,00	7,71	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
Pr	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,17	4,78	28,1	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
Nd	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,14	0,00	0	0,00	0,00	-
Eu	0,00	18,22	-	0,00	0,09	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
Gd	0,00	0,36	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	6,51	-
Dy	0,00	0,00	-	0,00	16,96	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
Ho	0,00	10,86	-	0,00	0,21	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
Tm	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	0,07	-	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
Lu	0,00	0,54	-	0,00	0,00	-	0,33	8,40	25,46	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
Сумма	96,15	99,94		95,72	89,34		98,12	89,29		98,00	98,32		97,69	94,62	

Примечания к таблице 10. L – алюмосиликатное стекло, снятое по большой площади с захватом зкалочных фаз; LF - солевая фаза, снятая по большой площади; KD – коэффициент разделения LF/L. Оксид Sm в данную серию опытов не добавляли. Данные получены на микрозонде и волновом спектрометре.

Таблица 11. Средние составы остаточного солевого расплава для опытов 869 и 874.

№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Ce	Eu	Ho	Сумма
869	LF <sub>res</sub> по S	0,17	3,92	4,50	2,55	-	0,56	37,15	1,93	7,71	18,22	10,86	88,94
№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Sc	Gd		Сумма
874	LF <sub>res</sub> по S	0,43	0,83	5,76	6,07	1,13	0,26	44,98	4,98	23,67	6,51		94,62

Примечания. LF<sub>res</sub> по S – остаточный расплав, снятый по большой площадке на волновом спектрометре.

Таблица 12. Средние составы KNa-алюмофторидов в опытах 869-874.

№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Y	La		Сумма
867	CrI Na>K	0,05	12,56	20,59	5,81	0,19	0,12	54,92	0,63	0,14	0,11		95,11
№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Sm	Gd	Tb	Сумма
868	CrI Na>K	0,07	12,64	22,44	7,80	0,00	0,08	53,56	0,84	0,00	0,00	0,00	97,43
№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Ce	Eu	Ho	Сумма
869	CrI Na>K	0,07	13,14	22,26	4,58	0,00	0,08	56,37	0,65	0,00	0,00	0,00	97,18
№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Dy			Сумма
870	CrI Na>>K	0,00	12,80	20,35	4,36	0,02	0,06	56,95	0,32	0,14			94,99
№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Sc	Pr	Lu	Сумма
871	CrI Na>K со Sc	0,03	13,80	25,51	2,31	0,03	0,07	58,47	0,54	0,69	0,04	0,14	101,62
№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Er	Yb		Сумма
872	CrI Na>K	0,04	13,18	20,57	3,76	0,00	0,10	55,96	0,52	0,07	0,00		94,28
№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Nd	Tm		Сумма
873	CrI Na>>K	0,13	13,52	21,70	3,86	0,20	0,08	58,04	0,56	0,00	0,00		98,11
№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Sc	Gd		Сумма
874	CrI Na>>K	0,04	13,79	25,01	2,82	0,17	0,10	60,31	0,45	0,47	0,00		103,20

Таблица 13. Средние составы NaK-алюмофторидов в опытах 869-874.

№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Y	La		Сумма
867	CrI K>Na	0,07	10,69	11,72	25,44	0,05	0,13	45,56	0,63	0,00	0,00		94,28
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Sm	Gd	Tb	Сумма
868	CrI K>Na	0,08	12,02	14,38	25,36	0,00	0,10	52,07	0,89	0,00	0,00	0,00	104,90
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Ce	Eu	Ho	Сумма
869	CrI K>Na	0,16	12,00	13,72	25,43	0,00	0,11	51,38	1,10	0,00	0,00	0,00	103,87
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Dy			Сумма
870	CrI K>Na	0,08	10,97	10,57	28,20	0,00	0,12	48,27	0,91	0,47			99,59
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	F	O	Er	Yb		Сумма
872	CrI K>Na	0,05	11,64	12,99	26,04	0,00	0,14	50,20	1,14	0,10	0,00		102,25

При 600°C и 1 кбар стекла (L) более кремнеземистые и более калиевые в отличие от предыдущих опытов (табл. 10). Содержание фтора в стекле (L) не превышает 9,09 мас. %. Состав солевой фазы (LF) сильно изменился по сравнению с опытами при 700-800°C по содержанию алюминия, сумме щелочей и фтора. Солевая фаза содержит REE (те, которые были отдельно добавлены в каждый опыт), скорее всего, они образуют с фтором комплексы, а также группируются с щелочами. Возможно, реализуются соединения  $\text{MeLnF}_4$  и  $\text{Me}_3\text{LnF}_6$ , а также REE могут образовывать соединения  $\text{REEF}_3$ . Если еще принять во внимание, что в системе содержится литий, то с ним тяжелые REE могут образовывать соединения с фтором  $\text{LiLnF}_4$ , например, Gy, Ho, Tm и Lu (Бацанова, 1971). Состав остаточного солевого расплава ( $\text{LF}_{\text{res}}$ ) содержит меньше алюминия, фтора и щелочей, потому что большая часть концентрируется в минералах - криолите, полилитионите и др. Остаточный солевой расплав всё также накапливает REE. В опыте 869 содержание Ce ~ 8 мас. %, Eu ~ 18 мас. %, Ho ~ 11 мас. %, в опыте 874 – Sc ~ 24 мас. %, Gd ~ 6,5 мас. % (таблица 11).

В таблицах 12 и 13 представлены средние составы KNa- и NaK- алюмофторидов всей серии опытов. Преимущественно составы алюмофторидов по стехиометрии соответствуют составу криолита ( $(\text{K,Na})_3\text{AlF}_6$ ). Криолит может содержать литий. Также литий входит в состав криолитионита ( $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{LiF}_4)_3$ ) (таблица 12). В некоторых опытах сумма больше 100%, что говорит о методе и ошибке измерений  $\pm 2$  отн. %. Более калиевые составы алюмофторидов содержат меньше фтора (таблица 13). Они близки по составу к эльпасолиту. Некоторые алюмофториды могут содержать не больше 1 мас. % REE.

Изменение состава алюмосиликатной и солевой фаз говорит об изменении состава расплава в отличие от экспериментов, проведенных при более высоких температурах, и кристаллизации новых фаз – NaK- и KNa- алюмофторидов, кварца и полилитионита. Расплав стал более кремнеземистым и менее глиноземистым (рис. 40).

Исходя из морфологии полученных образований, можно сделать вывод, что изначально, при  $T=800^{\circ}\text{C}$ , существовало два несмесимых расплава, в одном из которых при понижении температуры до  $600\text{-}700^{\circ}\text{C}$  выделялась солевая фаза, закристаллизовавшаяся в глобулах щелочно-алюмофторидного состава (равновесная с алюмосиликатной фазой). Из остаточного расплава, заполняющего пространство между щелочно-алюмофторидной фазой, при закалке образовались редкоземельные и литиевые фториды (равновесные с ней при  $600^{\circ}\text{C}$ ), о чем свидетельствуют их «ксеноморфные» очертания. В то же время из алюмосиликатной фазы кристаллизовались кварц и литиевая слюда – полилитионит (Русак и др., 2021). Содержание в системе  $\sim 15$  мас. % воды повлияло на пористость расплава, а не на фазовые отношения в целом.

### 3.1.7. Опыты при $500^{\circ}\text{C}$ и 1 кбар

В экспериментах при  $500^{\circ}\text{C}$  и 1 кбар ставилась задача проследить изменение фазовых отношений, а именно появление новых фаз, кристаллизующихся из алюмосиликатного и солевого расплава, а также качественно оценить количество остаточного расплава.

В серии этих опытов редкоземельные элементы, а также иттрий и скандий, вводились в систему следующими парами:  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  в оп. 883;  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  в оп. 884;  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  в оп. 885;  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  в оп. 886;  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в оп. 887;  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в оп. 888;  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в оп. 889;  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в оп. 890 в количествах по 1 мас. % элемента, чтобы достигнуть большей концентрации редких элементов в алюмосиликатном стекле, как это было сделано и в серии при  $600^{\circ}\text{C}$  (Щекина и др., 2022).

Дистиллированная вода вводилась в количестве 10 мас. %.

При понижении температуры до  $500^{\circ}\text{C}$  система ещё полностью не кристаллизовалась. В алюмосиликатном расплаве кристаллизуются крупные кристаллы кварца до 100 мкм с характерной огранкой (рис. 30б).

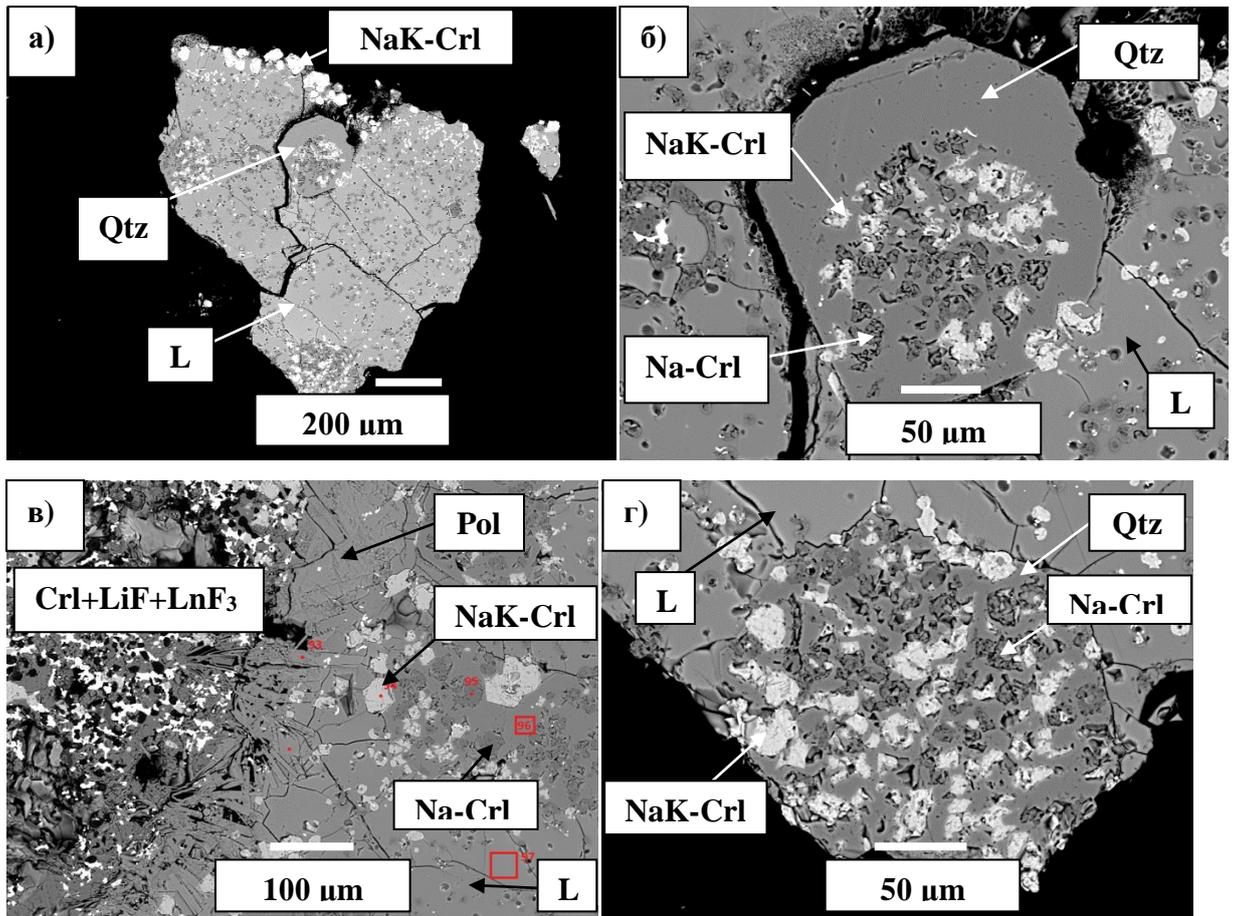


Рис. 30. Особенности фазовых отношений при 500°C и 1 кбар: а) общий вид обр. 886, с крупными кристаллами кварца (Qtz) внутри алюмосиликатного стекла (L) (обр. 886); б) внутри изометричного кристалла кварца кристаллизуются Na- и NaK- криолиты (обр. 886); в) полилитионит (Pol) на границе закристаллизованного глобуля ( $\text{CrI}+\text{LiF}+\text{LnF}_3$ ) и алюмосиликатного стекла (L), из которого кристаллизуются Na- (Na-CrI) и NaK- (NaK-CrI) криолиты (обр. 885); г) два состава криолита (Na- и NaK-CrI) внутри округлых кристаллов кварца (Qtz) в алюмосиликатном стекле (L) (обр. 886). Изображения в BSE.

Нередко внутри зерен кварца образуются кристаллы криолита как Na-, так и NaK-криолита (рис. 30г), соответственно, темно и светло-серого цвета в BSE. Этот факт свидетельствует о совместной кристаллизации кварца и алюмофторидов. Обогащенные калием или натрием алюмофториды часто формируют собственные фазы. Только в крупных глобулях еще частично остается незакристаллизованный солевой расплав (Русак и др., 2020).

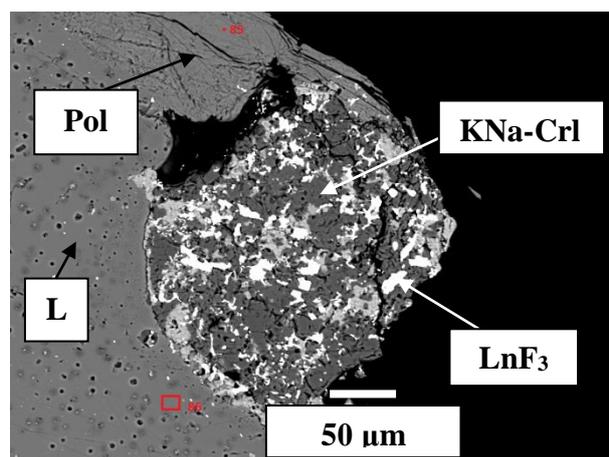


Рис. 31. Закристаллизованный глобуль солевого состава, накапливающий фториды REE ( $\text{LnF}_3$ ) в алюмосиликатной матрице (L), из которой кристаллизуется полилитионит (Pol). Изображение в BSE.

Часть алюмосиликатного и солевого расплавов находятся в переохлажденном, по-видимому, метастабильном состоянии, из-за высокого содержания фтора в системе. Как в солевой фазе, так и в алюмосиликатном стекле совместно кристаллизуется криолит существенно натрового и более калиевого состава, что является новым фактом для данной серии экспериментов (Русак и др., 2020).

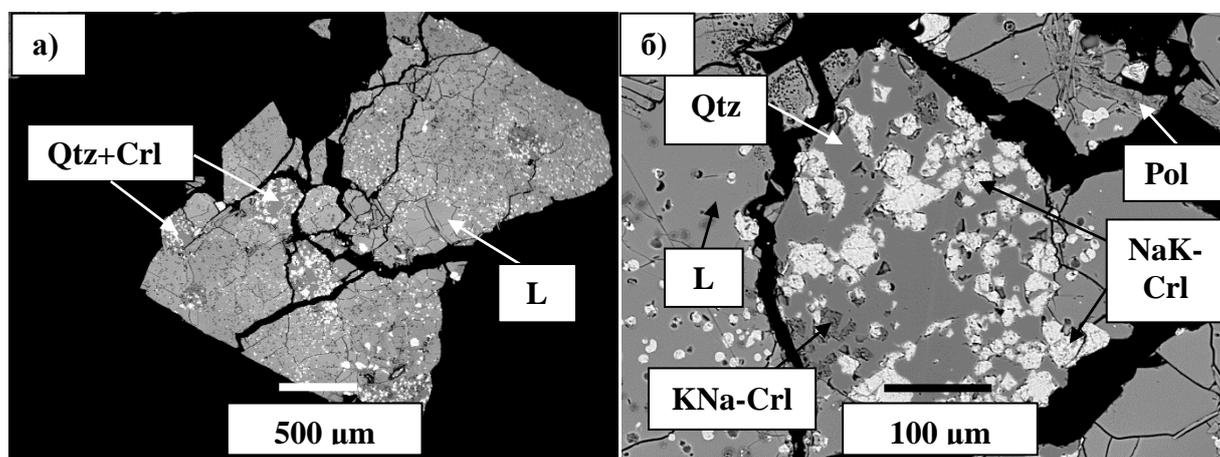


Рис. 32. Округлые кристаллы кварца, растущие из алюмосиликатного расплава (а), внутри которых кристаллизуются кристаллы как KNa-, так NaK-криолита (б) (обр. 886). Изображения в BSE.

На контакте крупных глобулей с матрицей стекла (рис. 33) нередко образуется широкая кайма (более 100 мкм), образованная удлиненными шестоватыми кристаллами, которые по стехиометрии соответствуют

полилитиониту. Фторидные фазы редких земель в раскристаллизованных глобулях солевого расплава часто образуют каймы в их краевых частях, что и наблюдалось ранее при более высоких температурах. Новых кристаллических фаз уже не образуется, если сравнивать с экспериментами при  $600^{\circ}\text{C}$ . Редкоземельные элементы, оставаясь в составе обогащенного литием остаточного солевого расплава, в процессе кристаллизации образуют фториды и щелочные фториды (Русак и др., 2021; Щекина и др., 2022).

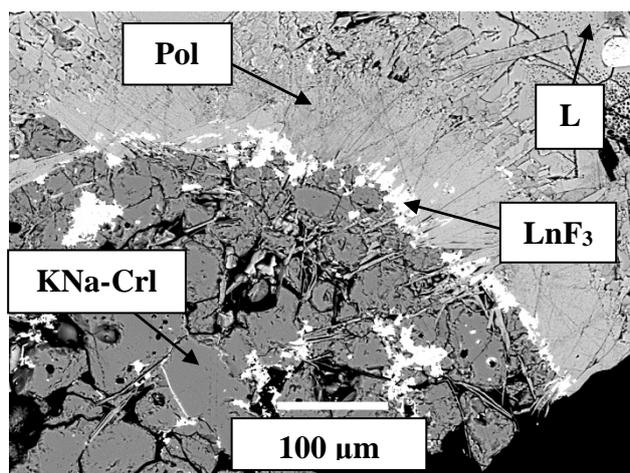


Рис. 33. Крупные кристаллы полилитионита (Pol) на границе алюмосиликатной фазы (L) и закристаллизованного солевого глобуля в виде KNa-криолита (KNa-CrI) (обр. 886).

В данную серию экспериментов при  $500^{\circ}\text{C}$  и 1 кбар было добавлено 10 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ , что отразилось на пористости образцов (рис. 34). Размер пор достигал 5 мкм в диаметре.

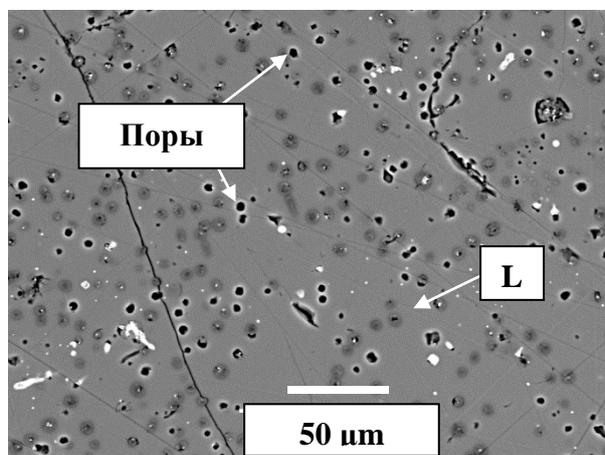


Рис. 34. Пористое алюмосиликатное стекло (L). Изображение в BSE.

Редкоземельные элементы при закалке солевого расплава образуют фториды состава  $\text{LnF}_3$  или комплексные фториды с щелочными элементами, как и для каждой предыдущей серии экспериментов (Щекина и др., 2020).

Для подтверждения равновесности фаз были поставлены эксперименты при подходе к равновесию «снизу». При температуре  $500^\circ\text{C}$  и содержаниях воды 10 и 20 мас. % воды из силикатного расплава кристаллизуются кварц, KNa-полевой шпат (ортоклаз), округлые LiKNa-алюмофториды и закалочные фазы фторидов REE (рис. 35) (Русак и др., 2023).

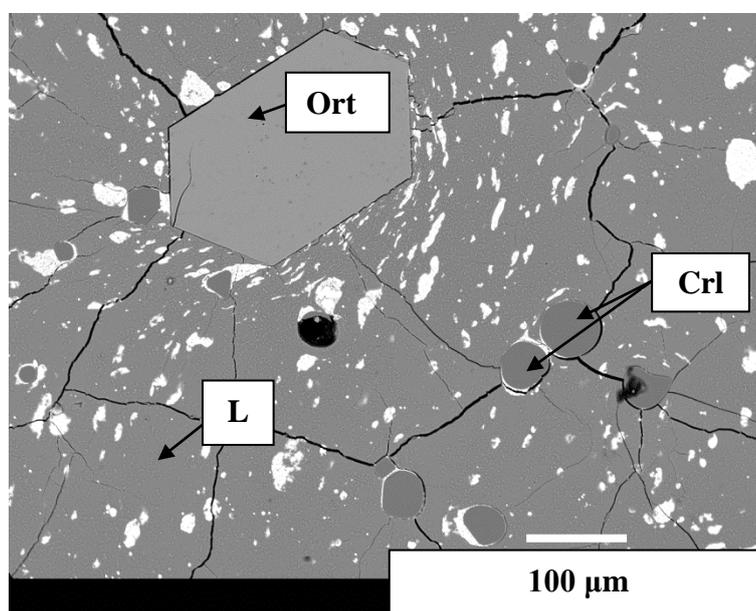


Рис. 35. Кристаллизация KNa-полевого шпата (Ort) и криолита (CrI) из силикатного расплава (L). Изображение в BSE.

То есть при подходе к равновесию «сверху» в нашей системе кристаллизуется полилитийнит и все сопутствующие фазы, а при подходе к равновесию «снизу» образуется ортоклаз. Данный аспект работы ещё не до конца понятен. По-видимому, в данном случае важны кинетические факторы. Если в опытах при подходе к равновесию от температуры  $800^\circ\text{C}$  фазы кристаллизовались непосредственно из силикатного и солевого расплавов, то при подходе «снизу» кристаллизация фаз происходила из смеси химических реактивов. Достижения равновесия не происходило за время эксперимента 7 суток. Однако, по фотографиям видно, что в опытах при 20 мас. % воды образование

кристаллических фаз прошло более эффективно и можно наблюдать зарождение обоих (алюмосиликатного и солевого) расплавов (рис. 36).

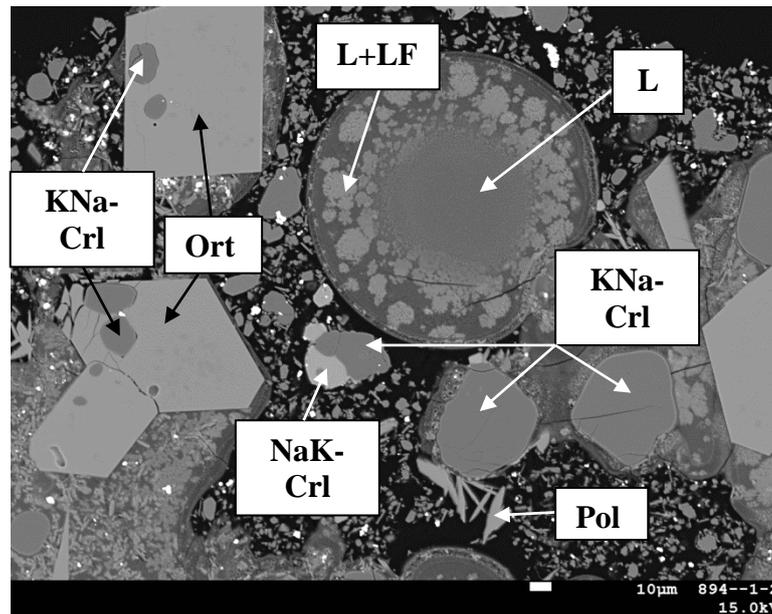


Рис. 36. Крупные кристаллы ортоклаза, криолита и зарождение солевого и алюмосиликатного расплавов. Опыт 894 (20 мас. % H<sub>2</sub>O).

Средние содержания главных породообразующих элементов, фтора и REE в чистых стеклах (Lch) и алюмосиликатных стеклах, снятых по большой площадке (L по S), средние составы остаточной щелочно-алюмофторидной солевой фазы, снятых по большой площадке (LF по S), полилитионита, щелочных редкоземельных фторидов и щелочных алюмофторидов представлены в таблицах 14-18.

**Таблица 14.** Содержание главных породообразующих элементов и REE в чистых алюмосиликатных стеклах (Lcl) без закалочных фаз, в алюмосиликатных стеклах, отснятых по большой площади (L по S) при 500°C и 1 кбар (мас. %)

<b>№ опыта</b>	<b>Фазы</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Y</b>	<b>La</b>		<b>F</b>	<b>O</b>	<b>Сумма</b>
883 (3)	L по S	27,47	7,73	3,83	7,38	0,02	0,06	0,16	0,00		22,68	39,79	109,13
883 (3)	L cl	30,30	6,85	1,76	6,98	0,00	0,00	0,00	0,00		6,08	48,67	100,64
<b>№ опыта</b>	<b>Фазы</b>	<b>Si</b>	<b>Na</b>	<b>Al</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Sm</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>F</b>	<b>O</b>	<b>Сумма</b>
884 (5)	Lcl	31,05	1,65	7,28	7,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,30	48,55	102,29
<b>№ опыта</b>	<b>Фазы</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Ce</b>	<b>Ho</b>	<b>Eu</b>	<b>F</b>	<b>O</b>	<b>Сумма</b>
885 (3)	L по S	27,56	7,86	3,07	6,98	0,00	0,00	0,11	0,00	н.о.	17,26	38,76	101,60
885 (3)	Lcl	29,06	7,33	1,75	7,23	0,00	0,03	0,00	0,00	н.о.	6,18	46,35	97,92
<b>№ опыта</b>	<b>Фаза</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Dy</b>			<b>F</b>	<b>O</b>	<b>Сумма</b>
886 (1)	L по S	27,14	7,78	3,18	6,61	0,00	0,08	0,17			19,25	38,23	102,45
<b>№ опыта</b>	<b>Фазы</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Pr</b>	<b>Lu</b>	<b>F</b>	<b>O</b>	<b>Сумма</b>
886 (1)	Lch	29,09	7,34	1,76	7,18	0,00	0,04	0,00			7,92	45,30	98,63
887 (1)	L по S	27,37	7,28	3,40	7,11	0,00	0,07	0,21	0,00	0,00	20,16	40,01	105,61
887 (4)	L cl	28,82	7,23	1,80	7,72	0,01	0,08	0,09	0,00	0,00	6,78	47,52	100,05
<b>№ опыта</b>	<b>Фазы</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Er</b>	<b>Yb</b>		<b>F</b>	<b>O</b>	<b>Сумма</b>
888 (2)	L по S	28,75	6,92	1,85	8,60	0,00	0,07	0,00	0,00		10,61	44,51	101,31
888 (2)	Lcl	31,01	6,52	0,98	7,43	0,00	0,00	0,00	0,00		5,03	49,43	100,40
<b>№ опыта</b>	<b>Фазы</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Nd</b>	<b>Tm</b>	<b>F</b>	<b>O</b>	<b>Сумма</b>	
889 (2)	L поS	27,97	7,38	3,39	6,80	0,00	0,07	0,06	н.о.	19,15	39,57	104,37	
889 (1)	Lcl	30,54	6,78	1,66	6,66	0,00	0,04	0,00	н.о.	5,86	46,08	97,63	
<b>№ опыта</b>	<b>Фазы</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Gd</b>	<b>F</b>	<b>O</b>	<b>Сумма</b>	
890 (2)	L по S	27,93	7,53	3,50	6,79	0,00	0,03	0,28	0,00	22,34	38,39	106,78	
890 (1)	Lcl	30,28	7,03	1,62	7,57	0,00	0,00	0,09	0,00	6,64	46,73	99,97	

Примечания. В скобках показано количество анализов. Данные получены на волновом спектрометре.

Таблица 15. Средние составы щелочно-алюмофторидных солевых фаз, отснятых по большой площадке (LF по S) в опытах 883 – 889 при 500°C и 1 кбар (мас. %)

№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Y	La		F	O	Сумма
883 (3)	LF по S	10,84	8,70	13,17	5,36	0,70	0,21	4,05	1,78		53,05	10,80	108,66
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Sm	Gd	Tb	F	O	Сумма
884 (1)	LF по S	2,85	8,11	11,43	5,33	0,77	0,16	2,47	1,76	2,09	49,73	4,94	89,64
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Ce	Ho		F	O	Сумма
885 (2)	LF по S	2,56	6,83	10,72	5,55	0,00	0,24	2,66	1,53		43,67	5,06	79,03
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Dy			F	O	Сумма
886 (1)	LF по S	2,60	10,41	15,47	3,37	0,18	0,13	1,67			49,84	2,68	86,36
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Er	Yb		F	O	Сумма
888 (3)	LF по S	0,56	9,64	14,22	6,54	0,18	0,22	2,95	3,09		54,29	2	93,68
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Nd	Sm	Gd	F	O	Сумма
889 (1)	LF по S	4,62	7,34	9,99	4,79	0,11	0,18	1,86	0,11	0,14	44,77	6,05	79,96

Примечания. В скобках показано количество анализов. Данные получены на волновом спектрометре.

Таблица 16. Средние значения Li-слюды (полилитионита) в опытах 883 – 889 при 500°C и 1 кбар (мас. %)

№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Y	La		F	O	Сумма
883 (5)	Pol	28,93	7,00	0,30	9,03	0,28	0,08	0,00	0,00		9,24	41,00	95,89
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Sm	Gd	Tb	F	O	Сумма
884 (5)	Pol	28,30	7,91	0,08	9,93	0,38	0,08	0,00	0,00	0,00	10,19	41,33	98,33
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Ce	Ho		F	O	Сумма
885 (1)	Pol	27,73	7,60	0,06	9,92	0,04	0,13	0,00	0,00		9,29	39,42	94,19
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Dy			F	O	Сумма
886 (2)	Pol	27,73	7,60	0,06	9,92	0,04	0,13	0,00			9,29	39,42	94,19
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Sc	Pr	Lu	F	O	Сумма
887 (1)	Pol	28,24	6,29	0,33	9,34	0,14	0,11	1,58	0,00	0,00	8,69	42,23	96,95
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Er	Yb		F	O	Сумма
888 (2)	Pol	28,95	8,01	0,05	9,75	0,02	0,08	0,00	0,00		10,24	41,50	98,59
№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	Mg	K	Ca	Nd	Sm	Gd	F	O	Сумма
889 (1)	Pol	28,44	7,23	0,11	0,16	9,82	0,15	0,00	0,00	0,00	10,07	40,89	97,00
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Sc	Gd		F	O	Сумма
889 (2)	Pol	27,62	6,60	0,05	9,84	0,00	0,08	1,98	0,00		9,78	40,13	96,18

Примечания. В скобках показано количество анализов. Данные получены на волновом спектрометре. Недостаток суммы связан с невозможностью измерять литий на приборе.

Таблица 17. Средние составы щелочных фторидов редкоземельных элементов (мас. %)

№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Y	La		F	O	Сумма
883 (3)	NaYLaF <sub>3</sub>	0,20	0,00	3,69	3,87	0,00	1,17	43,05	11,05		38,25	0,38	101,66
883 (3)	LaYF <sub>3</sub>	0,08	0,10	0,00	0,12	0,00	0,08	1,56	76,51		21,54	0,00	100,00
№ опыта	Фаза	Si	Na	Al	K	Mg	Ca	Sm	Gd	Tb	F	O	Сумма
884 (2)	SmGdTbF <sub>3</sub>	0,19	2,56	0,09	0,29	0,00	0,70	25,45	17,85	23,95	28,40	1,12	100,57
№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Ce	Ho		F	O	Сумма
885 (1)	CeF <sub>3</sub>	0,05	0,09	0,00	0,14	0,00	0,19	53,99	0,00		26,15	0,11	81,99
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Dy			F	O	Сумма
886 (1)	NaKDyF <sub>3</sub>	0,00	0,00	1,42	3,72	0,09	2,16	61,15			26,67	0,80	96,00
№ опыта	Фазы	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Sc	Pr	Lu	F	O	Сумма
887 (2)	PrF <sub>3</sub>	0,13	0,12	0,00	0,14	0,13	0,08	0,03	73,52	0,36	29,65	0,19	104,34
887 (2)	KScLuF <sub>3</sub>	0,00	0,04	0,35	11,90	0,12	0,12	22,45	0,33	24,15	39,56	0,97	99,96
887 (1)	NaScPrLuF <sub>3</sub>	0,00	0,10	5,52	1,00	0,00	1,14	2,92	6,95	54,64	29,92	0,28	102,49
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Nd	Sm	Gd	F	O	Сумма
889	NdF <sub>3</sub>	0,08	0,61	0,00	0,11	0,10	0,10	72,40	0,48	0,33	25,78	0,25	100,32
№ опыта	Фаза	Si	Al	Na	K	Mg	Ca	Sc	Gd		F	O	Сумма
889	ScGdF <sub>3</sub>	0,16	0,00	1,68	4,11	0,00	0,96	0,13	67,25		29,13	0,35	103,77

Примечания. В скобках показано количество анализов. Данные получены на волновом спектрометре.

Таблица 18. Средние составы щелочных алюмофторидов в оп. 883-889 при 500°C и 1 кбар (мас. %)

Элементы	883	884	885	886	887	888	889	889
Si	0,05	0,09	0,06	2,60	0,07	0,00	0,00	0,06
Al	15,06	27,15	13,85	10,41	14,85	14,15	14,30	6,39
Na	27,10	14,95	23,46	15,47	28,46	22,75	23,52	8,89
K	2,70	2,57	2,66	3,37	2,55	3,10	0,00	29,17
Mg	0,11	0,00	0,09	0,18	0,08	0,07	2,57	0,00
Ca	0,05	0,05	0,03	0,13	0,12	0,16	0,05	0,12
F	59,29	59,98	57,42	49,84	57,90	56,20	59,92	47,99
O	0,40	0,46	0,29	2,68	0,67	0,63	0,23	0,59
La	0,00							
Ce			0,00					
Nd								
Pr					0,00			
Sm		0,10						
Eu								
Gd		0,08						0,15
Tb		0,12						
Dy				1,67				
Ho			0,00					
Er						0,20		
Tm								
Yb						0,25		
Lu					0,00			
Y	0,00							
Sc					0,24			7,98
Сумма	104,76	105,55	97,85	86,36	104,92	97,51	100,60	101,33

Примечания. Данные получены на волновом спектрометре.

Алюмосиликатное стекло, измеренное по большой площадке, менее кремнеземистое, более щелочное с большим содержанием фтора, в отличие от чистого стекла без закалочных фаз, состав которых соответствует щелочным алюмофторидам. Стекло содержит десятые доли REE, добавленных в систему. Погрешность измерений соответствует ошибке прибора.

Солевой расплав насыщен по щелочным компонентам, в среднем сумма Na и K ~15-17 мас. %, а содержание фтора варьирует от 44 до 54 мас. %. Велико содержание кислорода для солевой фазы, возможно, это связано с небольшим захватом силикатной составляющей. Магний попал в шихту из реактивов и составляет, в среднем, не более 0,7 мас. %. Содержания REE, измеренные на волновом спектрометре, на порядки выше, чем в алюмосиликатном расплаве, самые высокие содержания для иттрия, тяжелых редких земель и церия.

Состав слюды представлен в табл. 16. Данные соответствуют формуле полилитионита  $\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ . Недостаток суммы связан с вхождением лития в структуру и состав белой слюды.

Фториды REE в целом показывают хорошую сумму для их размеров и метода измерения фаз. Так как фазы очень мелкие и чаще всего смешаны друг с другом, на волновом спектрометре состав фаз старались измерять в точке. Анализ фаз в среднем отражается формулой в таблице 17. Состав представлен комплексными соединениями фторидов, в которые могут входить щелочи K, Na и Li. Значения по REE сильно превышают значения по всем другим элементам, также как и у фтора, что говорит о том, что стехиометрия данных соединений соответствует таким типам, как  $\text{MeREE}(\text{Ln})\text{F}_4$  или  $\text{Me}_3\text{REE}(\text{Ln})\text{F}_6$ , такие фторидные комплексы могут быть и со Sc и Y. На волновом спектрометре определить весь набор REE сложно, так как нет подобранной методики для работы с редкометальными криолитсодержащими гранитами.

При 500°C и 1 кбар наблюдаются составы щелочных алюмофторидов соответствующие криолитоподобной стехиометрии. Как и описывалось ранее, встречаются более калиевые (оп.889) близкие к эльпасолиту, так и Na-Li составы

алюмофторидов близкие к симмонситу. Солевая фаза уже полностью кристаллизовалась, а алюмосиликатное стекло находится в метастабильном состоянии.

### 3.1.8. Опыты при 400°C и 1 кбар

Эксперименты при 400°C и 1 кбар проводились с целью изучения продуктов кристаллизации двух несмешивающихся расплавов: алюмосиликатного и щелочно-алюмофторидного.

Опыты при 400°C и 1 кбар (911-913) проводились путем подхода к равновесию «сверху»: исходная смесь нагревалась до 800°C при 1 кбар, выдерживалась 3 суток, затем охлаждалась до 400°C и выдерживалась 3 суток. В данной серии экспериментов вводились все REE, Sc и Y, 10 и 50 мас. % дистиллированной воды (Русак и др., 2021).

При 400°C и 1 кбар главной фазой в системе остается алюмосиликатный расплав, находящийся в метастабильном состоянии, по-видимому, как и при 500°C. Солевой расплав полностью закристаллизовался (рис. 37). Кристаллические фазы представлены алюмофторидами щелочей Na и K со стехиометрией криолита, фторидами REE, Sc и Y, которые образуют фазы типа  $(Ln, Sc, Y)F_3$  (Русак и др., 2021). Это дает право полагать, что система прошла путь до полной кристаллизации от ликвидусной до солидусной области в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H.

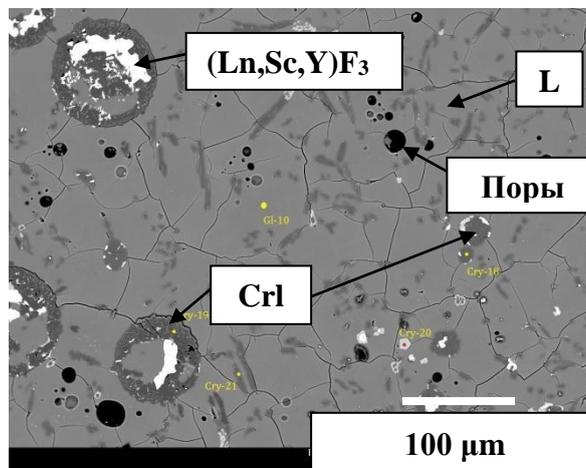


Рис. 37. Полностью закристаллизованные солевые глобулы, концентрирующие фториды REE, Sc и Y  $((Ln,Sc,Y)F_3)$ , погруженные в метастабильное алюмосиликатное стекло (L) (обр. 913). Изображение в BSE.

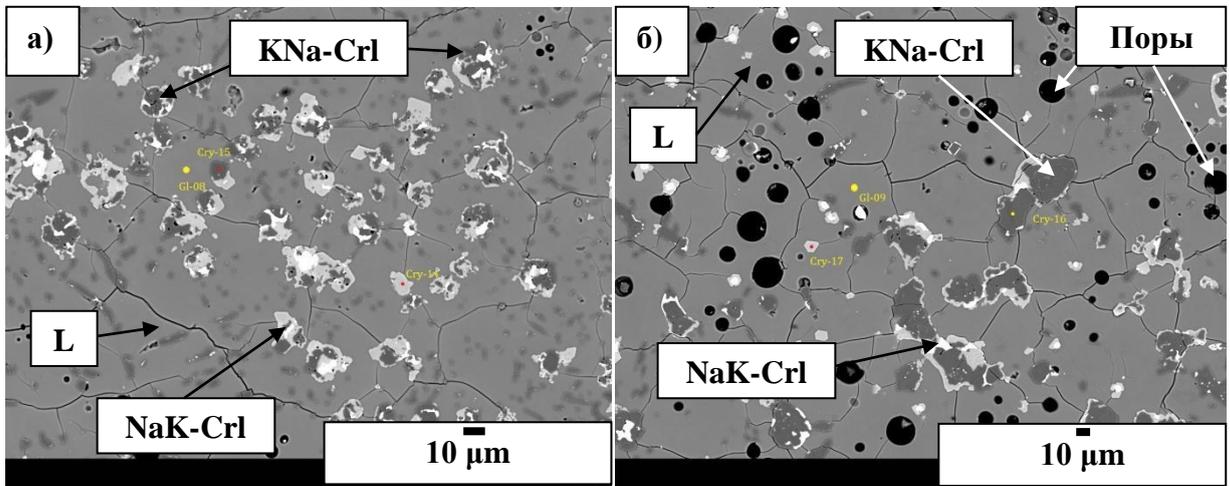


Рис. 38. Кристаллические фазы более калиевого (NaK-CrI) и более натриевого (KNa-CrI) криолита, образующиеся из алюмосиликатного расплава (L).

В продуктах опытов при  $400^{\circ}\text{C}$  нередко в стекле (метастабильном расплаве) встречаются шестигранные кристаллы криолита, находящегося в окружении алюмосиликатного расплава. Нередко кристаллы криолита имеют округлые формы, подобные глобулям. Солевая фаза также накапливает в себе редкоземельные элементы в виде фторидов, которые кристаллизуются как по краям, так и в центре алюмофторидных фаз, а нередко на контакте со стеклом. Следует отметить, что фазы редких земель всегда находятся вблизи солевой фазы.

Алюмосиликатное стекло пористое. Размер пор варьирует от 1-2 до 20-25 мкм в диаметре. Иногда вокруг крупных пор рядом образуется цепочка из пузырьков разных размеров (от 1 до 10 мкм).

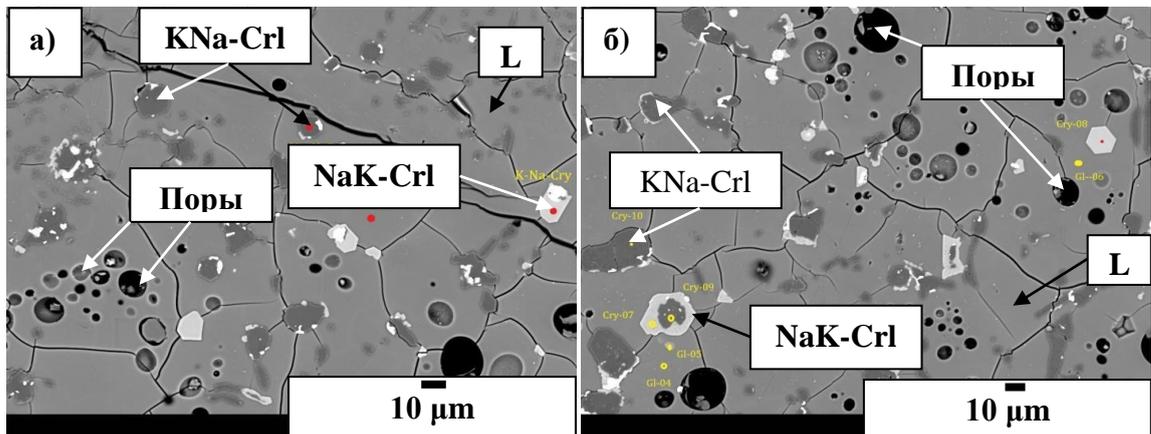


Рис. 39а,б. Пористое алюмосиликатное стекло, в котором кристаллизуются фториды щелочей (KNa-CrI и NaK-CrI) и REE. Изображения в BSE.

Таблица 19. Средние составы чистых алюмосиликатных стекол в опытах 911-913 при 400°C и 1 кбар (мас. %).

Компо- ненты	X 911 Lcl(7)	X912 Lcl	X913 Lcl
Si	31,45	31,49	30,75
Al	6,81	6,98	7,16
Na	1,17	1,21	1,10
K	7,08	7,00	7,46
Li	0,63	1,48	1,26
F	3,59	2,89	3,51
O	49,57	48,93	48,75
Sc	0,01	0,01	0,01
Y	0,00	0,00	0,00
Сумма	100,32	100,00	100,00

Примечание. Данные получены на волновом спектрометре.

Таблица 20. Состав криолита в опытах 911-913 при 400°C и 1 кбар.

№ опыта	Фаза	Кол. Ан.	Li	O	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Sc	Y	Сумма
X911	CrI	13	0,00	0,25	53,28	16,50	0,00	12,75	0,16	18,98	0,01	0,53	0,01	102,46
S911	CrI	13	0,00	0,41	5,40	7,68	0,00	2,50	0,39	14,60	0,01	0,48	0,01	
X912	CrI	2	0,00	0,36	55,15	17,74	0,01	13,13	0,38	16,01	0,01	0,49	0,00	103,29
S912	CrI	2	0,00	0,16	6,06	10,73	0,00	4,05	0,38	19,73	0,01	0,39	0,00	
X913	CrI	7	0,00	0,00	56,09	16,97	0,00	13,74	0,28	15,61	0,01	0,31	0,00	103,01
S913	CrI	7	0,00	0,00	5,58	7,17	0,00	3,32	0,45	15,13	0,01	0,39	0,01	

Примечание. Данные получены на волновом спектрометре.

Состав чистого алюмосиликатного стекла и состав криолита в опытах 911 – 913 представлен в таблицах 19-20.

Стекло по составу соответствует всем ранее полученным опытам, содержание кремния ~ 30-31 мас. %, алюминия 6-7 мас. %, стекло более калиевое, содержит до 1,5 мас. % лития и ~ 3,6 мас. % фтора. Содержание лития приведено по разнице суммы анализа по данным волнового спектрометра.

Чувствительность метода позволила измерить содержание скандия, которого в стекле 0,01 мас. %. Сумма соответствует 100%.

Состав щелочных алюмофторидов соответствует преимущественно эльпасолиту. Ошибка измерений соответствует относительной ошибке  $\pm 2$  мас. %. Щелочные алюмофториды могут содержать до 0,5 мас. % скандия и 0,01 мас. % иттрия.

В данной серии эксперимента поставленная задача не до конца реализована, мы предполагали, что мы получим примерно такую же картину, как и в опытах при 500-600°C и 1 кбар, но только полностью закристаллизованный расплав, но в системе наблюдается метастабильная фаза – переохлажденное алюмосиликатное стекло и полностью закристаллизованный солевой расплав, в котором наблюдаются щелочные алюмофториды и фазы REE. Пока не до конца ясно, какие условия нужно создать, чтобы добиться полной кристаллизации системы, но скорее всего, это связано с большим содержанием фтора и воды в расплаве.

### 3.2. Критерии равновесия в системе

Важным вопросом при проведении экспериментов являются критерии равновесия. В условиях проведения экспериментов образовывались алюмосиликатный и солевой расплавы. При изучении продуктов опытов получались в основном алюмосиликатное стекло и щелочно-алюмофторидные солевые глобулы, представлявшие эти закаленные расплавы. В некоторых опытах в алюмосиликатном стекле образовывались мелкие до 10-15 мкм солевые фазы. И поднимался вопрос, эти фазы существовали во время поддержания заданного режима эксперимента или образовались во время закалки?! В отношении солевых расплавов ответ был однозначный. Солевой расплав не мог быть представлен стеклом, поскольку составляющие его щелочно-алюмофторидные фазы, состоящие из солевых компонентов, не подвергаются закалке, а кристаллизуются в виде солей, в данном случае, фторидов и алюмофторидов.

Приведем критерии, позволяющие различать равновесные и неравновесные (закалочные) фазы. Во-первых, было проведено большое количество экспериментов, в которых воспроизводятся подобные фазовые отношения (равновесными фазами являются алюмосиликатный и щелочно-алюмофторидный расплавы при температурах 800°C, 1 и 2 кбар и ниже), таким образом, первым критерием является *воспроизводимость результатов*. Во-вторых, состав алюмосиликатного стекла и солевых фаз практически не отличаются от эксперимента к эксперименту при заданной температуре и давлении, состав стекол отвечает алюмосиликатным стеклам гранитного состава (Fsp+Qtz) калиевого профиля, обогащенных фтором, а состав солевых фаз в целом отвечает стехиометрии криолита, что говорит о *постоянстве состава фаз*. При более низких температурах появляются самостоятельные фазы, из алюмосиликатного расплава начинают кристаллизоваться кварц, полилитоинит и криолит, а из остаточного солевого расплава кристаллизуется криолит и закалочные фазы LiF – грайсита и фториды REE. В-третьих, исходный состав системы, который был первоначально задан в эксперименте, должен лежать на *прямой линии (конноде)*,

соединяющей составы двух равновесных фаз: точки состава алюмосиликатного расплава (L) и точки состава щелочно-алюмофторидного расплава. Если это условие не соблюдается, значит по правилу фаз, пропущена какая-то фаза, полученная в эксперименте. Точки составов фаз в наших опытах лежат на коннодах (рис. 40).

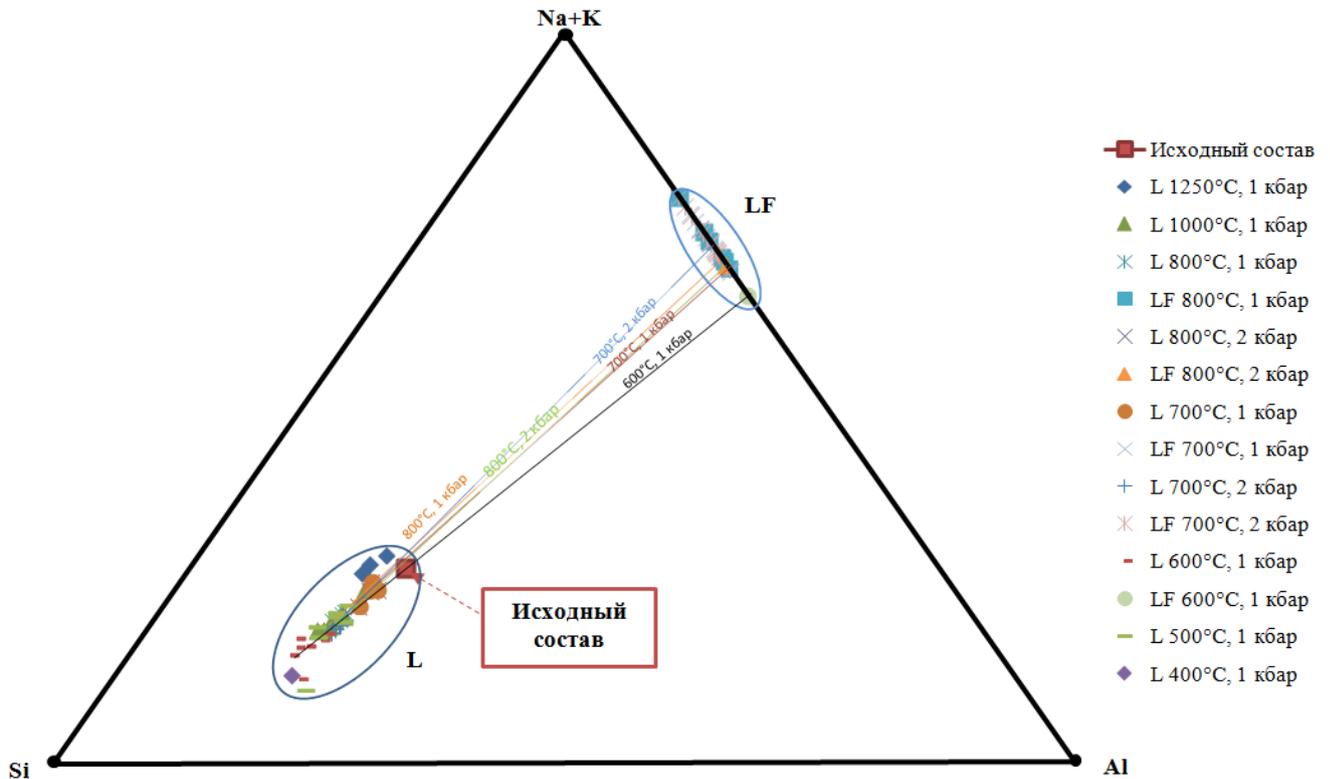


Рис. 40. Конноды, проходящие через исходный состав системы, при температуре 600°C и давлении 1 кбар и температурах 700 и 800°C и давлениях 1 и 2 кбар. Одно из доказательств равновесности системы. Условные обозначения: L – алюмосиликатное стекло, LF – щелочно-алюмофторидная солевая фаза; красный квадрат – исходный состав системы, представленный в таблице 1. Примечания: конноды не построены для 400 и 500°C, потому что не было возможности найти представительную область для измерения остаточного расплава, преимущественно весь расплав уже находится в закристаллизованном состоянии.

В-четвертых, в некоторых экспериментах, например, при 800°C и 1, 2 кбар *внутри солевого глобуля часто встречалось захваченное алюмосиликатное стекло*, что говорит, во-первых, о жидком состоянии фаз во время эксперимента,

а во-вторых, свидетельствует о равновесности солевого и алюмосиликатного расплавов в условиях эксперимента. В-пятых, важнейшим критерием является *морфология фаз и их размер*. Солевые глобулы, равновесные с алюмосиликатным стеклом, имеют большой размер (иногда до 1000 мкм в поперечнике), в отличие от мелких закалочных фаз, размер которых чаще всего не превышал 20-25 мкм и их состав был непостоянен. В них изменялось содержание фтора и щелочей, нельзя было определить, к каким минеральным фазам они относятся, ясно только, что они преимущественно состоят из фторидов щелочей. Скелетные и дендритные кристаллы были продуктами закалки экспериментов и являлись неравновесными фазами, обычно, они образуются за очень короткий срок эксперимента, что укладывается во время закалки наших образцов. Кристаллы криолита, начиная с 700°C и ниже, образуют изометричные кристаллы, иногда подобны многогранникам, иногда образуют округлые очертания, что говорит о равновесности этих фаз в условиях экспериментов, как и других минералов, кристаллизовавшихся из расплава по мере кристаллизации системы. Фторидным фазам свойственна быстрая скорость кристаллизации (Граменицкий и др., 2005). Важным доказательством явления неравновесности мелких закалочных фаз являются эксперименты, проведенные при быстрой закалке. При скорости закалки реактора 150-200°C в секунду не дает возможности образоваться закалочным фазам в алюмосиликатном стекле, и мы видим, чистые стекла с погруженными в них большими (до 250-300 мкм в диаметре) глобулами солевого фторидного состава. А также, нельзя забывать человеческий фактор, режим закалки в точности повторить невозможно, поэтому образование закалочных фаз в точности не воспроизводится, что является дополнительным критерием их выделения (Девятова, 2006).

### 3.3. Фазовая треугольная диаграмма Si-Al-Na+K

Одной из важнейших задач эксперимента было изучение влияния изменения температуры, давления и содержания воды на фазовые отношения в гранитной фтор- и литийсодержащей системе. Ранее для изучаемой системы была получена диаграмма для условий  $800^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1$  кбар (Алферьева, 2012). Составы закаленного алюмосиликатного расплава, равновесного с фторидными фазами при температурах от  $800^{\circ}\text{C}$  до  $400^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1$  и 2 кбар, полученные в вышеописанных экспериментах (глава 3, раздел 3.1), были нанесены на фазовую диаграмму (рис. 41).

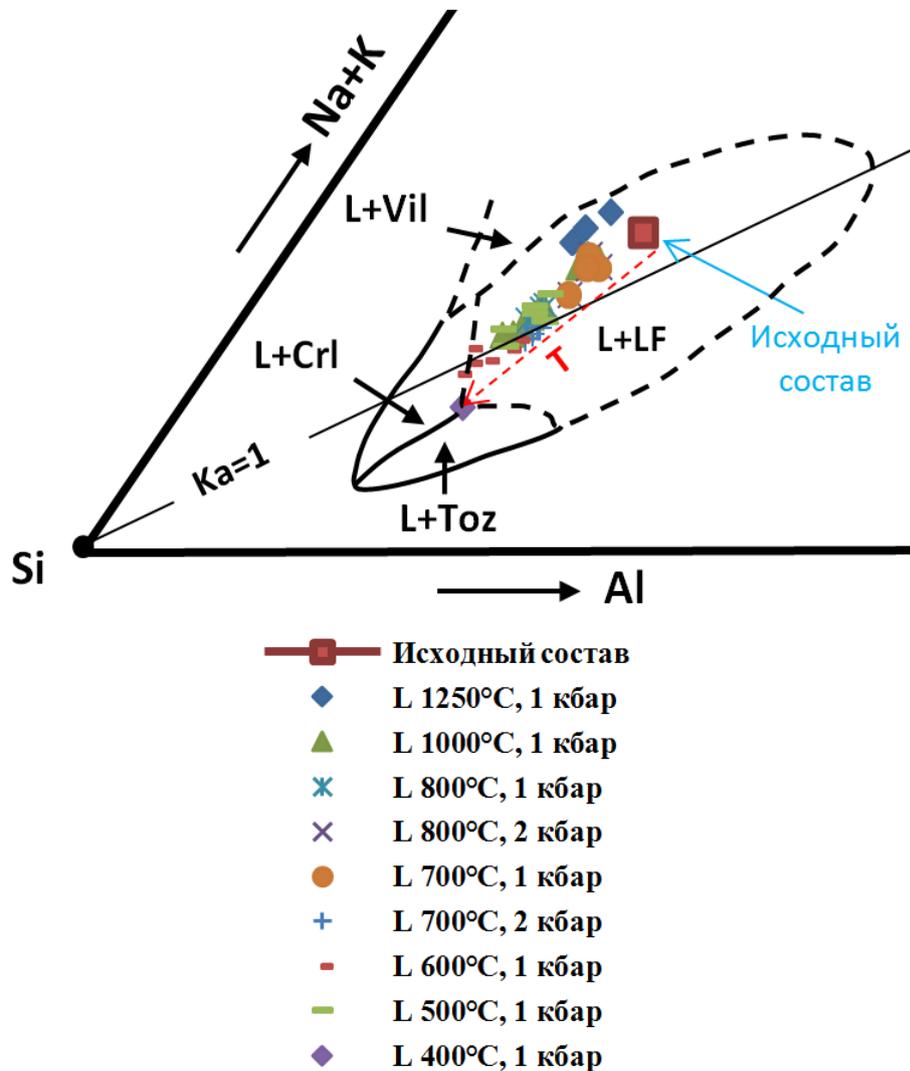


Рис. 41. Проекция призмы  $\text{SiO}_2\text{-AlO}_{1,5}\text{-NaO}_{0,5}\text{-SiF}_4\text{-AlF}_3\text{-NaF}$  на основание Si-Al-Na+K составов алюмосиликатных стекол (в ат.% элементов от суммы

Si+Al+Na+K) при  $T = 800^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1$  кбар (Алферьева, 2012 с изменениями). Условные обозначения: CrI – криолит, Vil – виллиомит, Toz – топаз, Ka – линия агпаитности  $(\text{Na}+\text{K}/\text{Al})$ . Сплошные линии – достоверные границы устойчивости алюмосиликатного расплава и его составов, равновесных с различными фазами, прерывистые линии – границы, требующие уточнения.

Все экспериментальные точки попадают в область агпаитового алюмосиликатного расплава (L), равновесного с алюмофторидным расплавом (LF). При понижении температуры от  $1250^{\circ}\text{C}$  до  $400^{\circ}\text{C}$  состав расплава становится более кремнеземистым и менее щелочным, потому что щелочи и часть глинозема уходят в кристаллические фазы. С понижением температуры снижается коэффициент агпаитности расплава (от 1,3 и до 0,8). Состав закаленного расплава при  $600^{\circ}\text{C}$  и 1 кбар приближается к полю сосуществования с криолитом (уже уходит от равновесия с LF). При  $400^{\circ}\text{C}$  и 1 кбар состав закаленного переохлажденного расплава приближается к полю сосуществования с криолитом и топазом.

**Глава 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**

Распределение REE, Sc, Y изучалось для диапазона температур от 500 до 600°C и давления 1 кбар и от 700 до 800 и давления 1 и 2 кбар. Поведение лития изучалось при температурах 700°C и давлении 1 и 2 кбар и при температуре 800°C и давлении 1 и 2 кбар. Вначале рассмотрим распределение главных компонентов между алюмосиликатным и солевым расплавами в модельной гранитной системе при 800°C и 1 и 2 кбар (Щекина и др., 2020).

**4.1. Межфазовое распределение главных породообразующих элементов при 800°C и 1 и 2 кбар**

Содержание главных породообразующих элементов определялось в продуктах всех проведенных опытов, таблицы которых приведены в главе 3. Баланс масс для главных породообразующих элементов системы между исходным и измеренным количеством элемента не превышает точности анализа. Значения стандартных отклонений для кремния, алюминия, натрия и калия не превышают первых десятых процента. Наблюдаются 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. Коэффициенты разделения ( $KD_i = C_i^{LF} / C_i^L$ ) для алюминия и калия близки к 1. В некоторых экспериментах, например, оп. 775, коэффициенты разделения отличаются от других, что, возможно, связано с неоднородностью фторидной фазы. При измерении относительных количеств фаз показано, что при увеличении содержания воды в системе уменьшается количество солевой фазы относительно алюмосиликатной (от 15 до 8% при 1 кбар и от 17 до 9% при 2 кбар). Количество кислорода в закалочном алюмосиликатном стекле превышает необходимое для насыщения зарядов катионов. Оно в большей степени может относиться к растворенной в расплаве воде. Скорее всего, с этим связано превышение суммы при анализе стекла на микрозонде ( $100 \pm 2$  мас. %).

Суммы, превышающие 102%, появляются в алюмосиликатных стеклах с содержанием фтора  $\geq 15\%$ . Для улучшения измерений требуется отдельная методическая работа, которая в дальнейшем будет проведена. Заниженные суммы в анализах солевых фаз, скорее всего, связаны с высокой пористостью фаз, неоднородностью состава и высокими содержаниями фтора (40-60%), не столь точно определенным в солевой алюмофторидной фазе на микрозонде, как остальные главные компоненты. В солевых глобулах образуются закалочные кристаллы LiF, литий на микрозонде не измеряется, поэтому суммы тоже могут быть из-за этого занижены. Также, нельзя забывать, что в систему была добавлена вода, которая могла присутствовать в виде микровключений и в виде флюидной фазы, присутствующей в системе (Щекина и др., 2020).

#### **4.2. Распределение лития между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами в системе в зависимости от давления и содержания воды**

В работе впервые были выполнены систематические определения лития в алюмосиликатном и щелочно-алюмофторидном расплавах при различных температурах, давлениях и содержаниях воды в системе (глава 3, табл. 7, 8, 9а,б, 18). При содержании лития 1,26-1,38 мас. % в исходном составе его можно считать одним из главных элементов. В системе без лития наблюдается равновесие алюмосиликатный расплав – криолит, а при добавлении 1 мас. % лития в системе изменяются фазовые отношения, в равновесии с алюмосиликатным расплавом находится алюмофторидный расплав. Поле криолита, равновесного с алюмосиликатным расплавом, при этом уменьшается. В наших экспериментах литий преимущественно накапливается в солевой фазе. При давлении 1 кбар содержания лития в солевой фазе изменяются от 4,8 до 11,23 мас. %, тогда как в алюмосиликатной фазе его содержания изменяются от 0,5 до 0,98 мас. %. Коэффициенты разделения ( $KD_{Li} = C_{Li}^{LF} / C_{Li}^L$ ) при 1 кбар составляют от 9,23 до 13,24. При увеличении давления поведение лития меняется. Содержания лития в солевой фазе уменьшаются до 1,7-5,2, а в алюмосиликатной увеличиваются до 2,2 (рис. 42). Наибольшие коэффициенты разделения, как при 1, так и 2 кбар, наблюдаются в опытах, в которых содержания воды  $> 5$  мас. %.

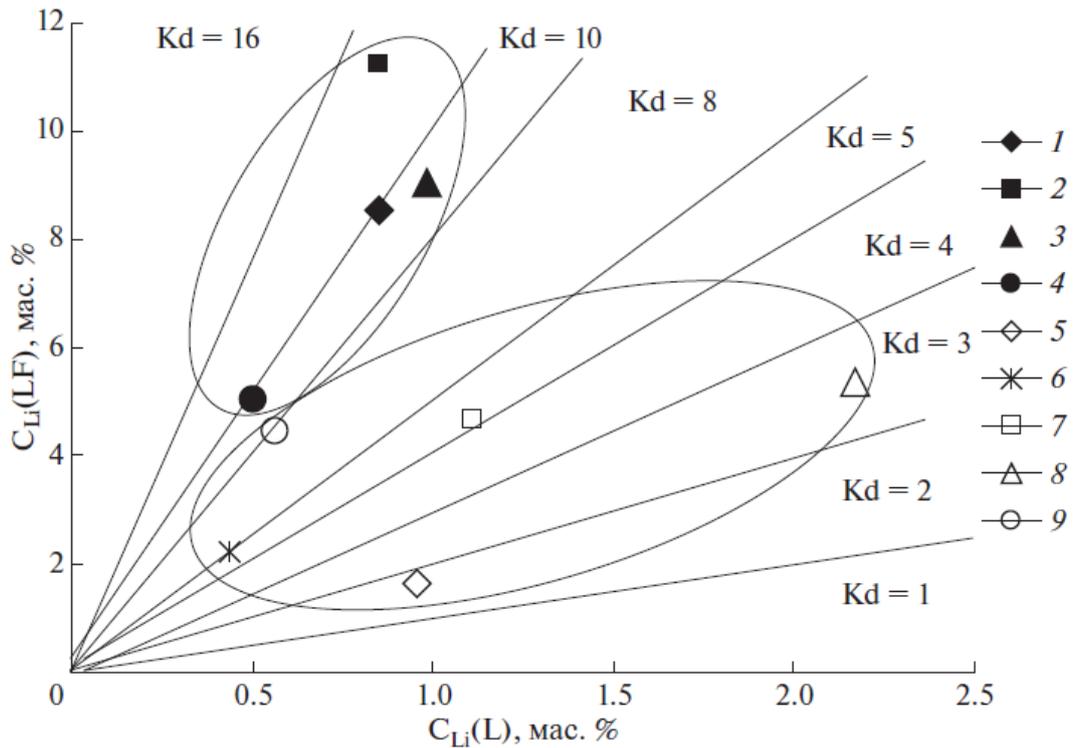


Рис. 42. Распределение Li между алюмосиликатным (L) и солевым (LF) расплавами при 800°C и давлении 1 и 2 кбар (Щекина и др., 2020).

Условные обозначения: 1, 2, 3, 4 – опыты 775–778 при 1 кбар; 5, 6, 7, 8, 9 – опыты 784–788 при 2 кбар. Содержание воды в системе, соответственно, 2,06; 5,12; 9,34; 13,27; 2,44; 4,94; 11,11; 12,89 мас. %. Составы определены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: 1, 6, 9 – с помощью приставки для лазерной абляции; 2, 3, 4, 5, 7, 8 путем растворения проб. Линии соответствуют коэффициентам разделения (LF/L), равным от 1 до 16.

Таким образом, повышение давления уменьшает концентрацию лития в солевом расплаве и повышает концентрацию лития в силикатном расплаве. Увеличение содержания воды слабо проявляется на поведении лития.

#### 4.3. Распределение REE, иттрия и скандия между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 800°C и 1 кбар

По данным, представленным в предыдущей главе 3, табл. 7-8 и рис. 13-14, можно видеть, что во всех опытах при 800°C и 1 кбар содержания REE, скандия и иттрия более, чем на порядок больше в солевой фазе, чем в алюмосиликатном стекле. При постановке экспериментов ставилась задача изучить влияние

давления и концентрации воды на характер распределения REE между алюмосиликатным и солевым расплавами. Преимущественно для всех опытов данные получены методом ICP MS путем анализа из раствора, но в оп. 775, 784-785 данные REE, иттрия, скандия и лития получены методом лазерной абляции в аншлифах. Известно, что ошибка измерения этим методом увеличивается при уменьшении диаметра пучка лазера менее 50 мкм. Поэтому обычно проводили анализ с размером пучка лазера от 50 до 100 мкм, реже 25 мкм при анализе мелких выделений фаз. Для оп. 785 данные представлены методом лазерной абляции, потому что для этих результатов удалось соблюсти баланс масс лучше, чем по данным, полученным из раствора методом ICP MS (Щекина и др., 2020).

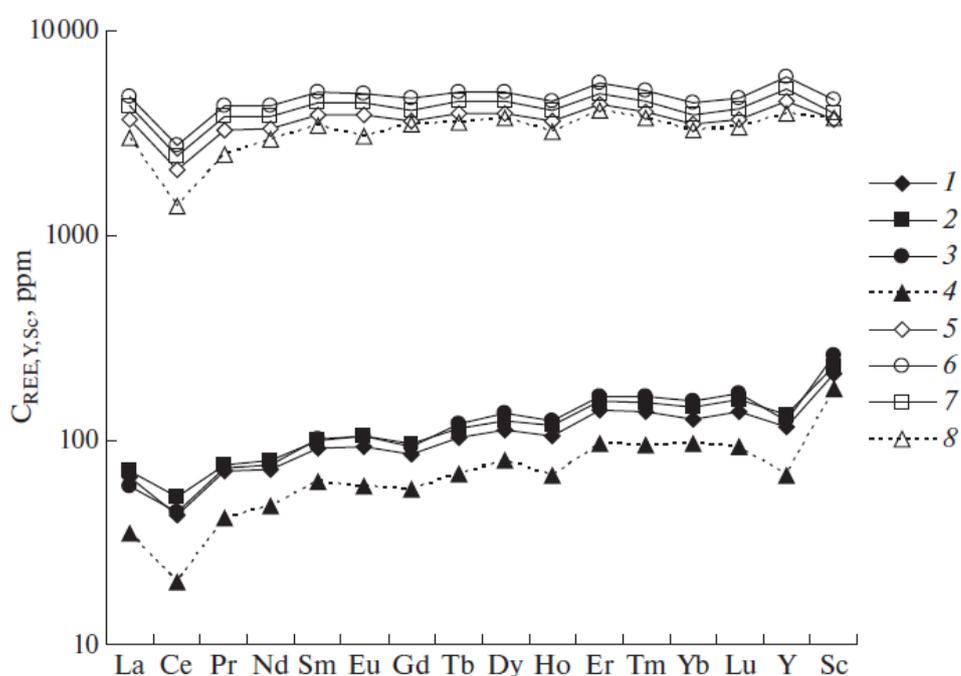


Рис. 43. Различие содержаний  $C_{\text{REE,Y,Sc}}$  (ppm) в алюмосиликатном L (1–4) и солевом LF расплавах (5–8) при  $800^{\circ}\text{C}$ , 1 кбар и различных концентрациях воды (мас. %) (Щекина, Русак и др., 2020). Условные обозначения: 1, 5 – 2,06%, опыт 776; 2, 6 – 4,12%, опыт 778; 3, 7 – 9,34%, опыт 777; 4, 8 – 13,27%, опыт 775. Пунктирные линии построены по данным метода лазерной абляции.

Как видно из рис. 43, содержания REE от La до Lu в алюмосиликатном стекле повышаются, но не монотонно. Для всех опытов содержание церия, гадолиния и гольмия в алюмосиликатном стекле меньше, а европия, диспрозия и

эрбия – больше, чем у соседних элементов. Иттрий ведет себя подобно средним REE (тербию, диспрозию, гольмию, эрбию), а содержания скандия выше, чем у других элементов, что связано с большим сродством его с алюмосиликатным расплавом. Минимум по церию, может быть связан с зависимостью его поведения от окислительно-восстановительных условий. При буфере NNO, создаваемом установкой высокого газового давления, устойчивым оксидом является  $\text{CeO}_2$ . Поведение REE в солевой фазе похоже на их поведение, как и в алюмосиликатной фазе. Все максимумы и минимумы по всем перечисленным выше элементам, сохраняются. Противоположным является только поведение Y и Sc.

Концентрации REE, иттрия и скандия, определенные в алюмосиликатном стекле и в солевой фазе, чаще всего ниже по сумме, чем исходные содержания, что может быть связано с наличием не анализированных фаз с высокими содержаниями этих элементов, а именно, фторидами REE. В экспериментах между глобулями и алюмосиликатным стеклом часто образовывались каймы белого цвета в BSE, которые при закалке образовывали фториды REE. Эти каймы были настолько мелкие, что проанализировать их не представляло возможности. А также их нельзя было отобрать для анализа методом ICP MS. Оценка баланса масс REE показала, что для полного баланса должно быть примерно 0,005 весовых долей редкоземельных фторидов. Поскольку в каймы входит большее количество REE, то количество, которое, вероятно, не попало в пробу при анализе из раствора, должно привести к уменьшению измеряемых концентраций. Каймы также не захватывались лазерным пучком методом LA-ICP-MS, во избежание попадания в анализируемую область, алюмосиликатного стекла.

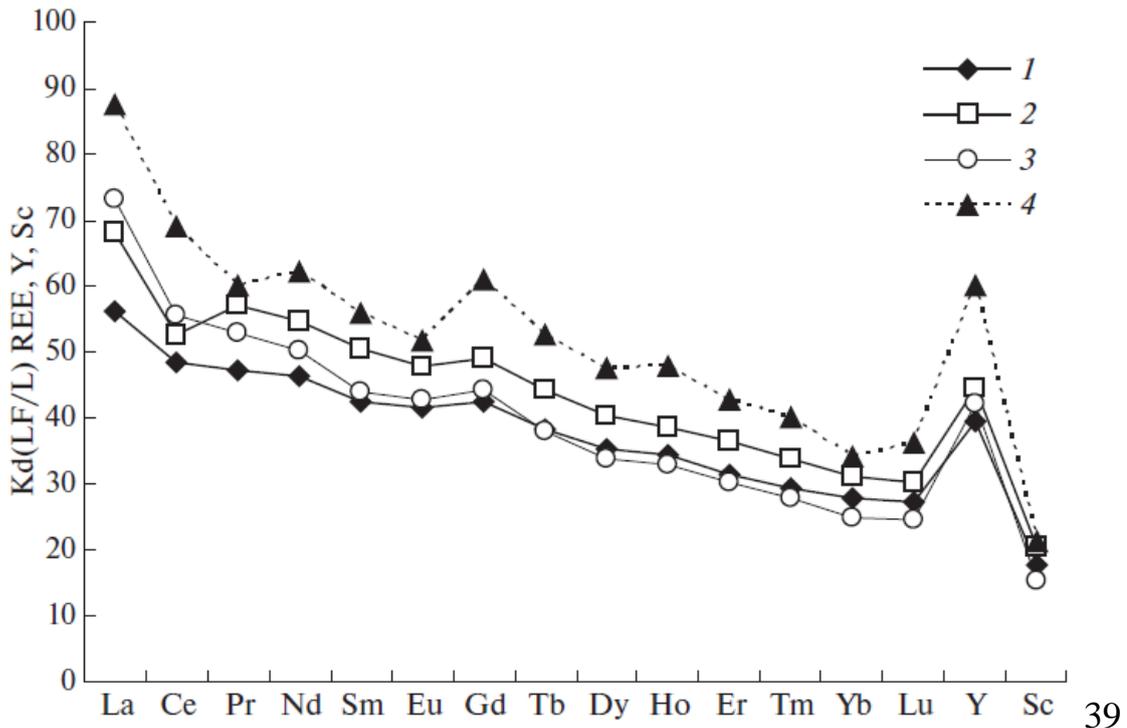


Рис. 44. Коэффициенты разделения REE, Y и Sc между солевым и алюмосиликатным расплавами при 800°C и 1 кбар и различных содержаниях воды в системе: 1 – 2,06%, опыт 776; 2 – 5,12%, опыт 778; 3 – 9,34%, опыт 777; 4 – 13,27%, опыт 775 (Щекина и др., 2020). Пунктирные линии построены по данным метода лазерной абляции.

Коэффициенты разделения редкоземельных элементов ( $KD_{REE} = C_{REE}^{LF} / C_{REE}^L$ ) между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 1 кбар имеют высокие значения от 15 до 73 (от La к Lu). Они монотонно понижаются от легких к тяжелым REE (рис. 44). Наблюдаются небольшие максимумы для гадолиния по сравнению с коэффициентами разделения близлежащих элементов: европия и тербия. Для  $KD_{Ce}$  проявлены минимумы в оп. 776 и оп. 778 при содержаниях 2,06 и 5,12 мас. % воды. Наиболее высокие коэффициенты разделения REE, Sc, Y и Li характерны для оп. 778 с содержанием воды 5,12 мас. %. Значения коэффициентов разделения для лантана и церия сходны в оп. 778 и 777, с содержаниями воды 5,12 и 9,34 мас. %. Однако, начиная с празеодима, спектры KD расходятся. Поведение KD, начиная с самария, для опытов 776 и 777 с содержанием воды 2,06 и 9,34 мас. % практически не имеет отличий.  $KD_{Sc}$  во

всех опытах ниже, чем  $KD$  всех REE и Y. Значения  $KD_Y$  всегда близки к значениям легких REE (Щекина и др., 2020).

Зависимость содержаний элементов от добавленной в систему воды практически отсутствует.

#### 4.4. Распределение REE, иттрия и скандия между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 800°C и 2 кбар

Увеличение давления от 1 до 2 кбар влияет на распределение REE, Y и Sc между солевой фазой и алюмосиликатным стеклом. Уменьшаются содержания перечисленных элементов в солевой фазе, тогда как в алюмосиликатном стекле наоборот, увеличиваются (рис. 45). Однако преимущественное накопление REE в солевой фазе сохраняется, также как и тенденция повышения содержаний REE от легких к тяжелым. Поведение Y и Sc становится чуть более похожим, они уже не расходятся столь заметно, как при 1 кбар. Во всех опытах проявлен максимум по гадолинию. В оп. 786 с содержанием воды 4,94 мас. % проявлен минимум для церия. Данные в таблице 8 для опытов 784 и 785 получены методом лазерной абляции. Данные лазерной абляции дают более высокие коэффициенты разделения REE, но в целом они характеризуются подобными тенденциями изменений концентраций REE, что и данные ICP MS (Щекина и др., 2020).

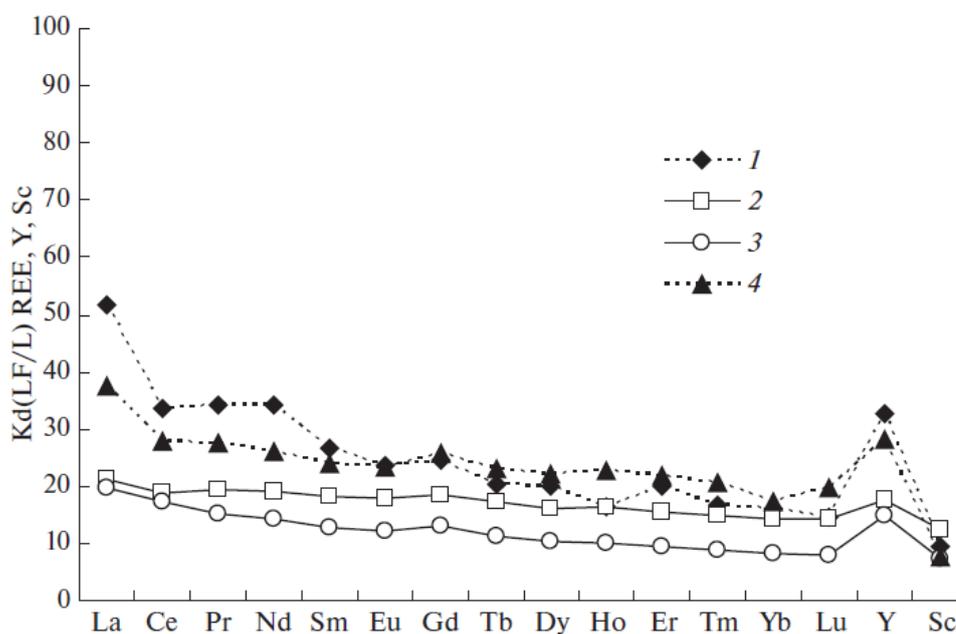


Рис. 45. Коэффициенты разделения REE, Y и Sc между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 800°C и 2 кбар с различными исходными содержаниями воды в системе (мас. %): 1 – 2,44%, опыт 785; 2 – 4,94%, опыт 786; 3 – 11,11%, опыт 787; 4 – 12,89%, опыт 784. Пунктирные линии построены по данным метода лазерной абляции (Щекина и др., 2020).

При увеличении давления содержания REE, Y и Sc сближаются (рис. 46) в алюмосиликатном и солевом расплавах. Разное содержание воды практически не влияет на содержание REE в расплаве, но наблюдается небольшое увеличение концентраций REE, Y и Sc, как в солевом, так и в силикатном расплаве при увеличении содержания воды в системе.

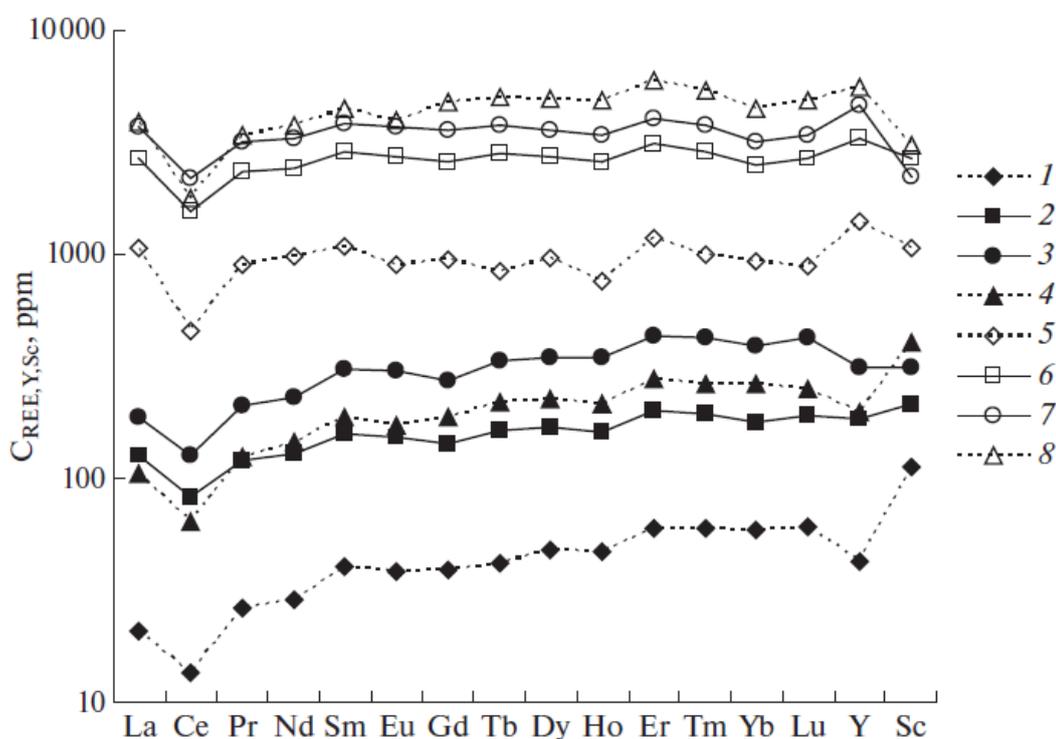


Рис. 46. Сближение содержаний  $C_{\text{REE,Y,Sc}}$  (ppm) в алюмосиликатном L (1–4) и солевом LF расплавах (5–8) при 800°C, 2 кбар и различных концентрациях воды (мас. %): 1, 5 – 2,4%, опыт 785; 2, 6 – 4,94%, опыт 786; 3, 7 – 11,11%, опыт 787; 4, 8 – 12,89%, опыт 784. Пунктирные линии построены по данным метода лазерной абляции (Щекина и др., 2020).

При увеличении давления коэффициенты разделения REE, Sc и Y уменьшаются. Увеличение воды в системе практически не влияет на поведение REE.

#### 4.5. Распределение редкоземельных элементов, иттрия, скандия и лития между расплавами и водным флюидом при 800°C и 2 кбар

Важным вопросом при постановке эксперимента было изучение распределения REE между расплавами и флюидом. Автор отдавал себе отчет, что возможности изучения закалочного флюида может дать только приблизительную оценку состава флюидной фазы, но и эти сведения представляют интерес. В серии опытов в данной работе 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 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 (рис. 47). Содержания иттрия и редкоземельных элементов в алюмосиликатном стекле выше содержаний в водном флюиде в тысячи раз, а для скандия в сотни раз. Поведение REE сходно для всех опытов. Наблюдаются отличия в спектрах для празеодима и неодима, коэффициенты разделения ( $KD_{Pr,Nd} = C_{Pr,Nd}^{Fl} / C_{Pr,Nd}^L$ ) которых дают максимумы по отношению к соседним элементам - церию и самарию (оп. 785 – 2,44 мас. % H<sub>2</sub>O, оп. 787 – 11,11 мас. % H<sub>2</sub>O). Коэффициенты разделения иттрия понижаются по отношению ко всем  $KD_{REE}$  для оп. 785 (2,44 мас. % H<sub>2</sub>O) и для оп. 786 (4,94 мас. %). И напротив, коэффициенты разделения скандия 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. Различия в коэффициентах разделения между водным флюидом и алюмосиликатным стеклом, получившиеся при анализе редкоземельных элементов методом LA-ICP-MS в алюмосиликатном стекле, превышают в 2 – 4 раза значения ICP-MS, потому что содержания REE в алюмосиликатных стеклах выше при измерении методом из раствора (Щекина и др., 2020).

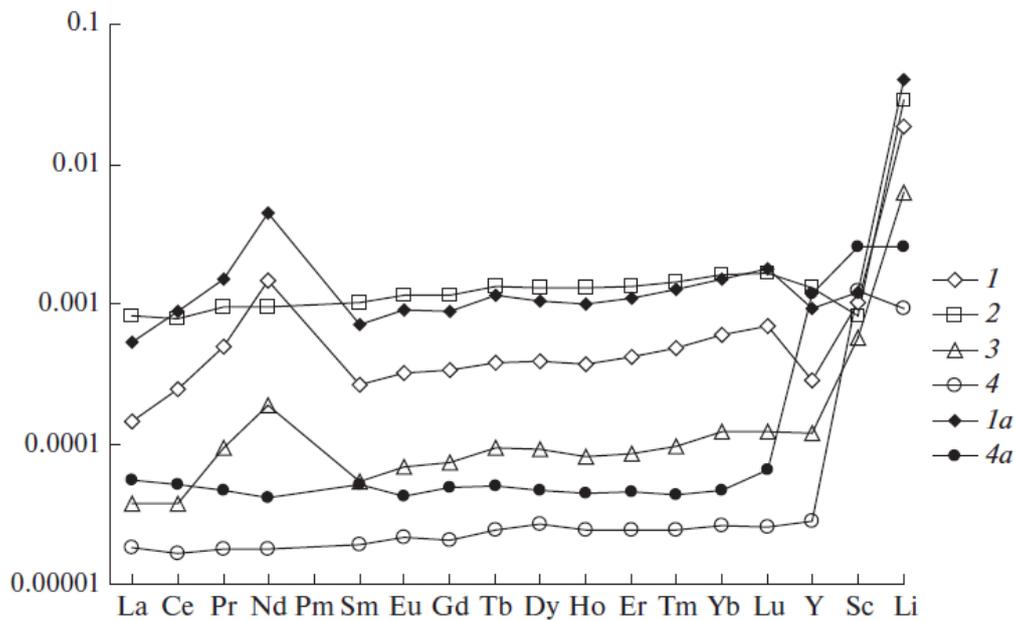


Рис. 47. Распределение редкоземельных элементов и лития ( $KD_{\text{REE, Y, Sc, Li}}$ ) между водным флюидом и силикатным расплавом (F/L) при  $800^\circ\text{C}$  и 2 кбар в опытах с различными исходными содержаниями воды в системе (мас. %): 1 – 2,44%, опыт 785; 2 – 4,94%, опыт 786; 3 – 11,11%, опыт 787; 4 – 12,89%, опыт 784; 1a и 4a – данные по содержанию REE, Y, Sc, Li в L для опытов 785 и 784, полученные методом лазерной абляции (Щекина и др., 2020).

Таким образом, эксперименты по распределению REE, Sc и Y при  $800^\circ\text{C}$  показали, что преимущественно все редкоземельные элементы, скандий и иттрий распределяются в солевой расплав, а в водный флюид является самой обедненной фазой (Щекина и др., 2020).

#### 4.6. Распределение REE, иттрия и скандия между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при $700^\circ\text{C}$ и 1 и 2 кбар

Коэффициенты разделения редкоземельных элементов между солевым и алюмосиликатным расплавами увеличиваются при  $700^\circ\text{C}$  (1 и 2 кбар) по сравнению с таковыми при  $800^\circ\text{C}$  (Щекина и др., 2020). В экспериментах, проведенных при  $800^\circ\text{C}$ , коэффициенты разделения KD для всех редкоземельных элементов, Sc и Y между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 1 кбар имеют значения от 21 до 73 по данным ICP – MS. При  $700^\circ\text{C}$  и 1 кбар

коэффициенты разделения для церия ( $KD_{Ce} = C_{Ce}^{LF} / C_{Ce}^L$ ) достигают 85 при содержании воды 27 мас. % (рис. 48а). Коэффициенты разделения для скандия не превышают 17 при 1 кбар (рис. 48а). Скандий в большей степени может входить в состав алюмосиликатного расплава, тогда как иттрий преимущественно накапливается в солевой фазе, подобно легким REE ( $KD_Y = 74$  в оп. 821). В каждом спектре значения коэффициентов разделения REE монотонно понижаются с увеличением атомного номера от La к Lu (рис. 48а).

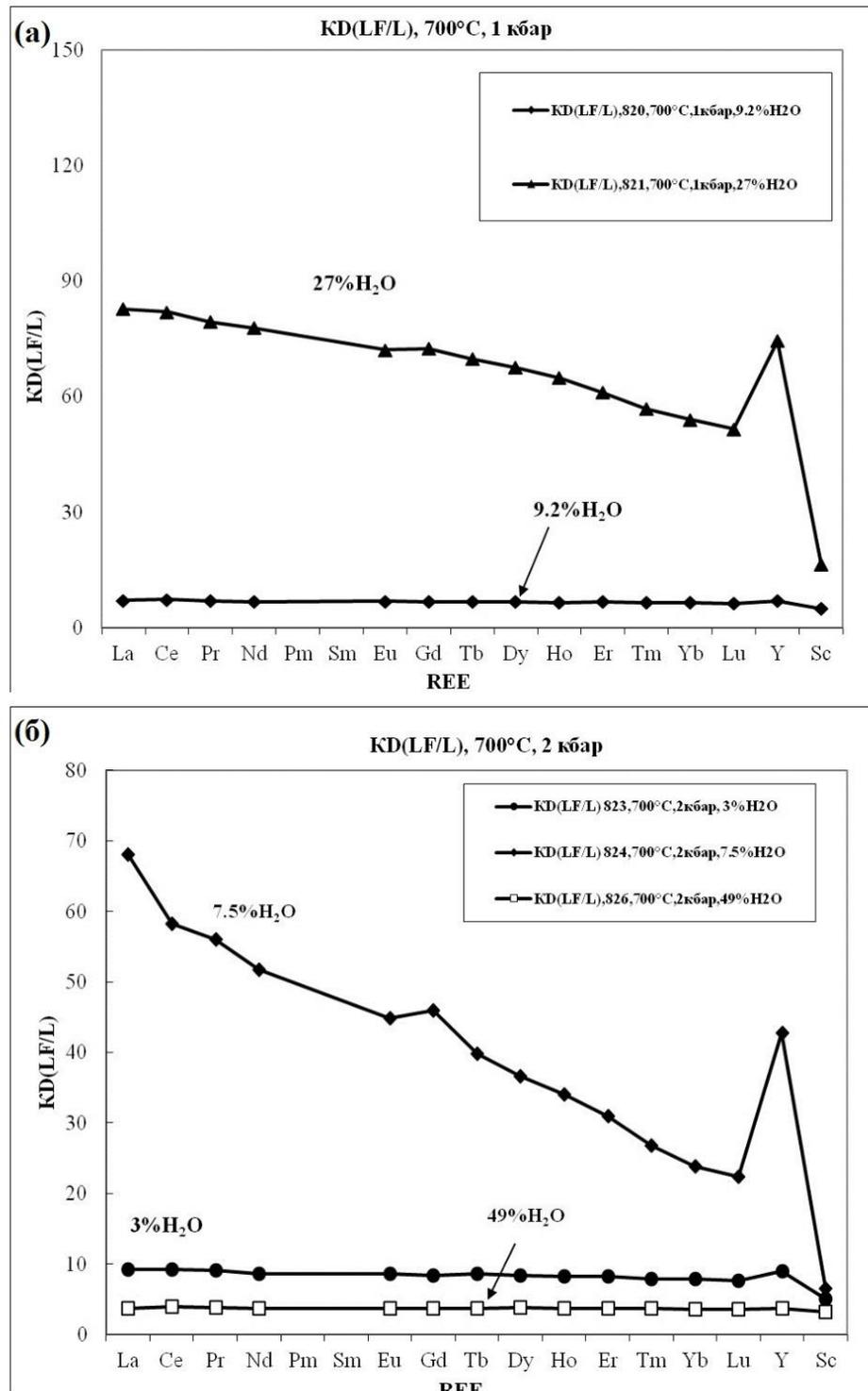


Рис. 48. Коэффициенты разделения REE, Y и Sc между солевым и алюмосиликатным расплавами при 700°C, 1 (а) и 2 кбар (б) и разных содержаниях воды в системе (Rusak et al., 2024).

Для 700°C и 1 кбар наблюдается возрастание содержания  $KD_{REE}$  при увеличении концентрации воды, но для 2 кбар это проявлено менее определенно

(рис. 48б). Возможно, это можно объяснить увеличением количества флюидной фазы, но данный вопрос требует дальнейшего исследования.

При увеличении давления от 1 до 2 кбар (рис. 48б) происходит изменение характера распределения REE, а именно, уменьшение коэффициентов разделения  $KD_{REE,Y,Sc}$  между солевым и алюмосиликатным расплавами, как это имело место при 800°C (Щекина и др., 2020). Это явление остается не до конца понятным, но независимо от изменения давления и содержания воды в системе при 700°C все REE, Y и Sc всегда распределяются в пользу алюмофторидного солевого расплава (Rusak et al., 2024).

#### **4.7. Распределение лития между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 700°C и 1 и 2 кбар и при 800°C и 1 и 2 кбар с разным содержанием воды**

Как следует из содержания главы (3, 3.1.5), главной причиной проявления несмесимости в гранитной системе является присутствие в ней наряду с фтором лития в количестве более 1 мас. %. Литий всегда накапливается в солевой фазе. Также ведут себя REE, иттрий и скандий. Значения коэффициентов разделения лития ( $KD_{Li} = C_{Li}^{LF} / C_{Li}^L$ ) между алюмофторидной, солевой фазой и алюмосиликатным стеклом при содержании воды в системе от 2 до 20 мас. % при 800°C варьируют от 9 до 12. Исключением является опыт с содержанием воды 5,1 мас. % воды, коэффициент разделения лития в котором равен 4. Скорее всего, это связано с захватом подстилающего алюмосиликатного стекла при анализе методом лазерной абляции, т.к. повышены содержания кремния и калия. При содержании воды до 50 мас. % коэффициенты разделения уменьшаются до 6. При температуре 800°C и давлении 2 кбар и содержании воды в системе 11-13 мас. % коэффициенты разделения лития между солевой фазой и алюмосиликатным стеклом близки к величинам при 1 кбар. При повышении содержания воды от 2,5 до 5 мас. %  $KD_{Li}$  не выше 7.

При давлении 2 кбар в интервале содержания воды от 2 до 13 мас. % наблюдается тенденция к повышению коэффициентов разделения лития при увеличении содержания воды в системе (рис. 49).

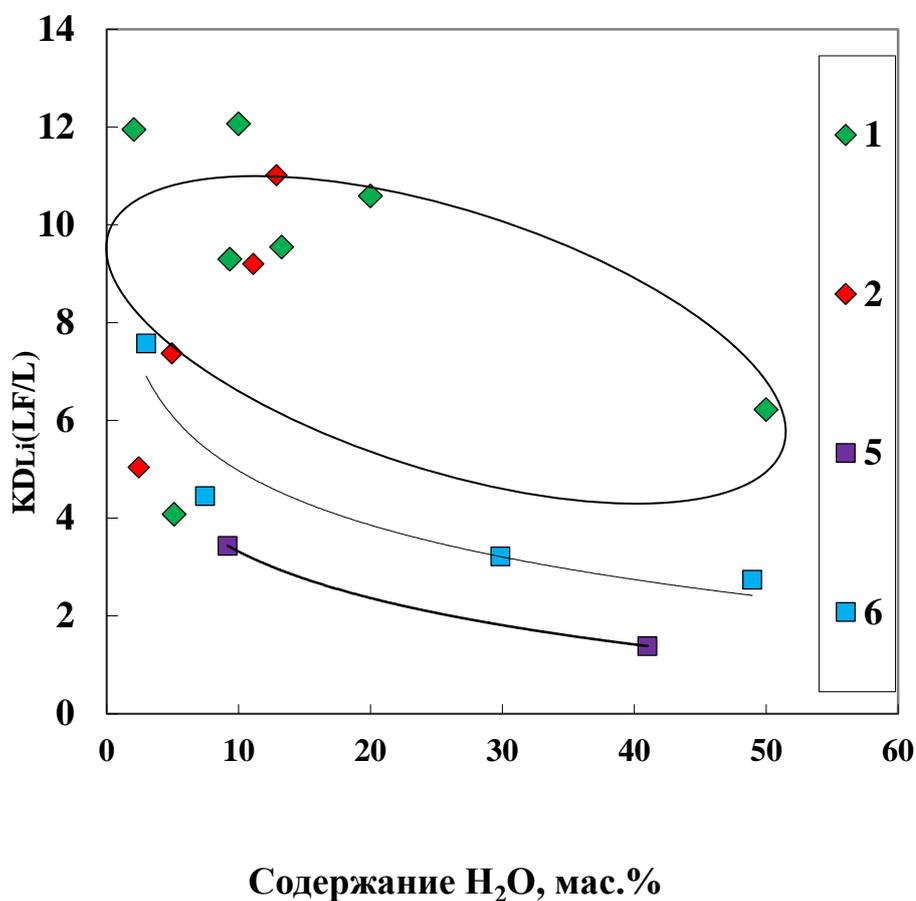


Рис. 49. Зависимость значений коэффициента разделения Li ( $KD_{Li}(LF/L)$ ) от содержания воды в системе в мас. %. Условные обозначения: 800°C: 1 - 1 кбар; 2 – 2 кбар; 700°C: 5 – 1кбар; 6 – 2 кбар (Щекина, Русак и др., 2021).

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, но при увеличении содержания воды до 30 и 50 мас. %  $KD_{Li}$  заметно уменьшаются и равны 3,2 и 2,7. 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 (5 к 8), полученных при 800°C. Также, наблюдается, что коэффициенты разделения лития уменьшаются при понижении температуры при тех же давлениях (1 и 2 кбар).

Была показана связь  $KD_{Li}$  с содержанием лития относительно суммы щелочей ( $C_{Li}/(C_{Li}+C_{Na}+C_{K})$ ) в алюмосиликатном стекле и солевой, алюмофторидной фазе. Коэффициент разделения лития между солевой фазой и алюмосиликатным стеклом увеличивается при возрастании относительного содержания лития в солевой фазе и уменьшается в алюмосиликатной. Возможно, это связано с давлением, что с повышением давления литий охотнее входит в алюмосиликатный расплав, а не в солевую фазу. Увеличение воды подобным образом действует на систему (Щекина и др., 2021).

#### **4.8. Распределение редкоземельных элементов, иттрия и скандия между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при более низких температурах (500-600°C) с разным содержанием воды**

Важным наблюдением оказалось обнаружение в солевой фазе остаточного (после кристаллизации криолита) расплава, насыщенного редкоземельными элементами, находящегося в метастабильном состоянии вплоть до 500°C. Концентрации REE в нем достигают более 10 мас. %. Коэффициенты разделения между алюмофторидной (LF) и алюмосиликатной (L) фазами породообразующих элементов по-разному проявляются в зависимости от температуры эксперимента (рис. 50) (Щекина и др., 2022).

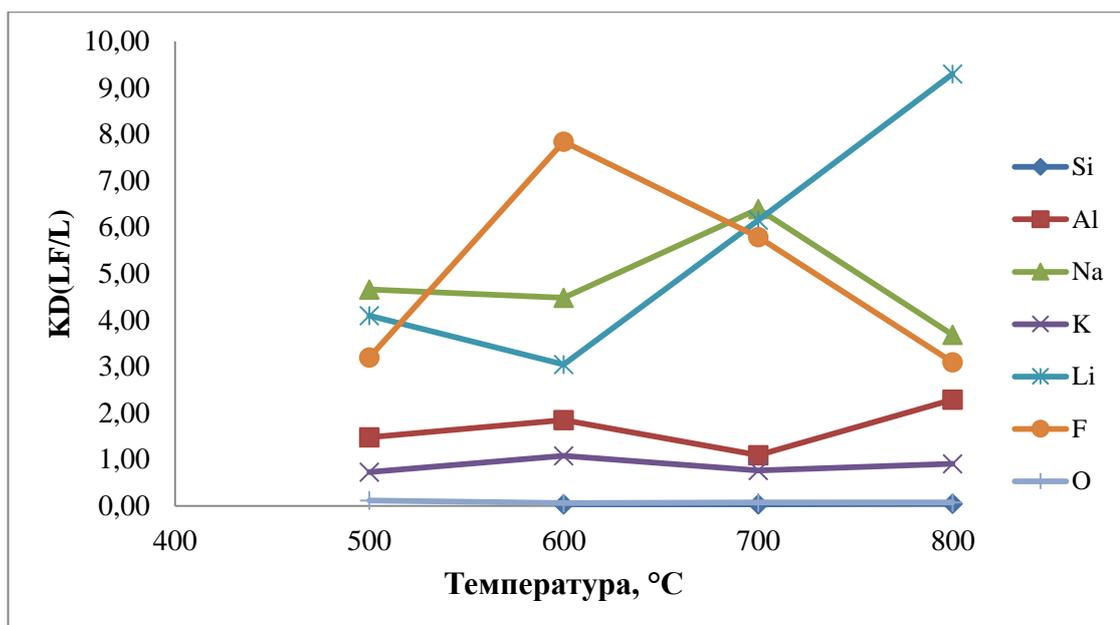


Рис. 50. Зависимость коэффициента  $KD(LF/L)$  разделения Si, Al, Na, K, Li и F от температуры. Примечание: L – алюмосиликатный расплав, LF – алюмофторидный расплав, с возможным частичным захватом других фаз глобуля при анализе Li методом La-абляции (Щекина и др., 2022).

Коэффициент разделения кремния ( $KD_{Si}(LF/L)$ ) между солевым и алюмосиликатным расплавами остается всегда низким, потому что кремний практически не растворяется в солевой фазе; для калия – KD близок к 1, и практически постоянный при всех температурах. Коэффициенты разделения натрия, лития и фтора ( $KD_{Na,Li,F}(LF/L)$ ) обычно значительно больше 2, поскольку преимущественно распределяются в пользу солевой фазы. При некоторых температурах есть прямая связь коэффициентов разделения Na с F или Na и Li с F. Переменчивость поведения и связей элементов друг с другом осложняется кристаллизацией фаз при охлаждении системы.  $KD_{Li}(LF/L)$  максимальный при 800°C, по-видимому, потому, что при этой температуре солевая фаза является гомогенной, не включающей никаких Li-содержащих фаз, кроме расплава. Можно сделать заключение, рассматривая рис. 50, что на коэффициенты разделения оказывают влияние фазовые отношения в системе (Щекина и др., 2022).

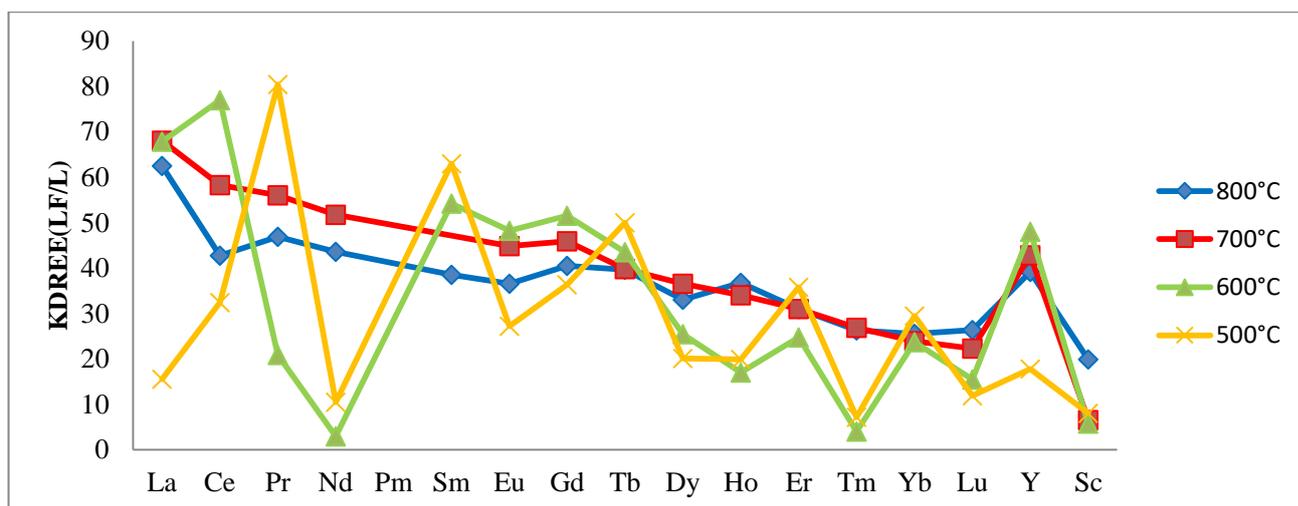


Рис. 51. Связь коэффициентов разделения  $KD(LF/L)$  с температурой (Щекина и др., 2022).

Характер спектров коэффициентов разделения редкоземельных элементов между алюмосиликатным и солевым расплавами связан с температурой (рис. 51). При 700-800°C в условиях сосуществования солевого и алюмосиликатного расплавов  $KD(LF/L)$  плавно уменьшаются от легких к тяжелым REE. По мере понижения температуры и кристаллизации системы появляются резкие отклонения в ходе спектров  $KD(LF/L)$  для некоторых элементов (Nd, Tm и некоторых других), которые, скорее всего, связаны с невозможностью получения представительных анализов неоднородных участков остаточного солевого расплава.

## Глава 5. Парагенетические особенности криолитсодержащих редкометалльных гранитов

При постановке задач экспериментов в гранитной системе с фтором, литием и редкими элементами предполагалось, что выявление фазовых отношений в системе в широком интервале температур от ликвидуса до солидуса и давлении 1 и 2 кбар, позволит оценить условия формирования криолитсодержащих гранитов и объяснить их редкометалльную специализацию.

Было предпринято исследование криолитсодержащих редкометалльных гранитов с целью сравнения взаимоотношений порообразующих минералов с самим криолитом и минералами редких элементов в природных гранитах и сопоставления их с фазовыми отношениями главных минералов, криолита, литий- и фторсодержащих фаз, а также фаз редких элементов, полученных в эксперименте.

Криолит – минерал редкометалльных гранитов, найденный в Гренландии на месторождении Ивигтут. Его название происходит от греческих слов «крио и литос», обозначающих «ледяной камень». Криолит изначально использовали для получения каустической соды. Криолит является рудой для получения алюминия. Криолит применяют как флюс при сварке алюминия, в производстве стекла и эмалей в керамической промышленности, иногда, как катализатор. В настоящее время чаще применяют не природный криолит, а синтетический (Минералы..., 1963).

Природный криолит относится к группе фторидов (алюмофторидов) с минералогической формулой  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Он относится к структурному типу эльпасолита – криолита и имеет моноклинную сингонию. При температуре  $565^\circ\text{C}$  криолит переходит в кубическую сингонию, а при температуре  $881^\circ\text{C}$  криолит переходит в гексагональную модификацию и остается в этой структуре до температуры плавления  $1013^\circ\text{C}$  (Минералы..., 1963).

В структуре криолита слегка деформированные октаэдры  $\text{AlF}_6$  находятся в вершинах и в центре элементарной кубической ячейки. Между ними расположены атомы натрия. Октаэдры  $\text{NaF}_6$  находятся на серединах

вертикальных ребер и в центрах базальных плоскостей элементарной ячейки (рис. 52).

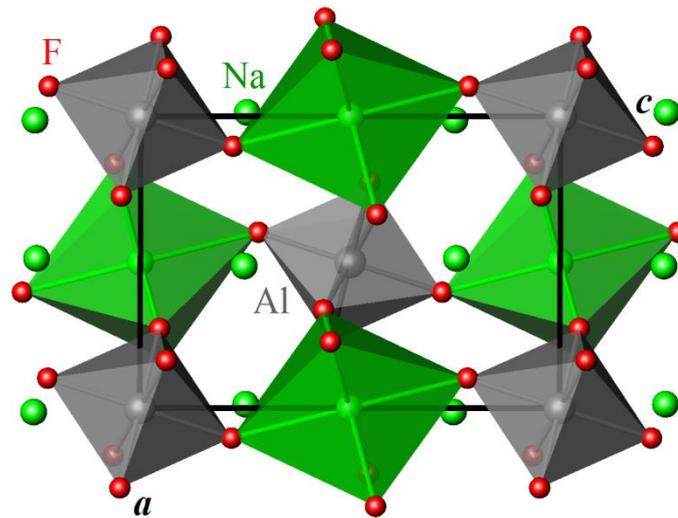


Рис. 52. Кристаллографическая структура криолита ([https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f3/Cryolite\\_RT\\_ac.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f3/Cryolite_RT_ac.png)).

Между  $\text{AlF}_6$  октаэдрами в криолите находятся атомы натрия, в эльпасолите ( $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ ) между этими же октаэдрами находятся атомы калия и натрия. В криолитионите ( $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{LiF}_4)_3$ ), который имеет гранатоподобную структуру, имеется двойной комплекс в виде  $\text{LiF}_4$ -тетраэдров, соединяющих  $\text{AlF}_6$ -октаэдры, и между ними в промежутках находятся атомы натрия (Минералы..., 1963; Якубович и др., 1997).

Криолит является акцессорным или второстепенным минералом редкометальных гранитов и пегматитов, но нередко он образует гнездовые скопления, жилы, линзы. Выделения криолита имеют согласные границы с породообразующими минералами гранитов – крупными порфировыми выделениями кварца (часто горошковидными), лейстами плагиоклаза (альбита), ксеноморфными кристаллами калиевого полевого шпата (микроклина), идиоморфными кристаллами литиевой слюды (полилитнионитом, циннвальдитом), щелочными пироксеном и амфиболом (эгирином и рибекитом). Криолит равномерно распределен в гранитах, размеры его отдельных кристаллов или скоплений (агрегатов) колеблются от 40-50 до 5000 и более мкм (Rusak et al., 2024). Иногда криолит образует крупные тела до 300 метров в диаметре, как на

месторождении Ивигтут (Pauly, Bailey, 1999), или протяженные тела, достигающие в длину 200 метров по простиранию массива, как на Катугинском месторождении (Скляр и др., 2016). Катугинское месторождение является крупнейшим по запасам тантала, ниобия, урана, циркония, иттрия, редкоземельных элементов и криолита. В нем чаще всего представлен гнездовой криолит (рис. 53), а также встречаются прожилково-вкрапленные выделения.

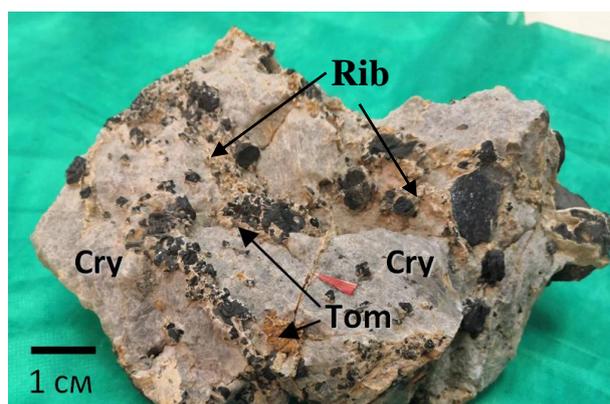


Рис. 53. Гнездовой криолит с прожилками томсенолита (красная стрелка на фото) и черными кристаллами пирохлора с Катугинского месторождения. Представительный образец из коллекции музея ВИМС.

Большое количество научных работ по расплавленным и кристалло-флюидным включениям из минералов, насыщенных фтором пород (литий-фтористых гранитов, онгонитов и пегматитов), подтверждают представления о присутствии солевой фазы при образовании перечисленных пород.

Реальность существования криолита в расплаве гранита подтверждена находками фторидных фаз состава криолита в расплавленных включениях (рис. 54) из вкрапленников кварца порфировых гранитов массива Ары-Булак (Забайкалье) (Перетяжко, Савина, 2010), а также в расплавленных включениях в породах кислого состава (Царева и др., 1993; Коваленко и др., 1996; Баданина и др., 2010; Андреева и др., 2018; Reif, 2004; Thomas et al., 2005). В данной работе расплавленные включения не изучались.

В пегматитах Волыни были обнаружены кристаллы криолита в крупных включениях из кристаллов топаза и мориона (Царева и др., 1993). Одним из доказательств кристаллизации криолита из расплава является их нахождение в

породообразующих минералах в виде включений, например, кристаллы криолита в кварце и топазе пегматитов Волыни (Калюжный, 1958; Лазаренко, 1973). Подобные образования получены и нами в экспериментах при 500°C (рис. 30, 32).

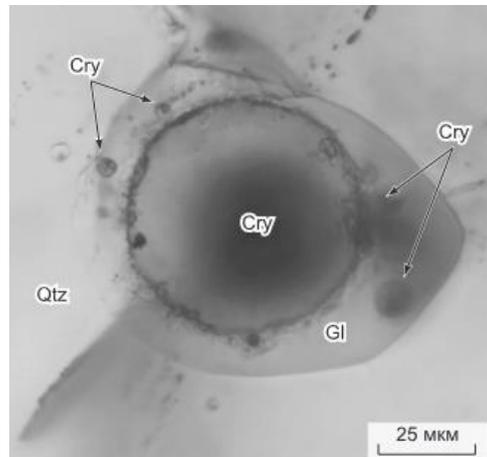


Рис. 54. Крупные (~ 45 мкм) и мелкие (до 10 мкм) шарообразные выделения криолитоподобной фазы (Перетяжко, Савина, 2010).

Физико-химические параметры пегматитовой магмы соответствуют температурам 700-530°C, давлению водного флюида 2,6-3 кбар. Содержание H<sub>2</sub>O составляет 7 мас. %, F – 5,1 мас. % (Щекина и др., 2013). Выявленные условия существования расплавов при изучении природных расплавных включений близки к условиям проведенных нами экспериментов в рассматриваемой гранитной системе с фтором, литием и водой. Это позволяет использовать данные по изученным нами фазовым отношениям при анализе природных парагенезисов.

В России наиболее известными содержащими криолит редкометальными месторождениями, связанными с гранитными массивами, являются Катугинское в Забайкальском крае, Зашихинское в Иркутской области и Улуг-Танзекское в республике Тыва (рис. 55). Все эти месторождения богаты по запасам тантала, ниобия, циркония, тяжелых редких земель, иттрия, криолита и другими (Rusak et al., 2024).



Рис. 55. Схема размещения основных месторождений тантала в России (по В.В. Рябцеву и др., 2006 с изменениями): 1-3 – месторождения (1 – Nb-Ta; 2 – Ta; 3 – разрабатываемые); 4 – предприятия по разработке руд (<https://prezentacii.org/upload/cloud/19/04/138692/images/screen4.jpg>)

Зашихинское, Катугинское и Улуг-Танзекское месторождения стали объектами нашего исследования (рис. 56, 57, 58). Описания строений изучаемых массивов и химический состав пород широко представлены в следующих работах (Гречищев и др., 2010; Архангельская и др., 2012; Бескин, 2014; Склярков и др., 2016, Алымова, Владыкин, 2018; Донская и др., 2018 и др.).

а)

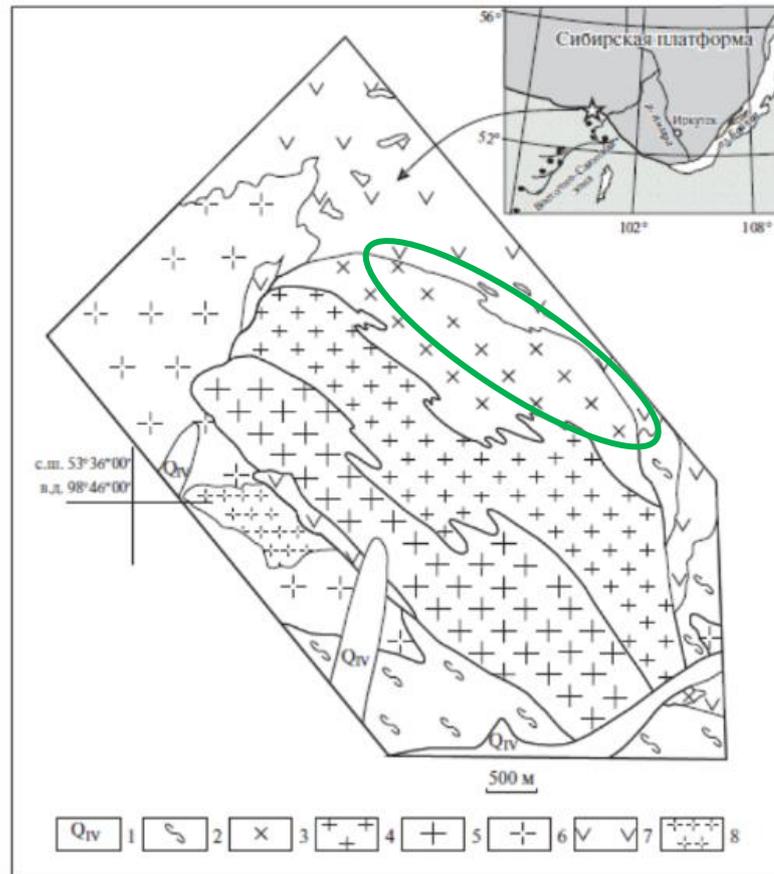


Рис. 56. Схема геологического строения **Зашихинского массива** (Архангельская и др., 2012; Алымова, Владыкин, 2018 с дополнениями автора).

«Условные обозначения: 1 – четвертичные отложения ( $Q_{IV}$ ). Зашихинский массив: 3 – кварц-альбитовые граниты и альбититы массива (фация III), 4 – лейкократовые кварц-альбит-микроклиновые граниты (фация II), 5 – амфиболсодержащие кварц-микроклин-альбитовые граниты (фация I). Среднепалеозойские интрузивные породы: 6 – пегматоидные амфиболовые граниты, 7 – граниты, сиениты, граносиениты огнитского комплекса ( $D_{2og}$ ), 8 – диориты хойто-окинского комплекса ( $Pz_1ho$ ). Раннепротерозойские интрузивные породы: 2 – сланцы, микрогнейсы, амфиболиты бирюсинской свиты ( $PR_1br_2$ )» (Алымова, Владыкин, 2018).

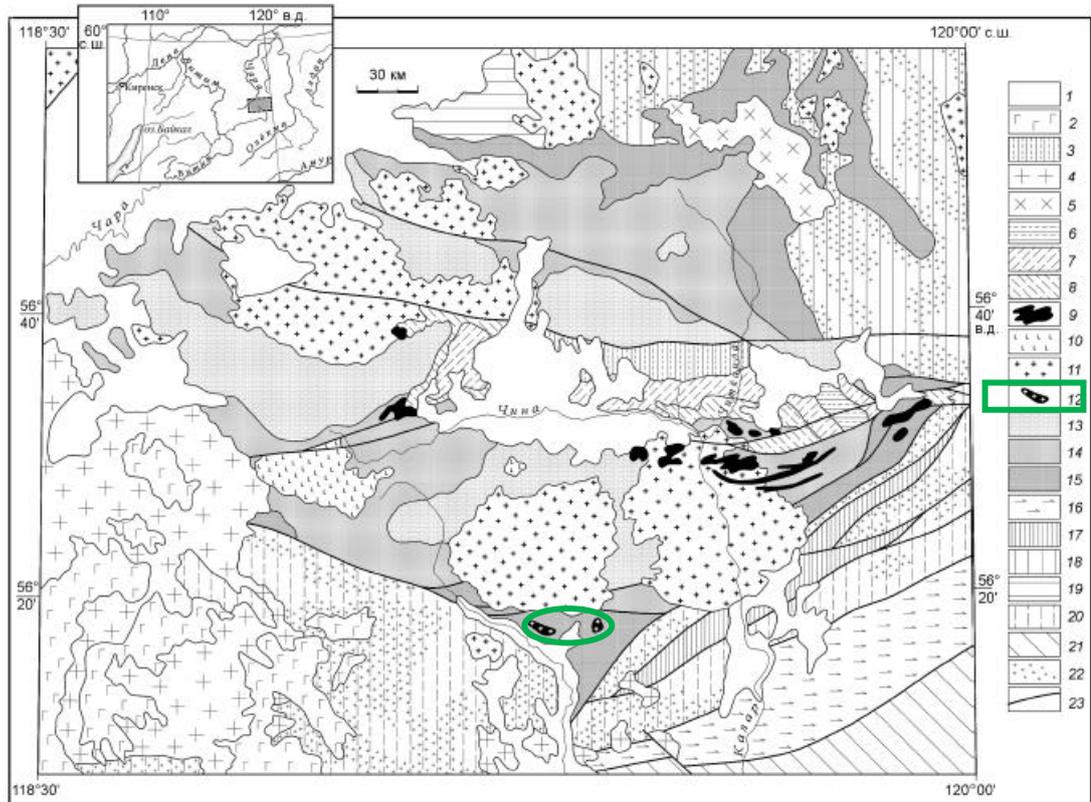


Рис. 57. Схематическая геологическая карта Удоканской подзоны Кодаро-Удоканского прогиба (Подковыров и др., 2006; Скляр и др., 2016 с дополнениями автора).

«Условные обозначения: 1 – четвертичные отложения; 2 – платобазальты ( $N_2-Q$ ); 3 – юрские угленосные терригенные отложения; 4 – граниты, гранодиориты, граносиениты и монцониты ингамакитского комплекса ( $PZ_3$ ); 5 – нефелиновые сиениты, граносиениты и монцониты ханинского комплекса ( $PZ_3$ ); 6 – пестроцветные отложения ордовика; 7 – пестроцветные отложения кембрия; 8 – пестроцветные отложения венда; 9 – габбро-долериты, габбро и долеритовые порфириты доросского комплекса; 10 – расслоенные плутоны чинейского комплекса; 11 – граниты кодарского комплекса; 12 – **редкометалльные граниты катугинского комплекса**; 13-15 – карбонатно-терригенные отложения

удоканской надсерии: 13 – кеменская подсерия, 14 – чинейская подсерия, 15 – кодарская серия; 16 – анортозиты каларского комплекса; 17 – слабометаморфизованные осадочно-вулканогенные толщи субганского комплекса; 18 – тоналит-трондьемитовые ортогнейсы олекминского комплекса; 19 – чарская толща (гранат-биотитовые и гранат-гиперстен-биотитовые ( $\pm$  силлиманит, кордиерит) плагиогнейсы, основные кристаллические сланцы, кварциты и магнетитовые кварциты); 20 – каларская толща (гранат-биотитовые ( $\pm$  силлиманит,  $\pm$  гиперстен) плагиогнейсы с прослоями и линзами двупироксеновых кристаллических сланцев, известково-силикатных пород, кварцитов и магнетитовых кварцитов); 21 – метаморфические и магматические комплексы Селенгино-Станового супертеррейна Центрально-Азиатского подвижного пояса; 22 – области широкого распространения докембрийских гранитоидов; 23 – разрывные нарушения» (Скляр и др., 2016).

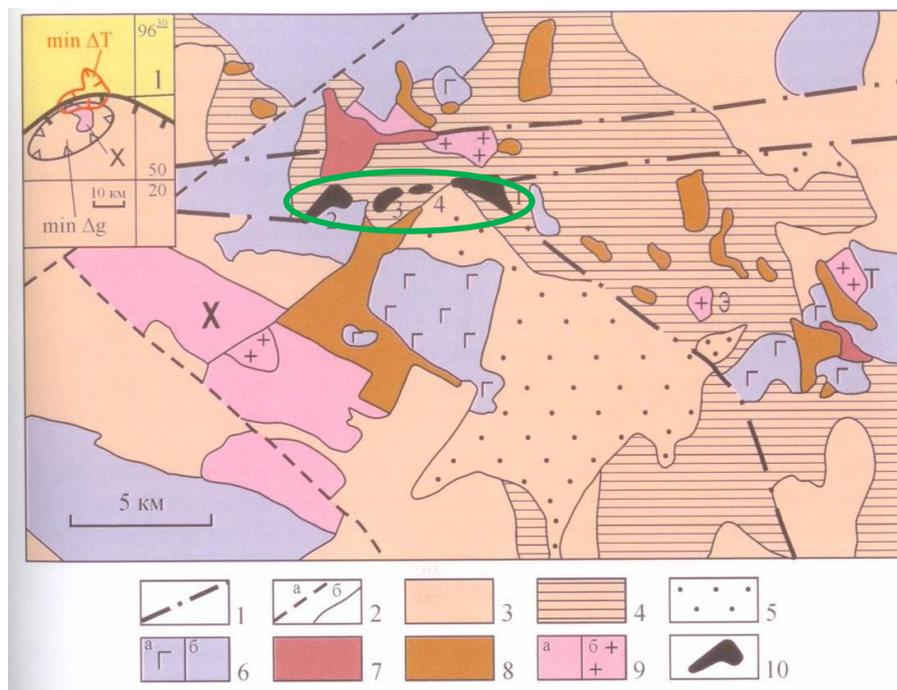


Рис. 58. Схематическая геологическая карта **Улуг-Танзекского рудного узла** (Гаврилова и др., 1972; Хомичев и др., 2009; Бескин, 2014 с дополнениями автора).

«1 – разломы в системах Агардакского (широтные) и Центрально-Сангиленского (юго-восточные) линеаментов; 2 – прочие разломы (а) и другие, главным образом, тектонические, границы (б); 3 – 5 – протерозойский кристаллический субстрат: 3 – гнейсы амфиболовые, биотит-амфиболовые, биотитовые и двуслюдяные кристаллические сланцы и гранитоиды; 4 – мраморы, чаще белые, реже серые, обычно графитистые, с пластами кристаллических сланцев и гнейсов; 5 – гнейсограниты, гранодиориты, граниты (часто калишпатизированные кыстарыкские), мигматиты; 6 – 10 – палеозойские интрузивные серии, от древних к молодым: 6 – кембрийская (мажлык-таннуольская) серия: а – габбро, габбро-диориты и диориты, б – гранодиориты, и плагиограниты; 7-10 – ранне-среднепалеозойская серия: 7 – нефелиновые сиениты (сангиленские, когеретабанские); 8 – сиениты, кварцевые сиениты, граносиениты, в том числе с щелочными темноцветными минералами (сангиленские); 9 – граниты (а), аляскиты (б); (местами – по периферии массивов – граносиениты и сиениты); в том числе с щелочными темноцветными минералами (бреньские); 10 – **редкометальные щелочные граниты (улугтанзекские)**» (Бескин, 2014).

Обозначения массивов на карте: Х – Харлыгский, Э – Верхне-Эрзинский, Т – Тарбагатайский, **1- Улуг-Танзекский**, 2 – Буренский, 3 – Олений, 4 – Новотанзекский.

Зелеными овалами выделены области на разрезах, где находили редкометальные криолитсодержащие граниты (по литературным источникам; по образцам, которые были отобраны при полевых исследованиях Бычковым А.Ю. (2022 г.) с горизонтов, выделенных зеленым овалом на схеме геологического строения Зашихинского месторождения).

Нами были изучены представительные образцы из музея ВИМС, которые наиболее полно демонстрировали взаимосвязь криолита и рудных минералов в граните. Из отобранных образцов гранитов, представленных ниже на рис. 59, 72,

79, можно выделить типичные парагенезисы Улуг-Танзекского, Зашихинского и Катугинского месторождений.

### 5.1. Улуг-Танзекское месторождение

Породы из Улуг-Танзекского месторождения представляют собой щелочные криолитсодержащие редкометальные граниты (рис. 59), к которым приурочено месторождение комплексных редкометальных руд (Ta, Nb, Zr, Hf, TR, U, Li, криолит) (Rusak et al., 2024).

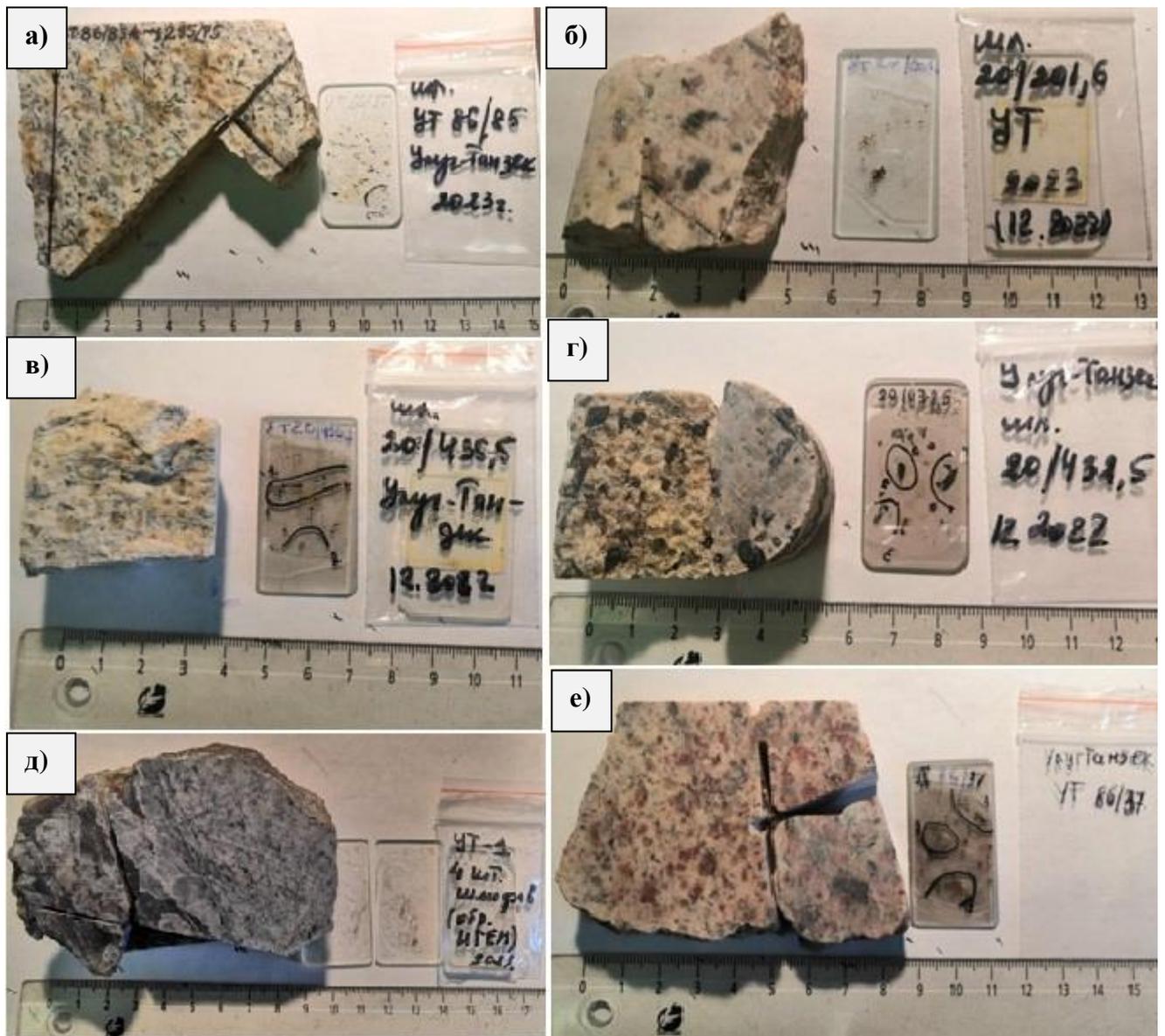


Рис. 59. Представительные образцы редкометальных криолитсодержащих гранитов из Улуг-Танзекского месторождения: а) лейкократовый гранит с черными кристаллами рибекита ( $\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ) и следами ожелезнения (обр. УТ 86/85); б) альбитизированный гранит с темноцветным

рибекитом и рудным минералом – гагаринитом ( $\text{NaCaYF}_6$ ) (обр. УТ 20/201,6); в) альбитизированный гранит с горошковидным кварцем (обр. 20/435,5); г) серый гранит с горошковидным кварцем, кристаллами эгирина ( $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ ), рибекита и криолита ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) (обр. 20/432,5); д) контакт серого гранита с криолитом (обр. УТ-1, ИГЕМ РАН); е) розовый гранит с гагаринитом и пироксеном ( $(\text{NaCa})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$ ) (УТ 86/37).

На рис. 59 показаны представительные образцы редкометалльных криолитсодержащих гранитов Улуг-Танзекского месторождения. На рис. 59а представлен образец УТ 86/85 лейкократового гранита с черными удлиненными кристаллами рибекита, вокруг которого видны следы ожелезнения (светло-бурые пятна). В граните наблюдаются мелкие округлые кристаллы криолита среди калиевого полевого шпата (микроклина). В работе (Гречищев и др., 2010) подобная порода называется редкометалльный рибекитовый гранит. Гранит имеет массивную текстуру и среднезернистую структуру. Основными породообразующими минералами являются альбит, микроклин (часто с микроклиновой решеткой), кварц (часто горошковидный), рибекит и мелкие чешуйки слюды (циннвальдит, полилитионит). Встречаются мелкие вкрапления рудной фазы - пироксена. На рис. 59б представлен альбитизированный гранит с крупными темноцветными кристаллами рибекита и мелкими кристаллами гагаринита (рубинового цвета) (обр. 20/201,6). Большая часть образца сложена альбитом, микроклином, кварцем и литиевой слюдой (полилитионитом). Слюда образует как мелкие, так и крупные чешуйки. Текстура массивная, структура среднезернистая. На рис. 59в представлен альбитизированный гранит с горошковидным кварцем (обр. 20/435,5). Такой гранит является типичным образцом для Улуг-Танзекского месторождения. Гранит имеет массивную текстуру и порфировую структуру. Основная масса представлена калиевым полевым шпатом, альбитом, кварцем, литиевой слюдой и криолитом. Акцессорными являются циркон и магнетит. Заметны вторичные изменения – ожелезнение. В образце встречается полилитионит, криолит, кристаллизующиеся

совместно с рудными минералами: пироклором, гагаринитом, колумбитом, а также акцессорными – цирконом и магнетитом. Образцом № 20/432,5 является серый гранит с кристаллами калиевого полевого шпата, альбита, полилитионита, черными кристаллами эгирина, рибекита, криолита и крупными кристаллами кварца. Рибекит кристаллизуется совместно с криолитом и полилитионитом. Крупные кристаллы рибекита выделяются на фоне альбита и кварца. Образец УТ-1 (рис. 59д) был любезно предоставлен группой ученых из ИГЕМ РАН, занимающихся данным объектом. В данном образце представлен контакт серого гранита с крупнокристаллическим серым криолитом. Совместно с криолитом кристаллизуется кварц. Основная масса гранита состоит из кварца, калиевого полевого шпата, плагиоклаза с крупными вкрапленниками кварца. Текстура массивная, структура порфировая. На границе с гранитом и криолитом нет следов замещений и изменений. Криолит полосчатый под микроскопом. На поверхности образца наблюдались крупные кристаллы кубической формы. При качественном изучении их на микрозонде удалось определить состав, соответствующий яacobситу ( $Mn^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ ) (рис. 60).

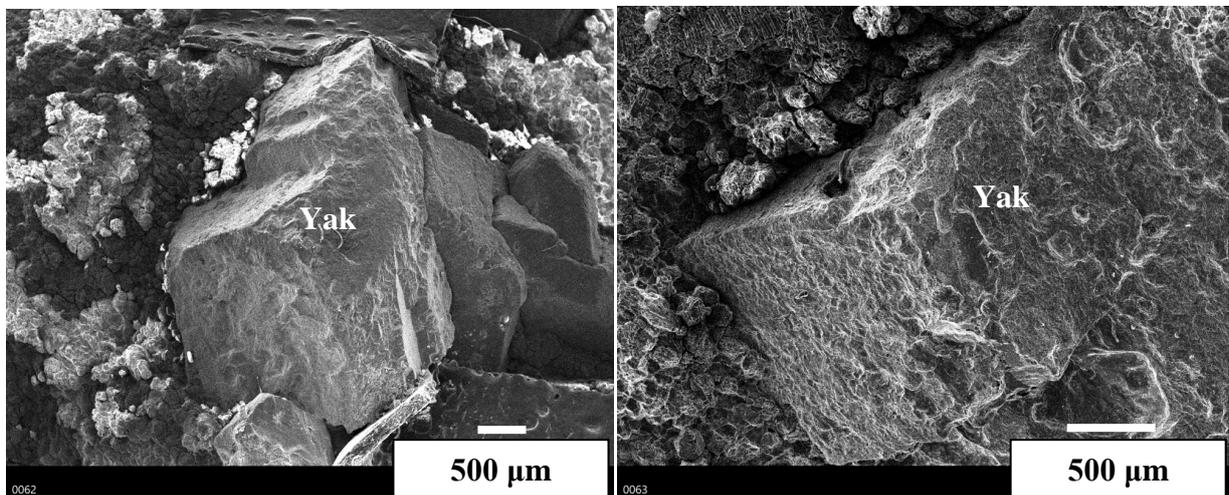


Рис. 60. Фотография в BSE яacobсита (Yak) (качественный анализ) с поверхности образца УТ-1, предоставленным группой исследователей во главе с В.В. Ярмолюком, ИГЕМ РАН.

На рис. 59е (обр. № УТ 86/37) представлен розовый гранит, имеет массивную текстуру, среднезернистую структуру. Основная масса состоит из полевого шпата, альбита и кварца с вкрапленниками серого кварца и розового

калиевого полевого шпата. Встречаются следы изменений – мелкокристаллическая масса с высокими интерференционными окрасками (подобна слюде). Рудные минералы представлены гагаринитом (коричневатого оттенка) и пироклором (черного цвета).

При микроописании были выявлены следующие закономерности. Главными породообразующими минералами являются альбит (обычно в виде призматических выделений, кварц (часто горошковидный), калиевый полевой шпат, литиевая слюда (полилитионит), эгирин, рибекит и криолит (рис. 61-64). Кварц и полевые шпаты вместе составляют около 70% породы.

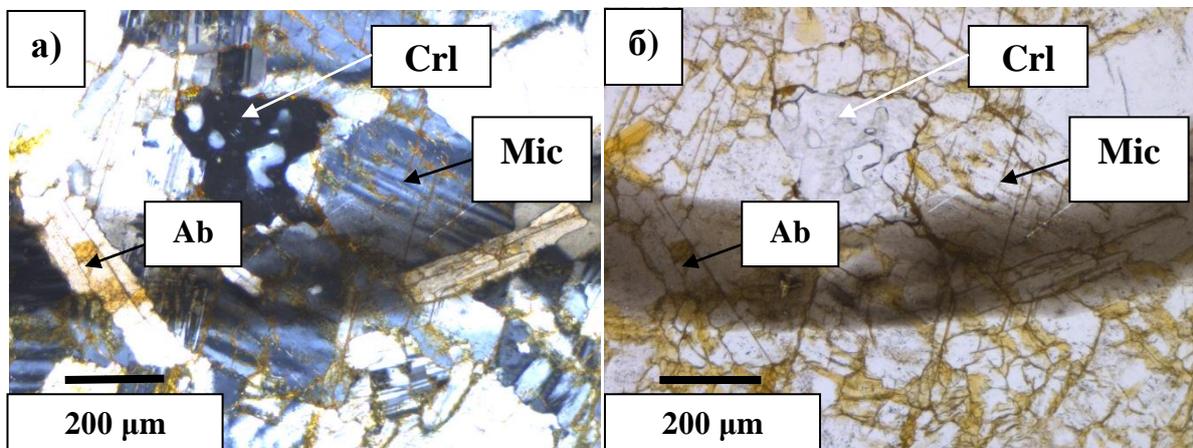


Рис. 61. Агрегат криолита (CrI) (изотропный) в проходящем свете в альбит (Ab) - микроклиновой (Mic) матрице: а) фото с анализатором, б) без анализатора. Черная полоса – тушь.

В образцах с горошковидным кварцем часто встречается структура «снежного кома» (рис. 62, 63).

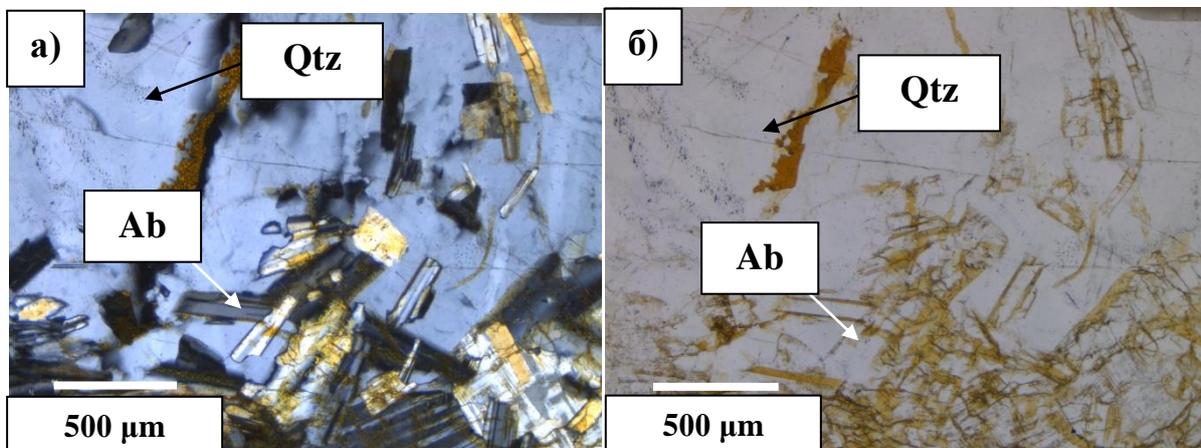


Рис. 62. Структура «снежный ком» - кристаллы плагиоклаза (альбита Ab) внутри кристалла кварца (Qtz): а) фото с анализатором, б) без анализатора.

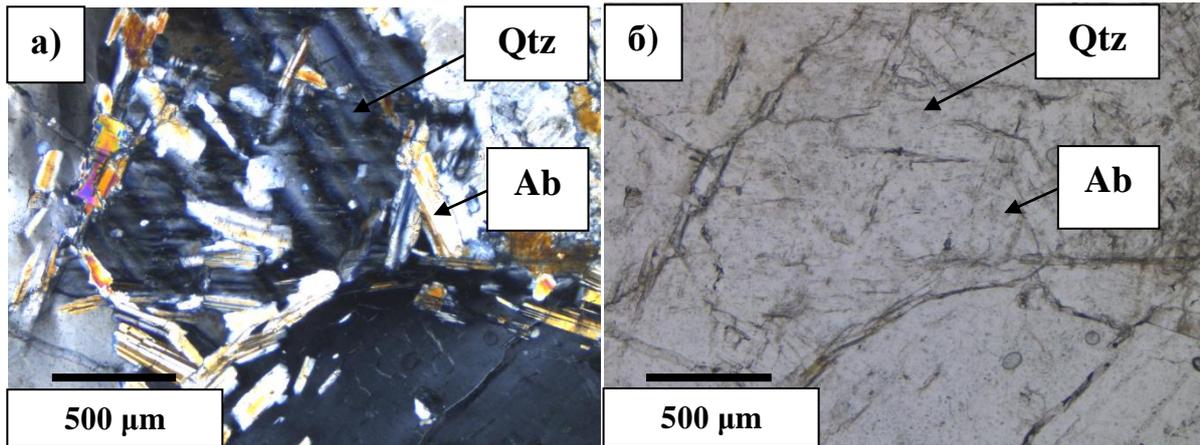


Рис. 63. Горошковидный кварц (Qtz) в криолитсодержащем редкометальном граните, внутри которого кристаллизуются кристаллы альбита (Ab): а) фото с анализатором, б) без анализатора.

Литиевая слюда (полилитионит Pol) в скрещенных николях имеет высокие интерференционные окраски до фиолетовых второго порядка, но при 1 николе полилитионит имеет голубоватый оттенок, что можно наблюдать на рис. 64, 65б.

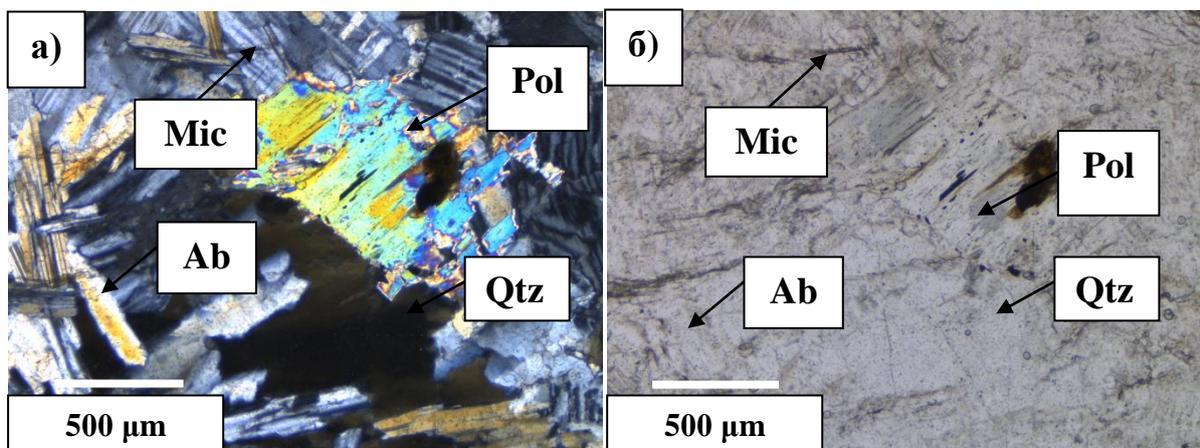


Рис. 64. Полилитионит (Pol) среди микроклина (Mic), альбита (Ab) и кварца (Qtz). На фото при 1 николе видны синие окраски полилитионита (Pol): а) фото с анализатором, б) без анализатора.

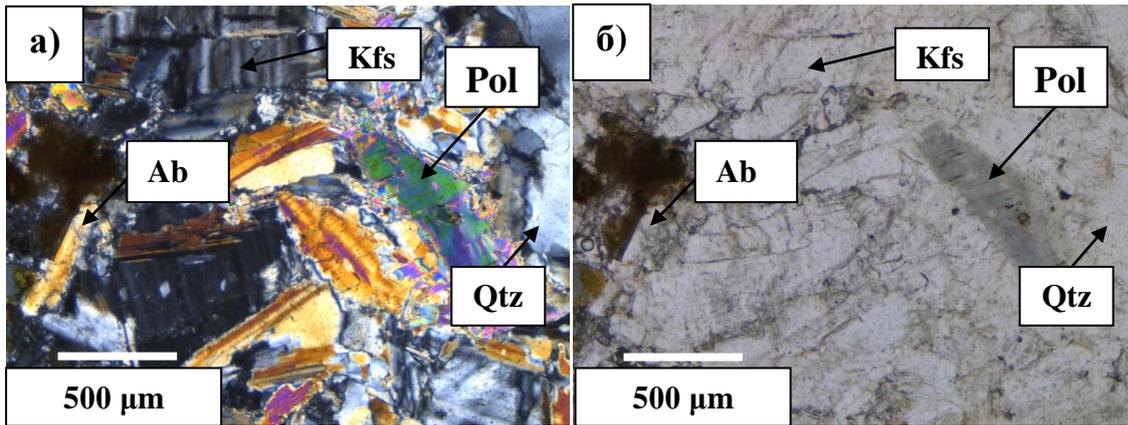


Рис. 65. Полилитионит (Pol) с высокими интерференционными окрасками и синим оттенком на фото б: а) фото с анализатором, б) без анализатора.

Криолит образует крупные (до 500-700 мкм) выделения между зернами главных породообразующих минералов (полевых шпатов, слюды). Криолит находится в парагенезисе с рудными минералами (рис. 66-67). Криолит (Crl), слюда (Pol) и рудные фазы кристаллизуются совместно (рис. 66).

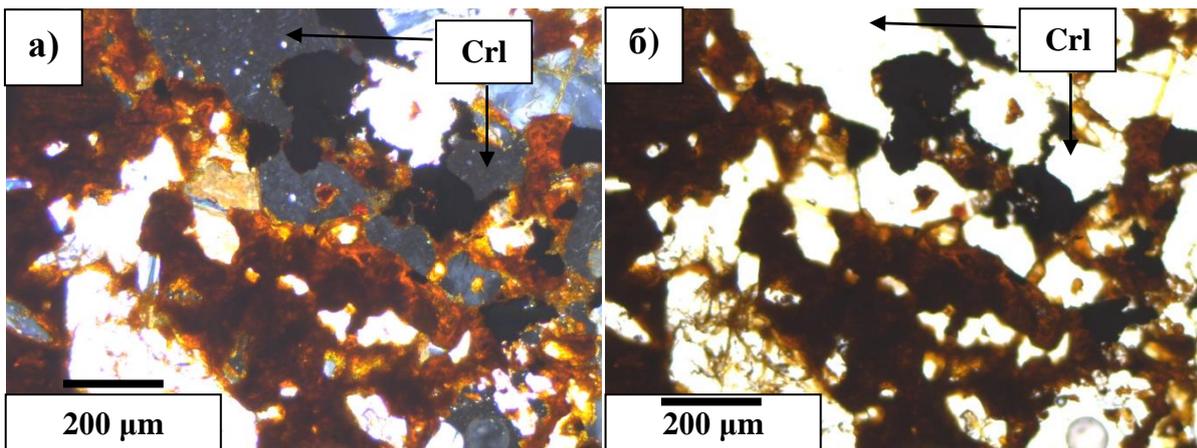


Рис. 66. Криолит (Crl) на контакте с рудными минералами: а) фото с анализатором, б) без анализатора.

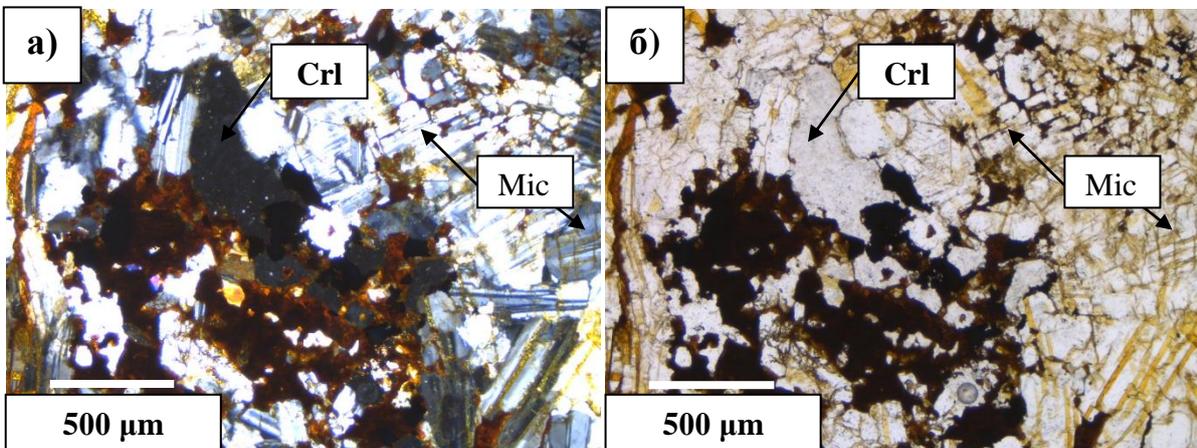


Рис. 67. Криолит среди породообразующих минералов (Ab, Kfs, Li-Mi), образующий срастания с рудными минералами: а) фото с анализатором, б) без анализатора.

Циркон образует изометричные метакристаллы, края которого часто не изменены, а центральная часть включает кристаллы торанита и других ториевых минералов. Циркон часто содержит примеси Hf (~1,86%). На контакте с цирконами кристаллизуются ниобиевые фазы – подобные пирохлору или плумбопирохлору.

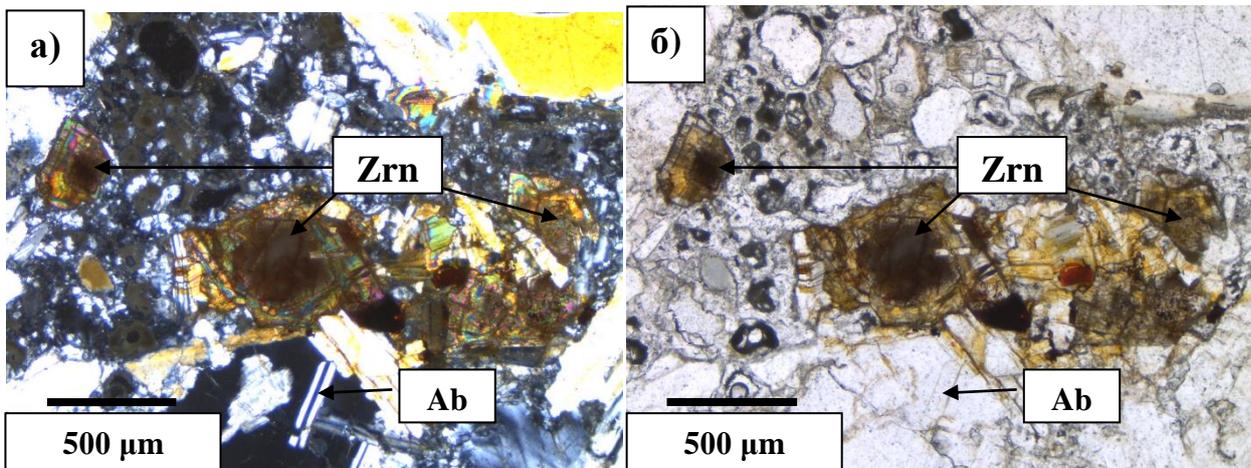


Рис. 68. Кристаллы циркона (Zrn) в мелкозернистой массе из альбита (Ab) и вторичными железистыми изменениями в редкометальном граните: а) фото с анализатором, б) без анализатора.

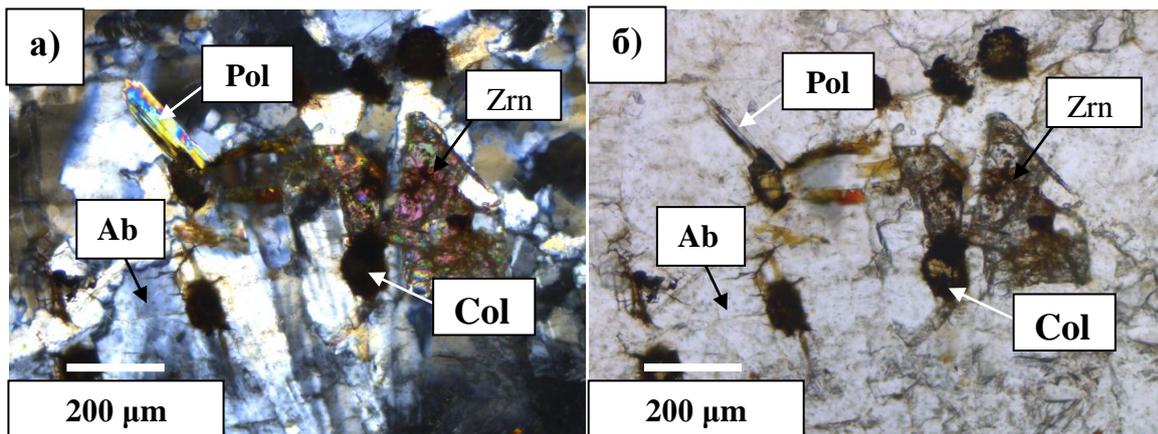


Рис. 69. Кристаллы циркона, тантало-ниобатов и литиевой слюды в альбитизированном граните: а) фото с анализатором, б) без анализатора.

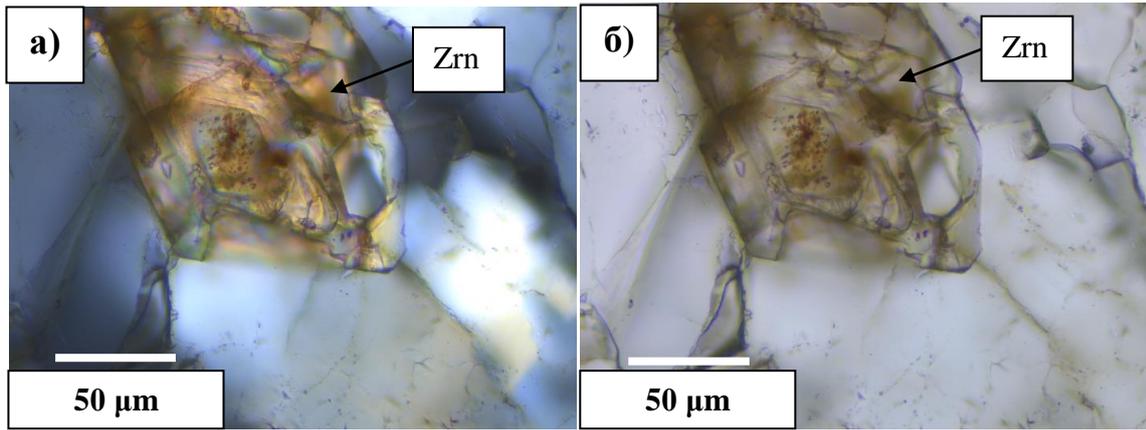
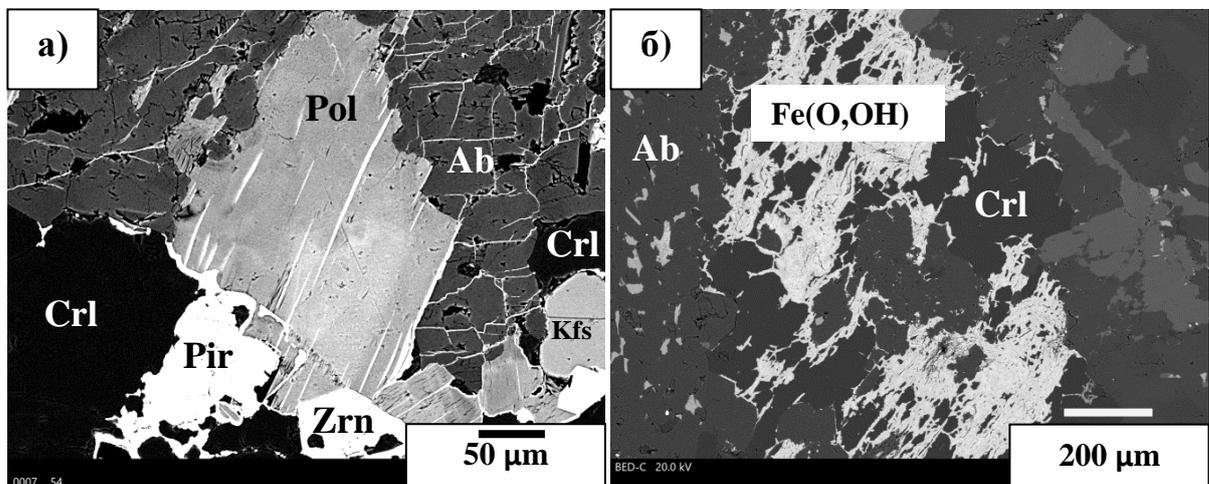


Рис. 70. Кристалл циркона с зональным строением и микровключениями в плагиоклаз-калишпат-кварцевой массе: а) фото с анализатором, б) без анализатора.

Рудные минералы представлены гагаринитом, бастнезитом, пирохлором и сидеритом. Часто гагаринит ( $\text{NaYCaF}_6$ ) кристаллизуется совместно с бастнезитом ( $(\text{Ce,La,Y})\text{CO}_3\text{F}$ ), поэтому в бастнезите фиксируются примеси кальция и натрия. Сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ) образует крупные  $> 100$  мкм в длину кристаллы белого цвета в BSE. Сидерит является типичным минералом криолитсодержащих гранитов (например, для месторождения Ивигтут). В некоторых образцах встречаются вторичные изменения в виде оксидов и гидроксидов железа (рис. 71б). В полилитионите по трещинам спайности развиваются оксиды марганца, свинца, цинка и хрома (рис. 71а).



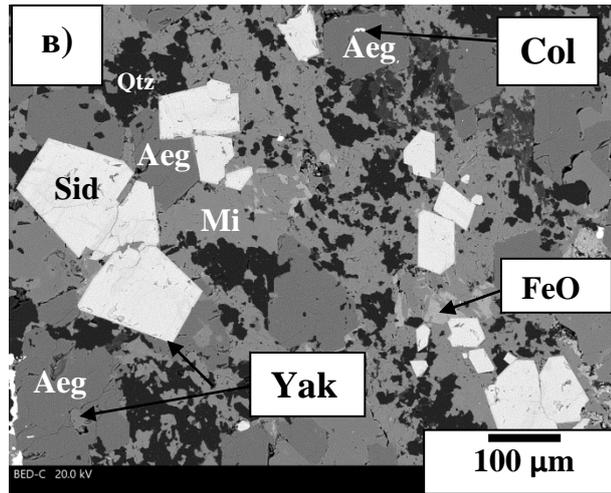


Рис. 71. Парагенезисы в редкометальном криолитсодержащем граните Улуг-Танзекского месторождения: а) кристалл полилитионита (Pol) среди основной массы из альбита (Ab), калиевого полевого шпата (Kfs) и криолита (Crl), с вкрапленниками пирохлора (Pir) и циркона (Zrn); б) следы ожелезнения (Fe(O,OH)) между кристаллами криолита (Crl) и альбита (Ab); в) кристаллы сидерита среди кварц-эгириин-полилитионитовой основной массы со следами ожелезнения (FeO).

Альбит и криолит часто окаймляют кристаллы циркона. В породе встречается амфибол с трещинами спайности. В ассоциации с амфиболом кристаллизуются слюда, альбит, калиевый полевой шпат, криолит, эгириин, магнетит с примесями Mn и Ti, яacobсит (рис. 71в), а также гагаринит.

## 5.2. Зашихинское месторождение

Были изучены парагенезисы природных образцов Зашихинского месторождения, предоставленных А.Ю. Бычковым (полевые исследования, 2022 г.) и музеем ВИМС.

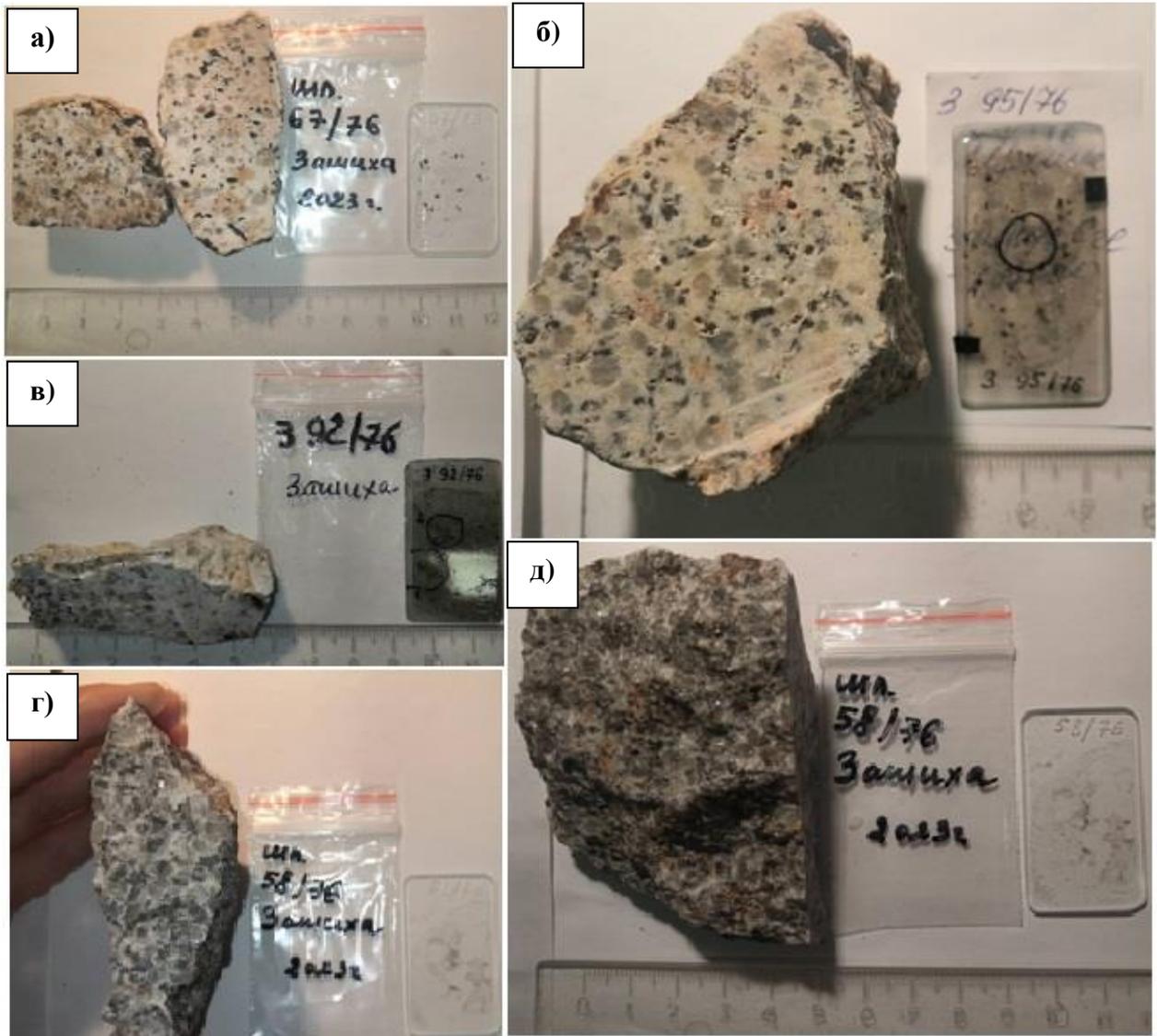


Рис. 72. Представительные образцы редкометальных криолитсодержащих гранитов Зашихинского месторождения: а) альбитизированный гранит с горошковидным кварцем и криолитом (обр. 67/76); б) альбитизированный гранит с горошковидным кварцем и колумбитом (обр. 3 95/76); в) альбитизированный гранит с горошковидным кварцем и колумбитом, пирохлором, торианитом (обр. 3 92/76); г) срез порфирового гранита с горошковидным кварцем (обр. 58/76); д) общий вид порфирового гранита с горошковидным кварцем (обр. 58/76).

Были изучены представительные образцы с Зашихинского месторождения (рис. 72). На рис. 72а (обр. 67/76) представлен светлый гранит с среднезернистой порфировой структурой и массивной текстурой с призматическим черным эгирином и горошковидным кварцем. Основная масса в основном состоит из альбита, калиевого полевого шпата и кварца, также встречается криолит. Светло-

бурые пятна являются вторичными изменениями (следы ожелезнения). В образце 3 95/76 такой же гранит, но в нем еще встречаются кристаллы колумбита (рис. 72б). На рис. 72в представлен альбитизированный гранит с горошковидным кварцем и рудными минералами (колумбитом, пирохлором, ториевыми минералами, в частности, торианитом). Перечисленные рудные минералы представлены на изображениях в BSE (рис. 78). Образец 58/76 несколько отличается от всех предыдущих, потому что в нем крупные кристаллы кварца, погруженные в альбит-кварц-слюдяную основную массу.

Для того чтобы не представлять все снимки, сделанные на просвечивающем микроскопе, выделю в качестве примера гранит с горошковидным кварцем (образец 67/76).

В данном образце был встречен изометричный шестигранный кристалл кварца, в котором кристаллизуются по кругу кристаллы альбита (структура «снежного кома») (рис. 73а,б).

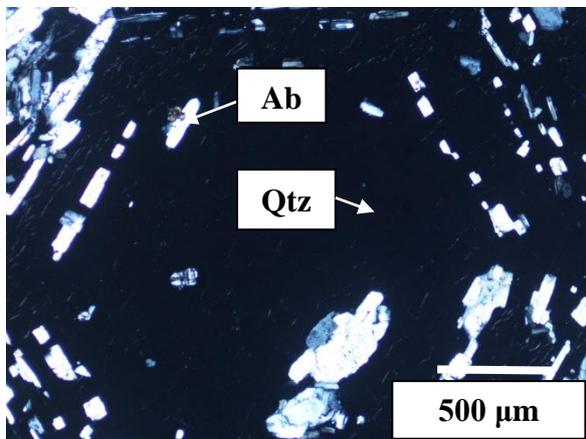


Рис. 73а. Обр. №67/76. Структура «снежного кома» в редкометальном граните с горошковидным кварцем Qtz (с анализатором).

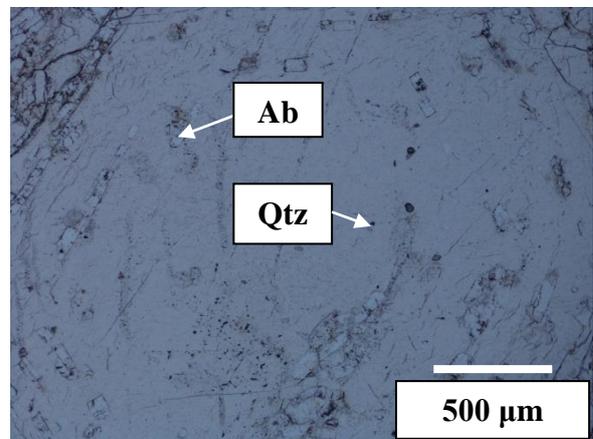


Рис. 73б. Обр. №67/76. Бесцветные кристаллы альбита (Ab) в кварце (Qtz) (структура «снежного кома») (без анализатора).

Внутри кварц-плагиклаз-полевошпатовой массы кристаллизуются крупные кристаллы сине-зеленого цвета – эгирин (Aeg) и кристалл рудного минерала коричневого (медово-коричневого) цвета – колумбит Col (рис. 74).

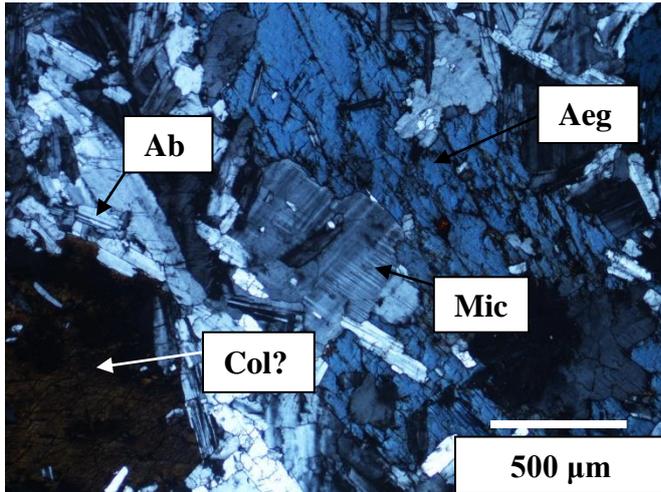


Рис. 74а. Обр. №67/76. Крупные кристаллы эгирина (Aeg) и колумбита (Col) в микроклин (Mic) –альбит (Ab) - кварцевой (Qtz) основной массе. Фотография сделана с анализатором.

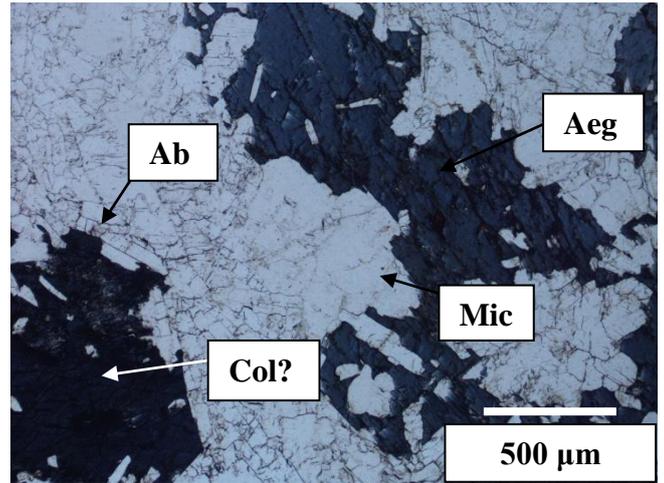


Рис. 74б. Обр. №67/76. Сине-зеленый кристалл эгирина (Aeg) и темно-синий кристалл колумбита (Col) в микроклин (Mic) – альбит (Ab) – кварцевой (Qtz) основной массе. Фотография сделана без анализатора.

Между кристаллами альбита и калиевого полевого шпата находится циркон с высокими интерференционными окрасками (рис. 75а) и высоким рельефом (рис. 75б). Кварц кристаллизуется совместно с кристаллами эгирина (высокие интерференционные окраски до фиолетовых) и медовыми кристаллами циркона (рис. 75а,б).

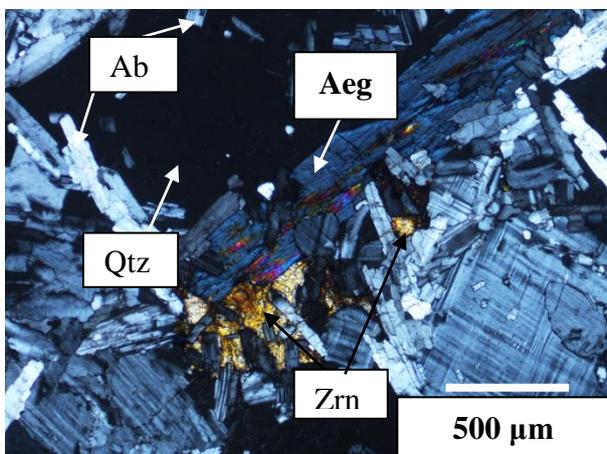


Рис. 75а. Обр. №67/76. Срастание удлиненного кристалла эгирина (Aeg)

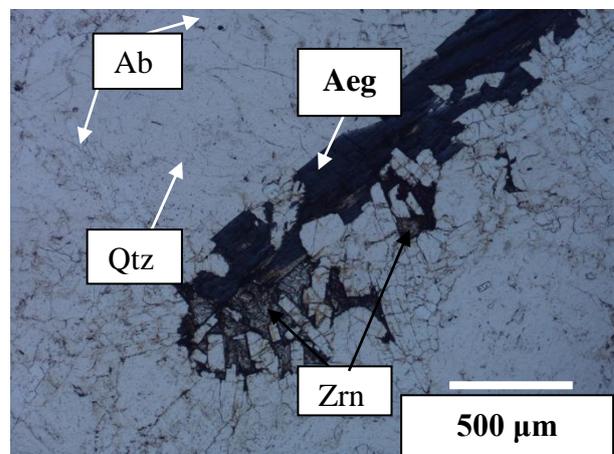


Рис. 75б. Обр. №67/76. Срастание эгирина (Aeg) синего цвета и циркона

и циркона (Zrn) с высокими интерференционными окрасками в микроклин-альбит-кварцевой матрице. Фото с анализатором.

(Zrn) темно-серого цвета. Фото без анализатора.

В образце встречены крупные кристаллы эгирина, плагиоклаза, калиевого полевого шпата и кварца, в интерстициях которых кристаллизуется колумбит (рис. 76а,б).

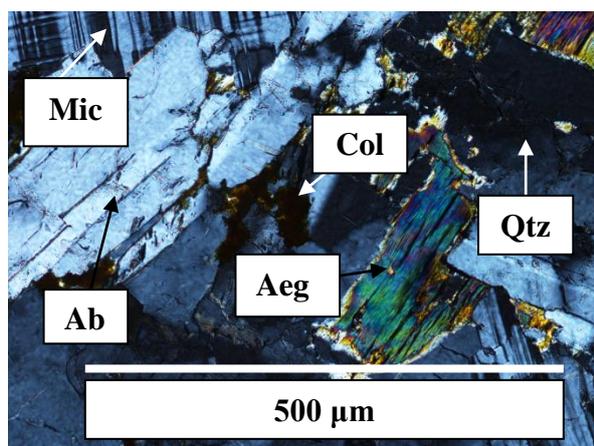


Рис. 76а. Обр. №67/76. Крупные кристаллы эгирина (Aeg), альбита (Ab) и кварца (Qtz) в редкометальном граните с горошковидным кварцем, в интерстициях образуется колумбит. Фото с анализатором.

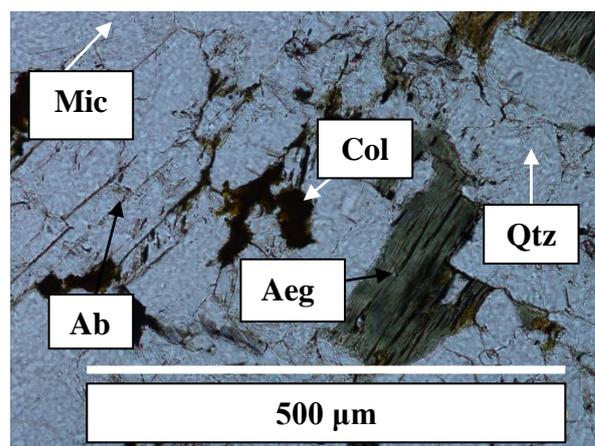


Рис. 76б. Зеленый эгирин (Aeg), бесцветный альбит (Ab) и рудный коричневого цвета – колумбит (Col). Фото без анализатора.

Среди кристаллов основной массы (кварца, альбита и эгирина) найден кристалл циркона до 250 мкм в длину и 150 мкм в ширину с высокими интерференционными окрасками (рис. 77а).

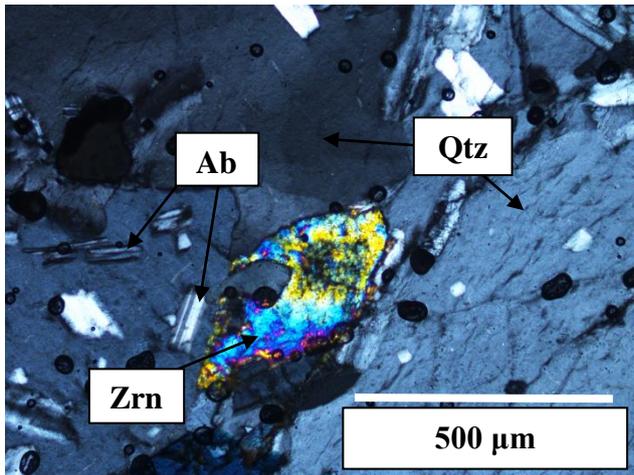


Рис. 77а. Обр. №67/76. Кристалл циркона (Zrn) с высокими интерференционными окрасками между кристаллами кварца и эгирина. Фото с анализатором.

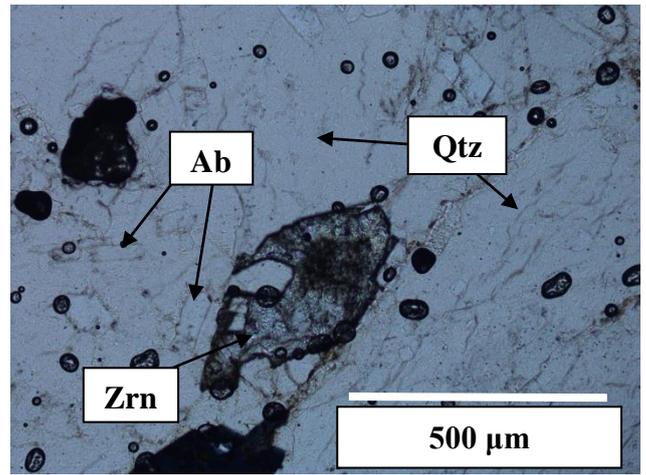


Рис. 77б. Обр. №67/76.

Полупрозрачное с серым оттенком зерно циркона (Zrn) с высоким рельефом. Фото без анализатора.

При описании фотографий на электронном микроскопе в обратно рассеянных электронах были выявлены следующие закономерности по главным породообразующим минералам и определены более точно рудные минералы. Главными породообразующими минералами криолитсодержащих редкометальных гранитов Зашихинского месторождения являются кварц (Qtz) (часто горошковидный), альбит (Ab), калиевый полевой шпат (Kfs) (микроклин), литиевая слюда (полилитионит (Pol)), эгирин (Aeg), криолит (Cr1), флюорит (Flu). Рудные минералы представлены колумбитом (Col), ксенотимом (Xe), торанитом (Trn), торитом (Toг), фторидом тория (ThF<sub>4</sub>) (рис. 78), томсенолитом (Tom) и пироксеном (Pir). Акцессорными минералами, как и на месторождении Улуг-Танзек, являются циркон (Zrn) и магнетит. В качестве вторичных минералов встречаются оксиды и гидроксиды железа (Rusak et al., 2024).

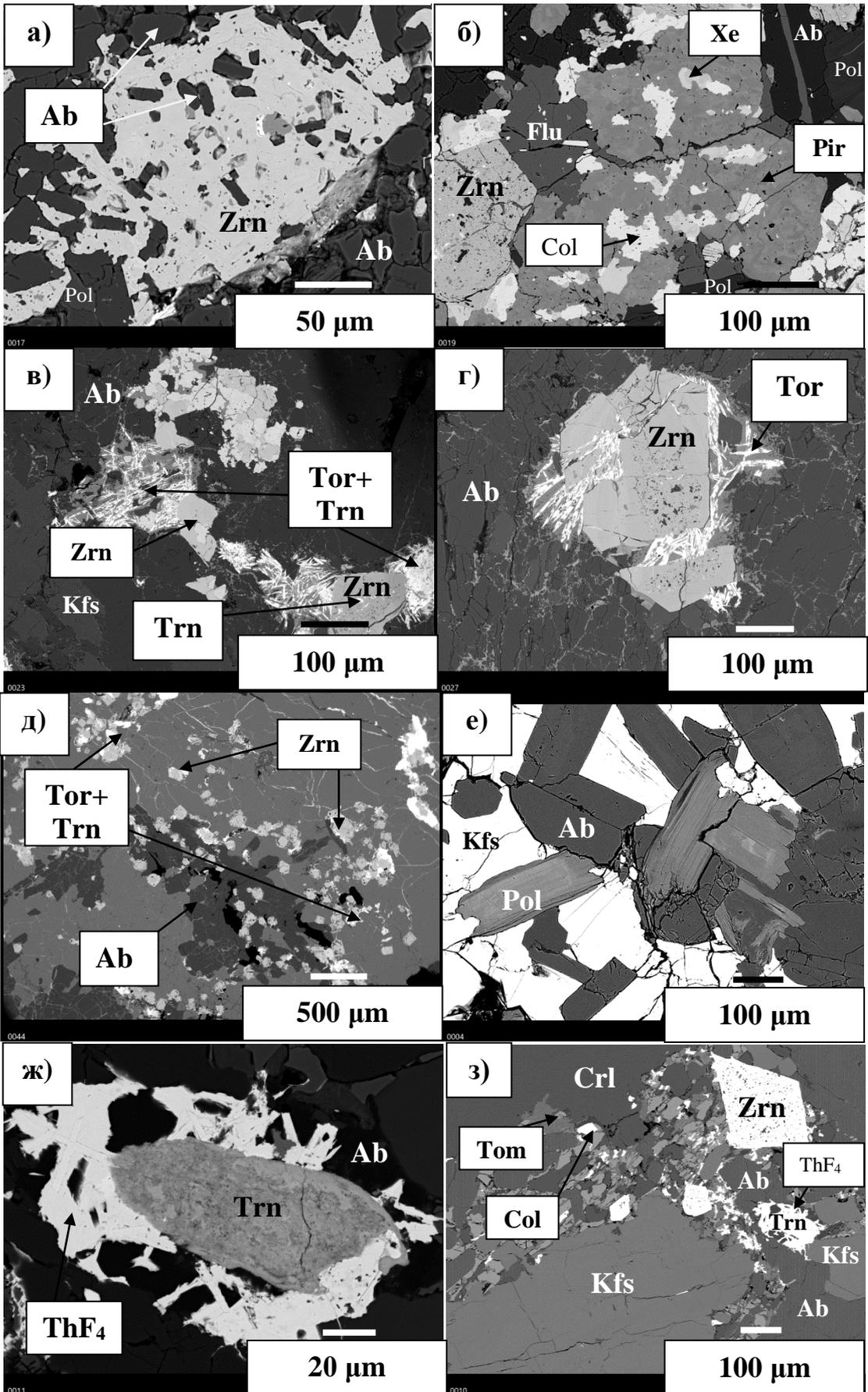


Рис. 78. Парагенезисы редкометальных гранитов Зашихинского месторождения: а) кристалл циркона (Zrn) в альбит (Ab) – полилитоносовой (Pol) основной массе; б) срастание рудных минералов (пирохлора (Pir), колумбита (Col), ксенотима (Xe)), циркона (Zrn), флюорита (Flu) в альбит-полилитоносовой основной массе; в) совместная кристаллизация циркона (Zrn) с торидом (Trn) и торитом (Tor) в альбит (Ab) – калиевополевошпатовой (Kfs) основной массе; г) более крупное детальное изображение срастания кристаллов циркона (Zrn) с торитом (Tor) в альбите (Ab); д) общий вид образца редкометальных гранитов, (состоящих из альбита (Ab), калиевого полевого шпата (Kfs) и кварца (Qtz)), содержащих циркон (Zrn), торит (Tor) и торид (Trn); е) породообразующие минералы редкометальных гранитов: альбит (Ab), калиевый полевой шпат (Kfs), кварц (Qtz) и полилитонозит (Pol); ж) фторид тория ( $\text{ThF}_4$ ) в срастании с торидом (Trn) в альбит (Ab) – калиево-полевошпатовой (Kfs) основной массе; з) совместная кристаллизация калиевого полевого шпата (Kfs), альбита (Ab) и алюмофторидов: криолита (Crl) и томсинолита (Tom) с рудными минералами: колумбитом (Col), торидом (Trn), фторидом тория ( $\text{ThF}_4$ ) и аксессуарным минералом – цирконом (Zrn).

Криолит представлен выделениями темно-серого цвета в BSE размером в длину от 50 до 1000 мкм. Калиевый полевой шпат представлен крупными выделениями с неровными краями, погруженными в массу альбита или криолита. Количественные соотношения минералов Ab:Kfs:Crl соответствуют 55:25:20. Слюда (полилитонозит) часто кристаллизуется совместно с калиевым полевым шпатом, альбитом и криолитом и достигает более 500 мкм в поперечнике. Слюда содержит около 2 мас. % Fe и первые проценты Zn. Слюда литийсодержащая, поскольку нередко участки слюды в поляризационном микроскопе при одном николе имеют голубые окраски, характерные для литиевых слюд типа полилитонозита. Циркон кристаллизуется на контакте с альбитом, эгирином и калиевым полевым шпатом, имеет сложное строение, иногда имеет неровные очертания (рис. 78г), чаще изометричные: внешняя часть почти не изменена, а в центральной части обнаружены мелкие включения торита ( $\text{ThSiO}_4$ ) с иттрием,

гафнием, свинцом и фторидом тория (рис. 78г). Кроме того, иногда встречаются мелкие включения минералов из группы тантало-ниобатов. Размеры циркона колеблются от 40 до 150 мкм в длину. В породе встречаются колумбиты 20×20 мкм, изометричные, ромбовидной формы (рис. 78з). Химический состав редкометальных гранитов представлен в работах (Алымова, 2016; Алымова, Владыкин, 2018).

### **5.3. Катугинское месторождение**

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 (рис. 79) (Rusak et al., 2024).

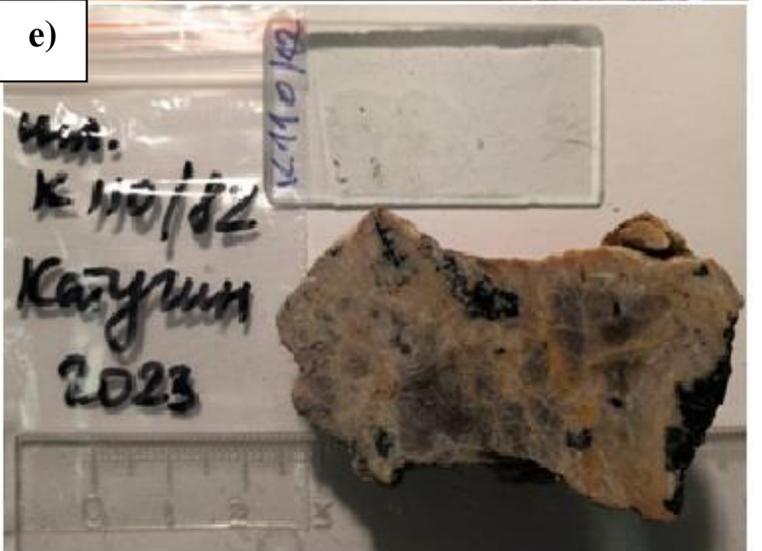




Рис. 79. Представительные образцы редкометалльных криолитсодержащих гранитов Катугинского месторождения: а) крупные кристаллы арфведсонита в гнездовом криолите с прожилками томсенолита (образец с витрины музея ВИМС) (обр. 32/41); б) арфведсонит в криолите с томсенолитом (образец с витрины музея ВИМС); в) типичный гранит с темноцветными минералами (эгирин, арфведсонит) и рудными рыжего цвета (бастнезитом и томсенолитом) (обр. СК-15/23); г) крупный блоковый кристалл криолита с вкрапленниками арфведсонита и эгирина на контакте с редкометалльным гранитом (коллекционный витринный образец музея ВИМС); д) контакт криолита и гранита (обр. К-54/287); е) криолит с гагаринитом (обр. К 110/82); ж) кварц-калиевополевошпатовый гранит с криолитом (обр. 105/82а); з) криолит с прожилком томсенолита и гранита (обр. К-105/82а).

На рис. 79 показаны представительные образцы с Катугинского месторождения, Читинской области. Некоторые из перечисленных образцов выставляются в музее ВИМС (рис. 79а,б,г). На рис. 79а представлен гнездовой криолит с прожилками томсенолита (обр. 32/41 (М-714)). Данный образец из коллекции В.В. Архангельской (ВИМС). На рис. 79б представлен подобный образец, отличающийся размером арфведсонита (его кристаллы достигают 10-15 см). На рис. 79в представлен типичный редкометалльный гранит для Катугинского месторождения с вкрапленниками эгирина и арфведсонита с рудными

минералами – бастнезитом и томсенолитом. На рис. 79г представлен образец, который представляет наибольший интерес.

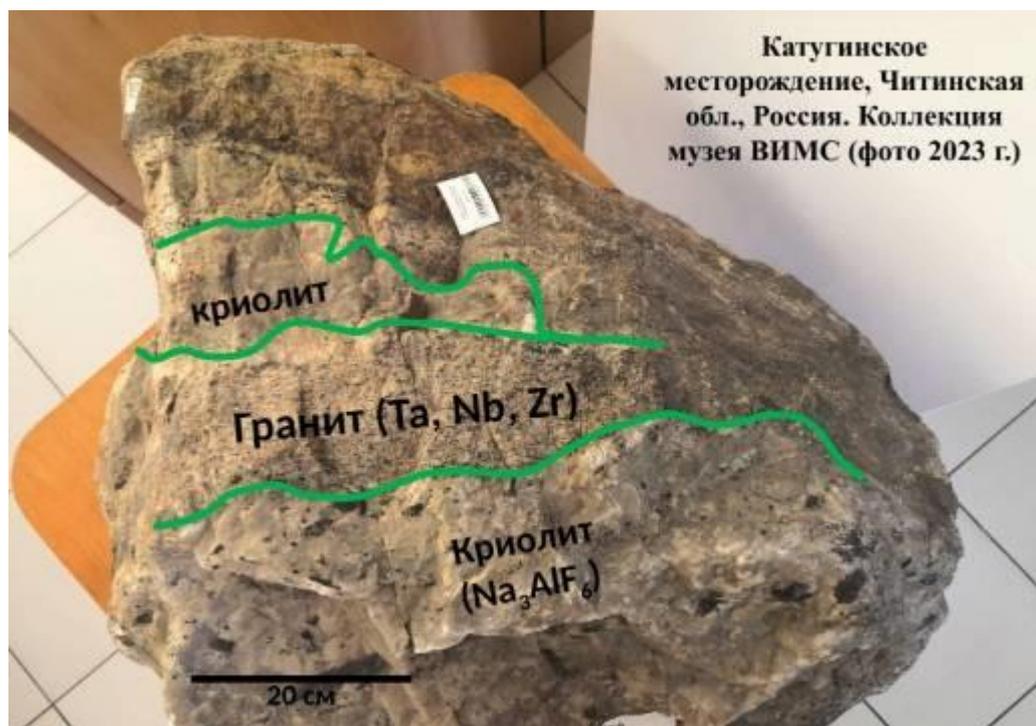


Рис. 80. Блоковый криолит, содержащий арфведсонит, эгирин на контакте с гранитным телом с тантал-ниобий-циркониевой минерализацией. Катугинское месторождение. Коллекционный образец № 591 л с витрины музея ВИМС.

В данном образце представляет интерес контакт щелочно-алюмофторидной фазы (криолита) и алюмосиликатной фазы (гранита) (рис. 80), который подобен полученным нами в экспериментах. Этот образец (обр. № 591 л.) подтверждает возможность образования этих пород путем жидкостной силикатно-солевой несмесимости. На контактах этих зон нет зональности, не наблюдается перекристаллизации. Силикатная фаза накапливает Ta, Nb, Zr, что описывается в работе (Граменицкий и др., 2005).

Таким же подтверждением является образец 54/287 (рис. 79д), в котором наблюдается четкая граница между солевой и силикатной фазой. В обр. К 110/82 наблюдается совместная кристаллизация криолита и гагаринита ( $\text{NaCaYF}_6$ ) кирпично-красного цвета, что подтверждает тяготение (накопление) Y, REE к солевой фазе (рис. 79е). На рис. 79ж представлен типичный криолитсодержащий гранит со светло-бурыми, слегка желтоватыми прожилками томсенолита. И

наконец, на рис. 79з представлен криолит с прожилком томсенолита и жилой гранита (обр. К-105/82а). Особенность этого образца в том, что криолит находится внутри, его окаймляет томсенолит светло-бурого цвета, а на контакте с ними находится гранит. Таким образом, демонстрируется контакт фторидной фазы и силикатной матрицы, наблюдаемый в экспериментальных образцах.

Все представленные образцы имеют массивную текстуру, средне-крупнозернистую структуру, а также имеют определенный набор главных породообразующих минералов и рудных минералов, которые более четко в парагенезисах видны на изображениях под микроскопом.

При изучении образцов под микроскопом в обр. К 105/82а был обнаружен крупный кристалл ильменита (более 2000 мкм), кристаллизующийся совместно с томсенолитом (рис. 81а,б) в криолите (рис. 82а,б).

#### Шлиф К 105/82а.

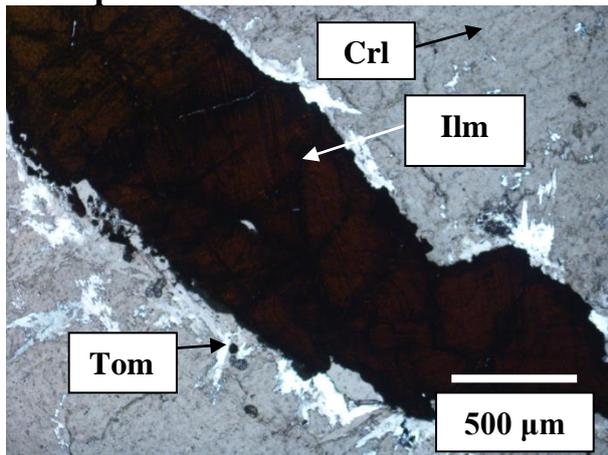


Рис. 81а. Обр. К 105/82а. Кристалл ильменита в криолите, на контакте с которыми образуются кристаллы томсенолита. Фото с анализатором.

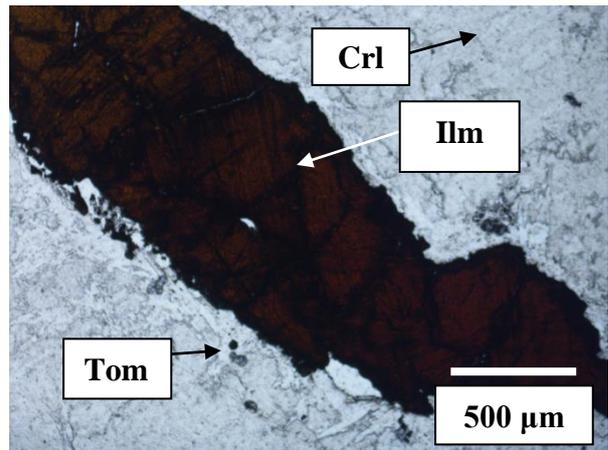


Рис. 81б. Обр. К 105/82а. Ильменит медово-коричневато цвета среди светло-серого криолита и мелких удлиненных кристаллов томсенолита. Фото без анализатора.

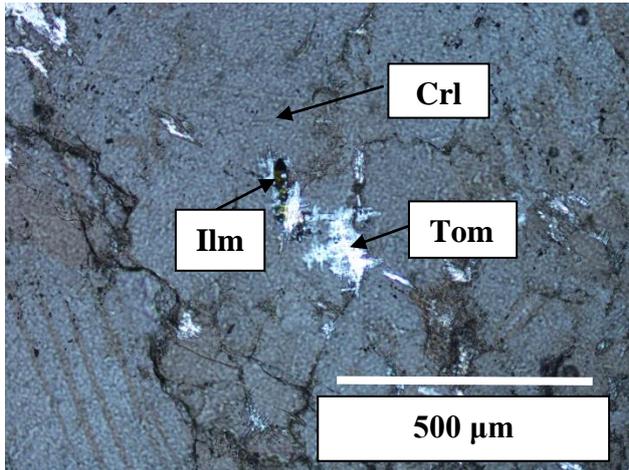


Рис. 82а. Обр. К 105/82а. Криолитовая масса (Crl) с прожилками томсенолита (Tom). Фото с анализатором.

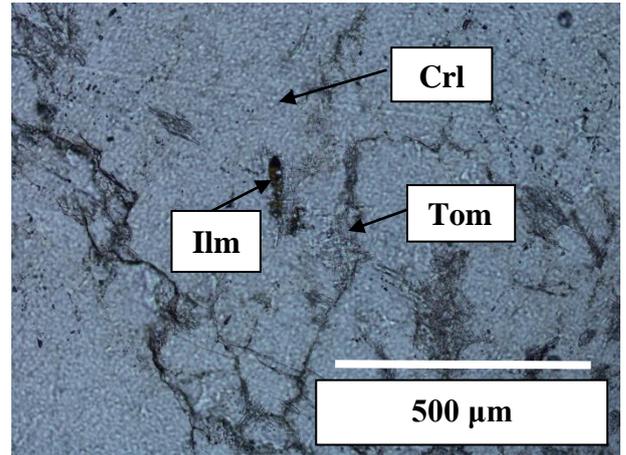


Рис. 82б. Обр. К 105/82а. Бесцветная основная масса криолита и рудный минерал коричневого цвета - ильменит. Фото без анализатора.

В образце 54/287, в котором мы невооруженным взглядом видели контакт криолита и гранита, в нем хорошо наблюдается парагенезис криолита, гагаринита и бастнезита (рис. 83,84) с высокими интерференционными окрасками (внизу рис. 83а)), а справа рис. 83а кристаллизуется микроклин.

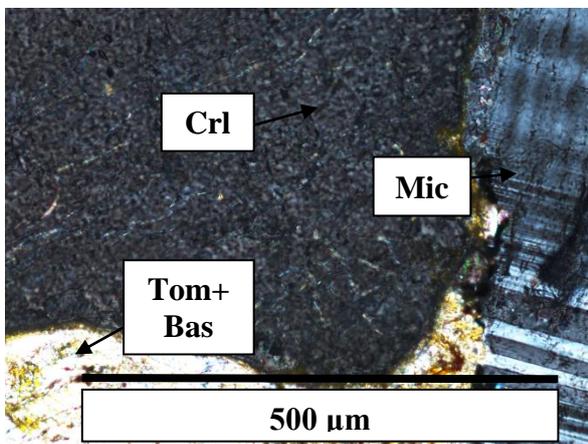


Рис. 83а. Обр. 54/287. Контакт криолита (Crl) и гранита. Криолит (Crl) на контакте с гагаринитом (Gag) и бастнезитом (Bas) и микроклином (Mic) (скрещенные николи).

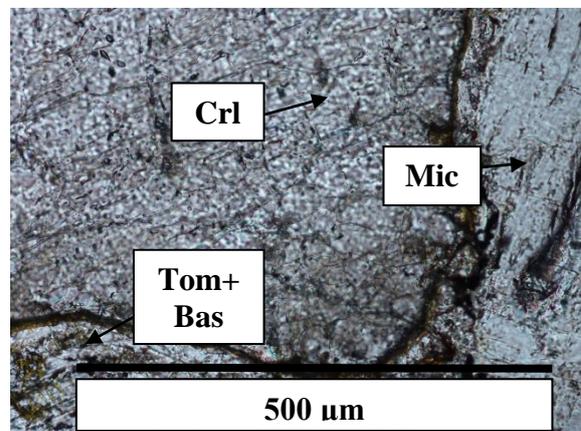


Рис. 83б. Обр. 54/287. Контакт криолита (Crl) и гранита. Криолит с шагреновой поверхностью на контакте с бесцветными микроклином (Mic) и гагаринитом (Gag). Фотография сделана при 1

НИКОЛЕ.

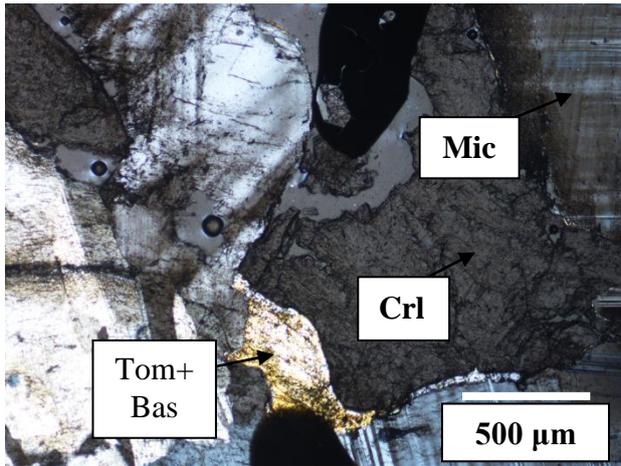


Рис. 84а. Обр. 54/287. Контакт криолита (Crl) и гранита. Криолит (Crl) на контакте с бастнезитом (Bas), гагаринитом (Gag) и микроклином (Mic). Фото сделано с анализатором. Черная полоса – тушь.

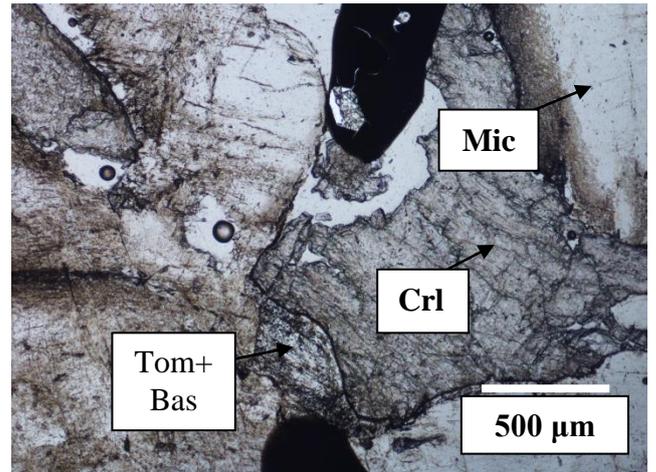


Рис. 84б. Обр. 54/287. Контакт криолита (Crl) и гранита. Серый криолит на контакте с бастнезитом (Bas), гагаринитом (Gag) и микроклином (Mic). Фото сделано без анализатора. Черная полоса – тушь.

Гранит в обр. 54/287 состоит из кварца, калиевого полевого шпата и плагиоклаза. Между зернами кварца и калиевого полевого шпата кристаллизуется эгирин и арфведсонит (рис. 85). Аксессуарным минералом является циркон.

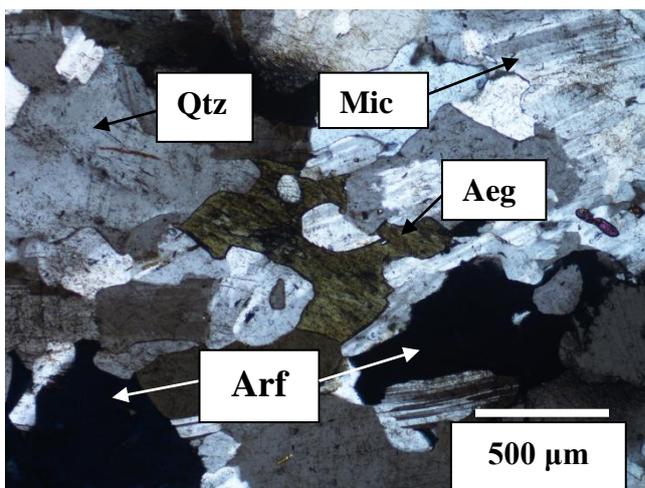


Рис. 85а. Обр. 54/287. Эгирин (Aeg) и арфведсонит (Arf) среди кварц-плагиоклаз-микроклиновой основной

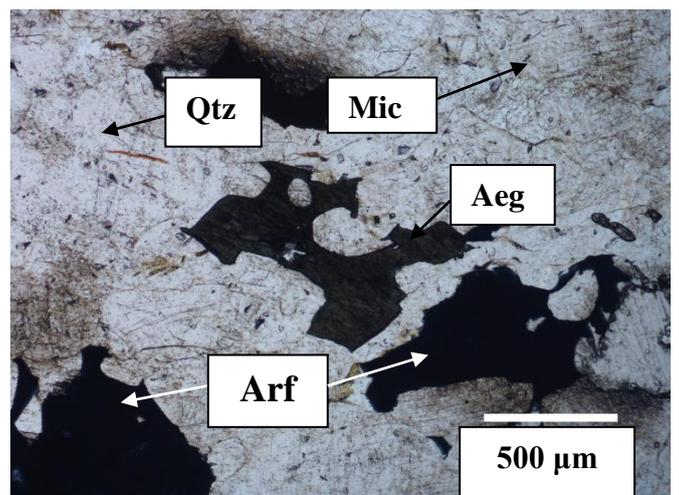


Рис. 85б. Обр. 54/287. Темно-зеленый эгирин (Aeg) и темно-синий арфведсонит (Arf) в бесцветной

массы. Фотография сделана с анализатором.

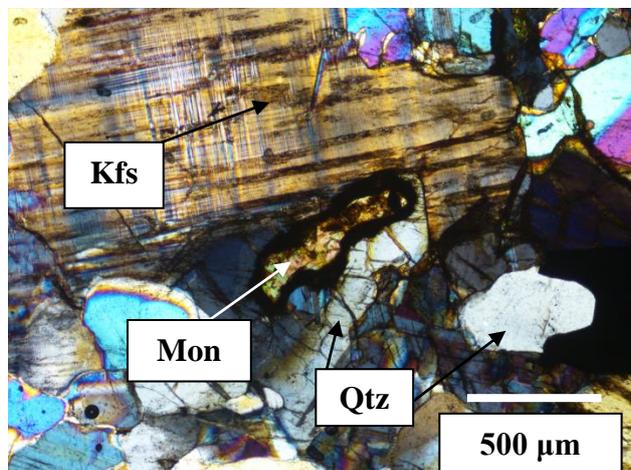


Рис. 86а. Обр. СК 15/ 23. Монацит (Mon) в кварц (Qtz) - калиевошпатовой (Kfs) матрице. Фото сделано с анализатором.

основной массе. Фотография сделана без анализатора.

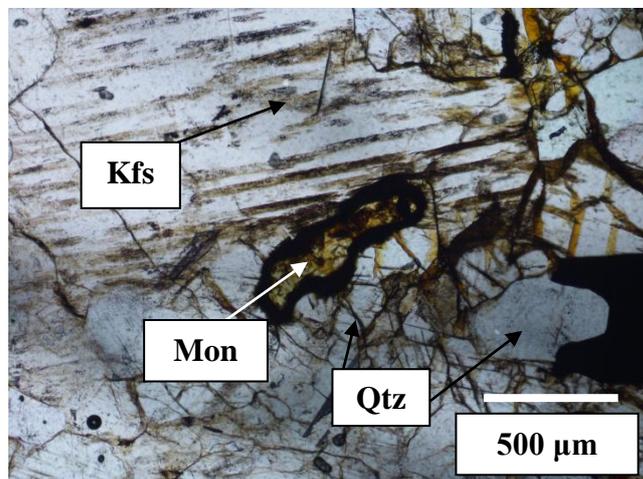


Рис. 86б. Обр. СК 15/ 23. Зеленовато-желтый кристалл монацита (Mon) среди кристаллов калиевого полевого шпата (Kfs), в котором коричневым цветом выделяется микроклиновая решетка, и бесцветного кварца (Qtz). Фото сделано без анализатора.

Нами был обнаружен кристалл монацита  $(\text{Ce,La,Nd,Th})(\text{PO}_4)$  среди кристаллов калиевого полевого шпата и кварца в обр. СК 15/23 (рис. 86). Высокие интерференционные окраски у многих минералов из-за большой толщины шлифа. На рис. 86б у микроклина наблюдаются вторичные измерения в трещинках, по составу соответствующие оксидам и гидроксидам железа.

Также, внутри зерна циркона был обнаружен редко встречающийся в породе Y-фторид, который образует «бабочку» под крупным кристаллом эгирина, размер которого превышает 1500 мкм (рис. 87). Реальность нахождения иттриевых фторидов подтверждается нашими экспериментальными данными, а

именно, преимущественная концентрация Y и REE-фторидов в солевых расплавах.

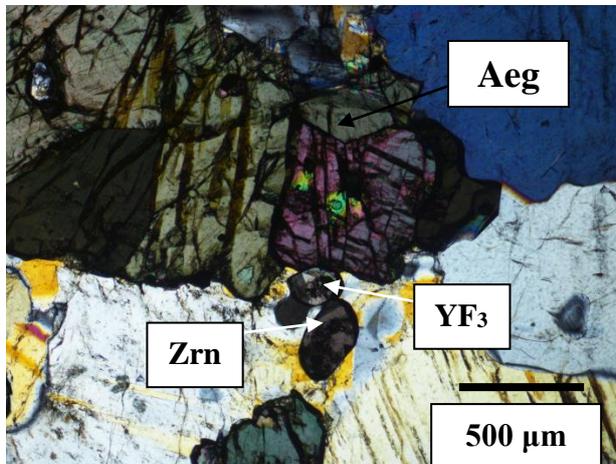


Рис. 87а. Обр. СК 15/ 23. «Бабочка» циркона (Zrn), внутри которого кристаллизуется Y-фторид (YF<sub>3</sub>). Фото сделано с анализатором.

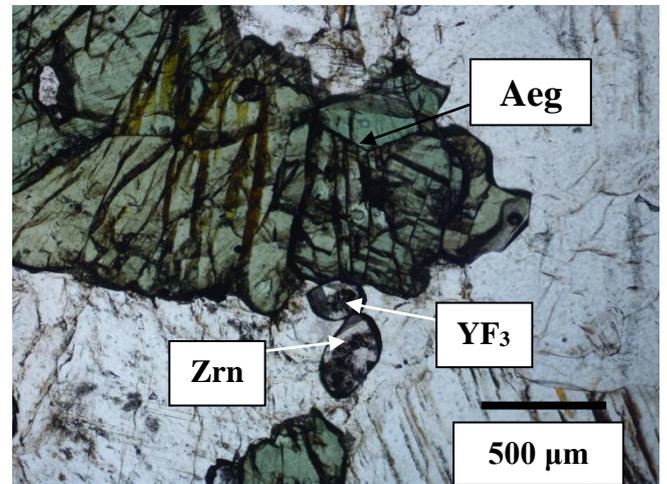


Рис. 87б. Обр. СК 15/ 23. Крупное зерно эгирина (Aeg) зеленого цвета при 1 николе и бесцветные кристаллы циркона (Zrn).

Катугинское месторождение одно из самых богатых на криолит. В обр. СК 15/23 прекрасно проявлен парагенезис криолита с акцессорным цирконом и главными породообразующими минералами (микроклином, кварцем, плагиоклазом, эгирином).

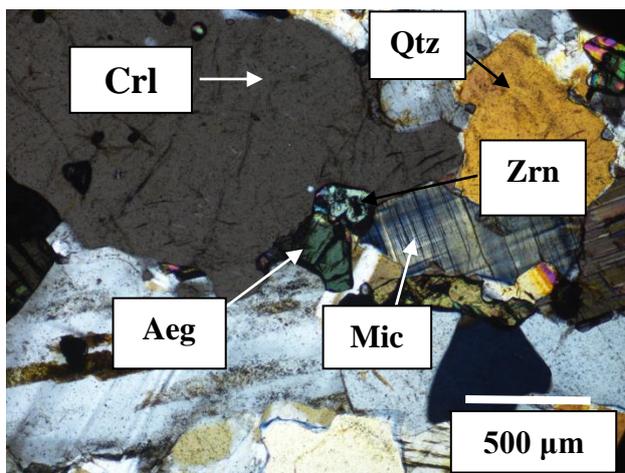


Рис. 83а. Обр. СК 15/ 23. Кристаллы циркона (Zrn) на контакте с криолитом (Crl), микроклином (Mic) и

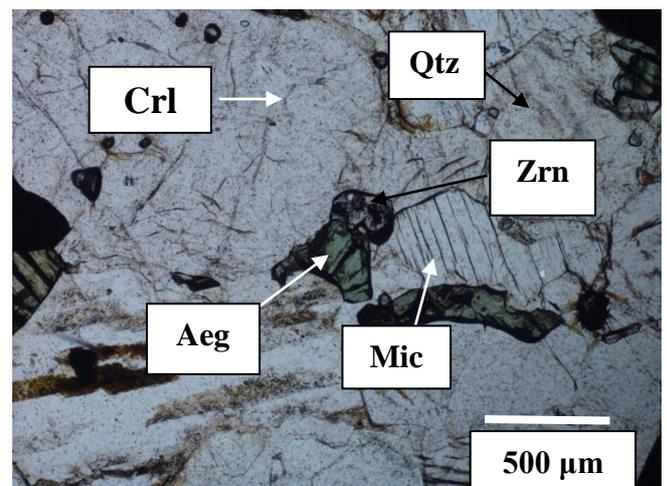


Рис. 83б. Обр. СК 15/ 23. Бесцветные кристаллы циркона (Zrn) на контакте с кристаллами эгирина (Aeg) зеленого

эгирином (Aeg). Фото с анализатором. цвета и бесцветного криолита (Crl).  
Основная масса бесцветная. Фото без  
анализатора.

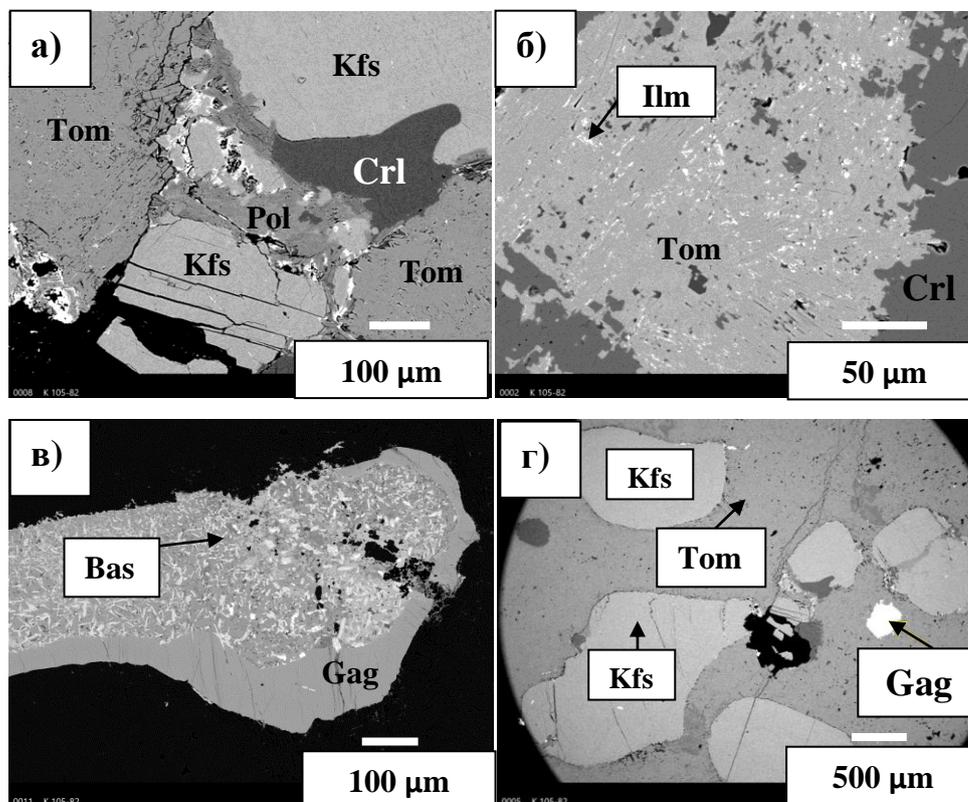


Рис. 84. Взаимоотношения главных породообразующих, рудных минералов и криолита: а) совместная кристаллизация алюмофторидов (криолита (Crl) и томсенолита (Tom)) с полилитионитом (Pol) и калиевым полевым шпатом (Kfs); б) мелкие игольчатые кристаллы ильменита (Ilm) в томсенолите (Tom); томсенолит кристаллизуется с криолитом; в) игольчатые кристаллы бастнезита (Bas) в гагарините (Gag); г) округлые кристаллы калиевого полевого шпата (Kfs) и рудной фазы – гагаринита (Gag) в томсенолите. Изображения в BSE.

При работе на электронном микроскопе мы изучили взаимоотношения главных породообразующих, рудных минералов и криолита. На изображениях в BSE наблюдается (рис. 84а,б), что криолит кристаллизуется совместно с калиевым полевым шпатом и слюдой. Томсенолит часто образует мелкие прожилки серого цвета, которые секут монокристаллы криолита (рис. 84б). В этих прожилках и в самом криолите встречаются мелкие включения (до 20-30 мкм) рудной фазы (ильменита) (рис. 84б). В криолит-томсенолитовой массе располагаются зерна

полевого шпата в виде овальных выделений с гладкими очертаниями, более светлого оттенка, чем окружающая фторидная фаза (рис. 84г). В ассоциации со слюдой видны многочисленные выделения гагаринита изометричной формы ( $2 \times 1,7$  мм) белого цвета в BSE (рис. 84г). Он имеет зональное строение: центр зерна более темный, край зерна – более светлый. Краевая часть зерна содержит Sr и Ba. Гагаринит содержит почти все редкие земли в заметных количествах, некоторых более 1 мас. %. Также в редкометальном граните обнаружена редкоземельная фаза – бастнезит (рис. 84в). Часто на контакте с бастнезитом (удлиненные, извилистые образования, имеющие зональное строение) кристаллизуется гагаринит (рис. 84в). По петрографическому и минералогическому описанию изученные нами породы относятся к группе арфведсонитовых, эгириин-арфведсонитовых и эгириновых гранитов Катугинского месторождения (Донская и др., 2018, Gladkochub et al., 2017).

#### **5.4. Обобщенная информация по изученным месторождениям**

Довольно часто во всех образцах месторождений наблюдается типичная для редкометальных гранитов структура «снежного кома» в кристаллах кварца, образованная кристаллами альбита.

На изображениях в BSE (рис. 84) наблюдается тесная пространственная связь ассоциаций алюмофторидов (криолита и томсенолита) не только с главными породообразующими, но и с рудными и акцессорными минералами. Это позволяет предполагать их генетически связанными, кристаллизующимися в ходе единого процесса при формировании гранитов. Представляется вполне реальным предположение о важной роли алюмофторидного солевого расплава, возникающего в процессе дифференциации богатого фтором гранитного расплава и способного концентрировать рудные элементы, особенно, редкоземельные элементы, Y, Sc и Th (Shchekina et al., 2023).

Химический состав криолитов трёх месторождений Восточной Сибири (Улуг-Танзекское, Зашихинское и Катугинское) представлен в таблице 21.

Таблица 21. Химический состав криолитов трёх месторождений Восточной Сибири: Улуг-Танзекское, Зашихинское и Катугинское

Месторождение		Si	Al	Fe	Ca	Na	O	F	Сумма
Улуг-Танзек (20/396) (2)*	X	0,08**	13,89	0,00	0,02	38,25	0,00	49,13	101,36***
	S <sub>x</sub>	0,00	0,28	-	0,02	0,54	-	0,88	-
Улуг-Танзек (20/432,5) (5)	X	0,09	14,22	0,00	0,04	37,57	0,00	51,22	103,14
	S <sub>x</sub>	0,02	1,02	-	0,04	4,26	-	3,11	-
Зашихинское (101/76) (3)	X	0,06	13,41	0,04	-	35,16	0,14	53,62	102,44
	S <sub>x</sub>	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	32,43	0,10	56,16	101,87

Условные обозначения: X – среднее значение, S<sub>x</sub> - стандартное отклонение. \* В скобках указаны номера образцов и количество анализов; \*\* значения представлены в мас. %; \*\*\* избыток в сумме связан с относительной ошибкой измерения фтора и щелочей на микрозонде, она равна ±2 отн. % (см. методику работы) (Rusak et al., 2024).

Примеси кремния, железа, кальция и кислорода в криолите, очевидно, свидетельствуют о его частичном замещении томсенолитом (NaCaAlF<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O), геарксутитом (CaAlF<sub>4</sub>(OH)·H<sub>2</sub>O) и прозопитом (CaAl<sub>2</sub>(F,OH)<sub>8</sub>) (табл. 21) (Рябенко и др., 1983).

В некоторых образцах криолит непосредственно соседствует с кварцем, что также свидетельствует об их совместной кристаллизации и, соответственно, о магматической природе криолита. В литературе известны факты кристаллизации криолита внутри крупных зерен кварца (Lenhago et al., 2003.). Кристаллизация криолита и NaK-алюмофторида наблюдалась в наших экспериментах при 500°C в оп. 886. Кварц и криолит являются ликвидусными фазами насыщенного фтором

гранитного расплава. Совместно с криолитом в изучаемых гранитах часто кристаллизуется литиевая слюда, что говорит об обогащении литием (наряду с фтором) остаточного расплава редкометалльных гранитов изучаемых месторождений. Литий, как было показано в наших экспериментах (Щекина и др., 2020, 2021), играет ключевую роль при формировании солевых фторидных расплавов.

Предположение об участии солевых расплавов при формировании редкометалльных гранитов Восточной Сибири трех месторождений (Улуг-Танзек, Зашихинское и Катугинское) подтверждается присутствием в них криолита наряду с кварцем, полевыми шпатами, Li-слюдами, эгирином, рибекитом, а также рудных минералов, содержащих редкоземельные элементы, таких как гагаринит, циркон, пирохлор, торит и другие.

### **5.5. Петрохимические особенности редкометалльных гранитов**

Химический состав рассматриваемых редкометалльных криолитсодержащих гранитов трёх изучаемых месторождений и некоторых месторождений мира характеризуется высоким содержанием щелочей (~до 13 мас.%) и содержанием  $\text{SiO}_2$  (~67-78 мас. %), граниты относятся к умеренно-щелочным и щелочным породам по диаграмме TAS (рис. 85). Точки составов криолитсодержащих редкометалльных гранитов Улуг-Танзекского месторождения на диаграмме TAS попадают в область щелочных и умеренно-щелочных гранитов, точки составов гранитов Зашихинского месторождения - в область щелочных и умеренно-щелочных лейкогранитов, и точки составов гранитов Катугинского месторождения - в область щелочных лейкогранитов. Для исследуемых гранитов отмечается уменьшение содержания суммы  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$ . Для редкометалльных криолитсодержащих гранитов характерны высокие концентрации фтора (среднее содержание F в минералах гранитоидов по Л.В. Таусону: биотит - 2,4%, амфибол - 0,54%, плагиоклаз - 0,12%, КПШ - 0,022%, кварц - 0,005, полилитионит - 8%, лепидолит - 6%; по Ю.Б. Марину: среднее

содержание фтора в различных формационных типах гранитоидов: литиево-гранитовый – 0,38%, щелочно-гранитовый – 0,16%; по Л.В. Таусону геохимические типы гранитоидов по оценкам средних содержаний по фтору следующие: агпаитовые редкометальные 0,20%; редкометальные щелочные 0,09%, плюмазитовые лейкограниты редкометальные – 0,27%, рапакиви – 0,17%) (Иванов, 1994) и лития (в первичных магматических породах – 0,0003-0,04 мас. %; в средне-мелкозернистом альбитизированном лейкограните Зашихинского месторождения – 0,0003-0,3 мас. %; в слюдисто-рибекитовых редкометальных щелочных гранитах Улуг-Танзекского месторождения – 0,01 – 0,2 мас. %; в полислюдистых редкометальных щелочных гранитах Улуг-Танзека – 0,01-0,02 мас. %; средние данные по массиву Улуг-Танзек – 0,005 – 0,188 мас.%) (Бескин, 2014). Об этом свидетельствует наличие в породах фторсодержащих минеральных фаз: криолита, пироклора, литиевой слюды (полилитионита и циннвальдита), гагаринита и др. Для криолитсодержащих гранитов характерно широкое разнообразие рудных минералов, которые содержат тантал, ниобий, цирконий, гафний, торий, уран и редкоземельные элементы. В соответствии с классификацией гранитоидов (Frost, Frost, 2008), изученные породы можно отнести к гранитам А-типа, а обогащенность редкими элементами позволяет их отнести к типичным редкометальным гранитам.



Рис. 85. а) Составы экспериментальных стекол, равновесных с криолитом в Na, Na-K, и с алюмофторидным солевым расплавом LF (см. легенду L+LF) - в Na-Li и Na-K-Li частях системы, при 650-800°C и 1 кбар на диаграмме SiO<sub>2</sub> - (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O); б) Составы криолитсодержащих гранитов на диаграмме SiO<sub>2</sub> - (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O). Поля TAS диаграммы заполнены по статье Л.Н. Шарпенко, А.Е. Костин, А.Е. Кухаренко (Шарпенко и др., 2013 и Петрографический кодекс..., 2008). Данные, представленные на диаграммах, взяты из работ (Граменицкий и др., 2005; Донская и др., 2018; Щекина и др., 2013).

Составы экспериментальных стекол, равновесных с Na- и K-Na-криолитоподобными фазами и солевыми расплавами, на диаграмме в координатах SiO<sub>2</sub> – (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) попадают в те же области щелочных и умеренно-щелочных гранитов, что и составы криолитсодержащих пород. По коэффициентам агпаитности (Na+K)/Al в интервале от 0,8 до 1,3 стекла близки к реальным криолитсодержащим гранитам как агпаитового, так и плюмазитового ряда.

Таким образом, показанная аналогия химического состава природных редкометальных гранитов и экспериментально полученных стекол (закаленных алюмосиликатных расплавов), равновесных с солевыми щелочно-алюмофторидными расплавами, позволяет предполагать правомерность сопоставления результатов эксперимента (фазовых отношений по равновесию L и LF) с реальными природными ликвационными процессами (расслоением между силикатной и солевой магмой, близкой по составу к криолиту).

Проблемами изучения и образования редкометальных гранитов активно занимались в середине прошлого столетия (Беус, Ситнин, 1960, Левицкий и др., 1963, Гинзбург, 1967, Коваленко и др., 1977 и др.). Тогда активно обсуждался вопрос о потенциальной рудоносности гранитов и связи магматизма и оруденения. В настоящее время эти вопросы также являются актуальными и остаются дискуссионными.

Одним из основных механизмов образования редкометальных высокофтористых гранитов несомненно является кристаллизационная дифференциация. На поздних стадиях дифференциации остаточные гранитные

расплавы, насыщенные фтором, литием и водой, накапливают редкоземельные элементы (REE), скандий, иттрий, тантал, ниобий, цирконий, гафний и другие несовместимые элементы. Коэффициенты разделения между расплавом и флюидом для всех перечисленных элементов значительно превышают единицу (Алферьева, 2012, Щекина и др., 2020), что объясняет их накопление в расплаве. Поэтому редкометальные граниты являются источником месторождений рудных металлов (Коваленко, 1977, Гречищев и др., 2010 и др.). Важную роль в концентрировании редких элементов могут играть и солевые расплавы, отделяющиеся на заключительных стадиях дифференциации фторсодержащих гранитных магм (Когарко, 1967; Граменицкий и др., 2005 и др.).

Согласно экспериментальным данным (Граменицкий и др., 2005, Щекина и др., 2020 и др.), начиная с температуры 800°C и давления 1 кбар в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H возникает алюмосиликатно-солевая жидкостная несмесимость. Солевая щелочно-алюмофторидная фаза проявляет способность к концентрированию редкоземельных элементов, Sc и Y с высокими коэффициентами разделения (Rusak et al., 2024). Предположение об участии солевых щелочно-алюмофторидных расплавов при формировании редкометальных гранитов Восточной Сибири трех месторождений (Улуг-Танзекское, Зашихинское и Катугинское) подтверждается присутствием в них криолита наряду с кварцем, полевыми шпатами, Li-слюдами, эгирином, рибекитом, а также рудных минералов, таких как гагаринит, циркон, пирохлор, торит и другие, содержащих редкоземельные элементы. Эти минералы, часто, находятся непосредственно в парагенезисе с криолитом.

Существуют разные точки зрения по вопросу формирования данных гранитов. Одна группа ученых считает, что такие граниты могли образоваться путем метасоматоза (Беус и др., 1962, Архангельская, 1983). Другие исследователи (Бескин, 2014, Гречищев, 2010) придерживаются гипотезы магматического происхождения редкометальных гранитов, а появление криолита относят к этапу метасоматоза, как более поздней стадии их существования. Относительно недавно появилась точка зрения о магматической природе

образования криолитсодержащих редкометальных гранитов (Скляров и др., 2016, Донская и др., 2018, Толмачева и др., 2020, 2024), которая, отчасти опираясь на результаты наших экспериментов, предполагает возможное участие солевых расплавов в формировании криолита и рудных минералов. В данной работе автор придерживается гипотезы магматического образования криолитсодержащих гранитов и сопутствующих месторождений, поскольку криолит в экспериментах кристаллизуется из расплава, а ряд редких элементов предпочтительно концентрируются в остаточных LiNaK-солевых расплавах. Наблюдения в экспериментах доказывают, что криолит и кварц являются ликвидусными фазами богатого фтором расплава гранита. Непосредственным доказательством является совместная кристаллизация из расплава кристаллов криолита внутри крупных кристаллов кварца (рис. 32б). В гранитах массива Мадейра внутри зерен кварца были обнаружены подобные вросстки криолита.

Таким образом, можно сказать, что возможным механизмом накопления REE и других несовместимых элементов является жидкостная несмесимость между алюмосиликатным и щелочно-алюмофторидным расплавами, возникающая на поздних стадиях дифференциации гранитных массивов. Можно полагать, что в эксперименте воспроизводится процесс петрогенеза, заключающийся в формировании сосуществующих алюмосиликатных и солевых алюмофторидных расплавов. Он сопровождается процессом рудогенеза, заключающемся в концентрировании редких элементов в солевых расплавах с последующим образованием руды. Таким образом, появление криолита и других Na-K-Li алюмофторидов щелочных и щелочноземельных элементов в гранитах позволяет считать эти минералы индикаторами петро- и рудогенеза, или реперными минералами в отношении редкометального рудообразования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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.

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 находился свободный водный флюид.

Кристаллизация алюмосиликатного расплава начинается в интервале температур между 700 и 600°C с кварца, к которому присоединяются Li-слюда – полилитионит 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.

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.

Экспериментальные данные подтверждают предположения (Когарко, 1967; Граменицкий и др., 2005, Алферьева и др., 2011, Щекина и др., 2013; 2020; 2021; Rusak et al., 2024) об образовании криолитсодержащих гранитов на поздних стадиях формирования крупных гранитных массивов в результате отделения от магмы силикатно-солевых расплавов, богатых редкими элементами.

Накопленные в остаточных солевых расплавах редкоземельные элементы могут быть источником для образования соответствующих месторождений.

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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

REE – редкоземельные элементы

TP – параметры – термодинамические параметры (температура и давление)

Qtz – кварц

Kfs – калиевый полевой шпат

Ab – альбит ( $\text{Na}_3\text{AlSi}_3\text{O}_8$ )

Or – ортоклаз ( $\text{K}_3\text{AlSi}_3\text{O}_8$ )

Pol – полилитионит ( $\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ )

LiMi – литиевая слюда

HF – плавиковая кислота

Vil – виллиомит ( $\text{NaF}$ )

CrI – криолит

Toz – топаз

Ne – нефелин

Crn – корунд

Mul – муллит

Sdl – содалит

Pir – пироклор

Zrn – циркон

Trn – торианит

Tor – торит

ThF<sub>4</sub> – фторид тория

Tom – томсенолит

Ilm – ильменит

Gag – гагаринит

Bsn – бастнезит

NNO – буфер Ni-NiO

Ci – концентрация элемента (i)

Линия Ka - линия коэффициента агапайтности ( $\text{Na}+\text{K}/\text{Al}$ )

$K_{agn}$  – коэффициент агпаитности

KP – спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния

L – алюмосиликатный расплав (алюмосиликатное стекло)

Lчист – чистое алюмосиликатное стекло без закалочных фаз

L по S – алюмосиликатное стекло, отснятое по большим площадям на микрозонде с захватом закалочных фаз

LF – щелочно-алюмофторидный солевой расплав

LFres – остаточный щелочно-алюмофторидный солевой расплав

P-Q тип – системы 2-го типа с расслаиванием жидких фаз в присутствии пара

KD – коэффициент разделения

BSE – обратно рассеянные электроны

$\text{LnF}_3$  – фториды редкоземельных элементов (лантаноидов)

LiF – фторид лития (грайсит)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе // Геохимия. – 2011. – № 7. – С. 713-728.
2. Алферьева Я.О. Явление силикатно-солевой жидкостной несмесимости в модельной гранитной и нефелин-сиенитовой системе Si-Al-Na-K-Li-H-F-O: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.04 / Алферьева Яна Олеговна. – М., 2012. – 23 с.
3. Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н. Предельные содержания фтора и воды в гранитных высокоэволюционированных расплавах // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2018. – № 3. – С. 70-76.
4. Алымова Н.В. Металлогеническая специализация и рудоносность щелочных редкометалльных гранитов Зашихинского месторождения (Иркутская область) // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. – 2016. – Т. 55. – № 2. – С. 9-20.
5. Алымова Н.В., Владыкин Н.В. Рудоносность редкометалльных гранитов Зашихинского массива (Иркутская область) и минералы-концентраторы Та, Nb, Th, Zr, TR // Известия Иркутского государственного университета. – 2018. – Т. 25. – С. 15-29.
6. Андреева И.А., Наумов В.Б., Коваленко В.И., Кононкова Н.Н. Фторидно-сульфатные и хлоридно-сульфатные солевые расплавы карбонатитсодержащего комплекса Мушугай-Худук, Южная Монголия // Петрология. – 1998. – Т. 3. – № 3. – С. 308-316.
7. Андреева И.А., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Листратова Е.Н., Кононкова Н.Н. Несмесимость силикатных и солевых (Li, Na, F) расплавов в комендитах проявления Дзарта-Худук (центральная Монголия): данные изучения расплавных включений // ДАН. – 2007. – Т. 414. – № 4. – С. 528-534.
8. Андреева О.А., Ярмолюк В.В., Андреева И.А., Борисовский С.Е. Магматическая эволюция вулкана Чанбай-шань Тяньчи (Китай–Северная Корея) по данным изучения расплавных и флюидных включений // Петрология. – 2018. – Т. 26. –

№5. – С. 535–566.

9. Анфилогов В.Н., И.Б.Бобылев, Анфилогова Г.И., Зюзева Н.А. Строение и свойства силикатно-галогенидных расплавов // Москва, 1990. – 110 с.
10. Архангельская В.В. Минералы редких земель в приразломных редкометальных метасоматитах. В кн.; Минералогия рудных месторождений. / В.В. Архангельская. – Москва: Наука, 1983. - С. 25-29.
11. Архангельская В. В., Рябцев В. В., Шурига Т. Н. Геологическое строение и минералогия месторождений тантала России // Минеральное сырье. – 2012. – № 25. – С. 318.
12. Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Абушкевич В.С., Томас Р., Трамболл Р.Б. Геохимия ультракалиевых риодацитовых магм из ареала Орловского массива Li-F гранитов в Восточном Забайкалье на основе изучения расплавных включений в кварце // Петрология. – 2008. – Т. 16. – №3. – С. 317-330.
13. Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В., Томас Р., Трамболл Р.Б. (2010). Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. – 2010. – Т. 18. – № 2. – С. 139-167.
14. Бацанова Л. Р. Фториды редкоземельных элементов // Успехи химии. – 1971. – Т. 40. – №. 6. – С. 945-979.
15. Бескин С.М. Геология и индикаторная геохимия тантал-ниобиевых месторождений России (редкометальные граниты) / С.М. Бескин. - Москва: Научный мир, 2014. - 112 с.
16. Беус А.А., Ситнин А.А. Микролитсодержащие граниты – новый перспективный тип месторождений тантала // Разведка и охрана недр. – 1960. – № 10. – С. 1-4.
17. Беус А.А., Северов В.А., Ситнин А.А., Субботин К.Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты) / Акад. наук СССР. Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. - Москва: Изд-во Акад. наук СССР. 1962. - 196 с.
18. Брагина Г.И., Анфилогов В.Н. Фазовые отношения в стеклообразующих системах  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-NaCl}$  // Физика и химия стекла. – 1977. – Т. 3. – №5. –

С. 476-479.

- 19.Бутузов В.П., Брятов Л.В. Исследование фазовых равновесий части системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$  при высоких температурах и давлениях // Кристаллография. – 1957. – Т. 2. – №. 5. – С. 670-675.
- 20.Бушляков И.Н., Холоднов В.В. Галогены в петрогенезисе и рудоносности гранитоидов. – Москва: Наука. 1986. - 186 с.
- 21.Гаврилова С.П., Хрюкин В.Г., Алексеева Е.А. Интрузивные редкометалльные граниты (на примере одного из районов Сибири) // Редкометалльные граниты и проблемы магматической дифференциации. – Москва: Недра. 1972. С. 28-67.
- 22.Гинзбург А.И., Тимофеев И.Н., Фельдман Л.Г. Основы геологии гранитных пегматитов. – Москва: Недра. 1979. - 296 с.
- 23.Гинзбург А.И. Некоторые проблемы образования эндогенных редкометалльных месторождений // Геология рудных месторождений. – 1967. – № 5. – С. 59-74.
- 24.Глюк Д.С., Труфанова Л.Г. Плавление в системе гранит— $\text{H}_2\text{O}$  с добавками  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ , фторидов, хлоридов и гидроокислов лития, натрия и калия при давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$  // Геохимия. – 1977. – Т. 7. – С. 1003-1011.
- 25.Граменицкий Е.Н. К познанию эволюции гидротермально-магматических систем // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Геология. – 1986. – № 2. – С. 3-17.
- 26.Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Щекина Т.И., Батанова А.М. Методическое руководство к занятиям по курсу «Экспериментальная и техническая петрология». – Москва: Научный мир. 2003. - 80 с.
- 27.Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Поведение редкоземельных элементов и иттрия на заключительных этапах дифференциации фторсодержащих магм // Геохимия. 2005. № 1. С. 45-59.
- 28.Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Фазовые отношения в ликвидусной части гранитной системы с фтором // Геохимия. – 1993. – № 6. – С. 821-840.
- 29.Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Берман И.Б., Попенко Д.П. Концентрирование лития алюмофторидным расплавом в гранитной системе с фтором // Докл. РАН. – 1993. – Т. 333. – № 1. – С. 87-90.
- 30.Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н.. Фазовые отношения во

фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). - Москва: ГЕОС, 2005. - 188 с.

31. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н., Зубков Е.С. Поведение щелочных и щелочно-земельных элементов на ликвидусе модельной гранитной системы со фтором // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар. 2005. С. 41-43.
32. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Ключарева С.М. Редкометалльные литий-фтористые граниты Уксинского массива и их место в формировании Салминского плутона. Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 4: Геология. – 1998. – № 1. – С. 41-49.
33. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Митрейкина О.Б. Ликвидусная алюмосиликатно-щелочноалюмофторидная несмесимость (экспериментальные данные) // Докл. АН СССР. Сер. Петрография. – 1989. – Т. 306. – № 6. – С. 1446-1450.
34. Гречищев О.К., Жмодик С.М., Щербов Б.Л. Редкометалльное месторождение Улуг-Танзек (Тува, Россия) / науч. ред. А.С. Борисенко; Рос. Акад. Наук, Сиб. отд-ние, Ин-т геологии и минералогии. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. - 195 с.
35. Григорьев С.И. Типизация, петрогенезис и геодинамика известково-щелочных и субщелочных гранитоидных комплексов: дис. ... д-ра геол.-минер. наук.: 04.00.08 / Григорьев Сергей Игоревич. - С-Петербург: СПбГУ, 1997. - 421 с.
36. Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах при 800°C и 1 кб: дис. ... к-та геол.-минер. наук.: 25.00.04 / Девятова Вера Николаевна. – Москва: МГУ, 2006. – 113 с.
37. Девятова В.Н., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах при 800°C и 1 кбар // Петрология. – 2007. – Т. 15. – № 1. – С. 21 – 36.
38. Делицын Л.М., Мелентьев Б.Н. Сосуществование жидких фаз при высоких температурах. Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{KCl}$  // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 202. – № 5. – С. 1114–1116.
39. Доломанова Е.И. О возможной роли ликвации силикатных расплавов в

- рудообразовании. В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. - Москва: Наука, 1966. С. 127-151.
40. Донская Т.В., Гладкочуб Д.П., Скляр Е.В., Котов А.Б., Ларин А.М., Старикова А.Е., Мазукабзов А.М., Толмачева Е.В., Великославинский С.Д. Происхождение палеопротерозойских редкометальных гранитов Катугинского массива // Петрология. – 2018. – Т. 26. – № 1. – С. 52-71.
41. Ермаков Н.П. Гранитные пегматиты, силекситы и кварцолиты Казахстана // Труды Международного геологического конгресса. XXI сессия. М. 1960. С. 62-78.
42. Ермаков Н. П., Долгов Ю. А. Термобарогеохимия. – Москва: Недра, 1979. – 271 с.
43. Ершова З.Я., Ольшанский Я.И. Равновесие двух жидких фаз во фтор-силикатных системах, содержащих щелочные металлы // Геохимия. – 1958. – № 2. – С. 147-148.
44. Захарченко А.И. О физико-химических условиях и процессах формирования гранитных пегматитов // Геохимия. 1964. № 11. С.1097-1115.
45. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник. Книга 2. – Москва: Недра, 1994. – 303 с.
46. Калюжный В.А. К изучению состава минералов-узников многофазовых включений // Мин. Сборник Львовского геологического о-ва. – 1958. – №. 12. – С. 116-128.
47. Коваленко В.И. Петрология и геохимия редкометальных гранитов / В.И. Коваленко. - Новосибирск: Наука, 1977. - 206 с.
48. Коваленко В.И., Царева Г.М., Наумов В.Б., Хервич Р., Ньюман С. Магма пегматитов Волыни: состав и параметры кристаллизации по данным изучения включений минералообразующих сред // Петрология. – 1996. – Т. 4. – № 3. – С. 295-309.
49. Коваленко Н.И. Экспериментальное исследование образования редкометальных литий фтористых гранитов. – Москва: Наука, 1979. – 152 с.
50. Когарко Л.Н. Область расслоения в расплавах системы Si, Al, Na || O, F // Доклады Академии наук СССР. – 1967. – Т. 176. – №4. – С. 918-920.
51. Когарко Л.Н. Проблемы генезиса агпайтовых магм. – Москва: Наука, 1977. – 294

с.

52. Когарко Л. Н., Кригман Л. Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. – Москва: Наука, 1981. – 126 с.
53. Когарко Л. Н., Рябчиков И. Д. Летучие компоненты в магматических процессах // Геохимия. – 1978. – Т. 9. – С. 1293-1321.
54. Коротаев М.Ю., Кравчук К.Г. Гетерофазность гидротермальных растворов в условиях эндогенного минералообразования. – Черногловка, 1985. - 62 с. (Препринт, ИЭМ АН СССР, № 297-9957).
55. Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Янев Й., Енчева С., Ананьев В.В. (2019). Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических системах (экспериментальное исследование) // Петрология. – 2019. – Т. 27. – № 2. – С. 206-224.
56. Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А., Шаповалов Ю.Б. Межфазовое разделение редких и редкоземельных элементов в силикатно-фторидных системах при  $T = 800-1200^{\circ}\text{C}$  и 1-2 кбар (экспериментальное исследование) // ДАН. – 2019. – Т. 484. – № 5. – С. 595-599.
57. Кравчук И.Ф., Слуцкий А.Б. Поведение фтора во флюидно-магматической системе // Геохимия. – 2001. – №. 6. – С. 671-676.
58. Лазаренко Е.К., Павлишин В.И., Латыш В.Т., Сорокин Ю.Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волыни. - Львов: Вища школа, 1973. – 360 с.
59. Левицкий О.Д. Этыкинское оловорудное месторождение Восточного Забайкалья / О.Д. Левицкий, В.В. Аристов, Р.М. Константинов, Е.А. Станкеев // Тр. ИГЕМ. – Вып. 100. – Изд. АН СССР, 1963. – 123 с.
60. Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю. Петрологическая модель эндогенного рудообразования // Геология рудных месторождений. – 1983. – №1. – С. 3-20.
61. Маракушев А. А., Иванов И. П., Римкевич В. С. Значение ликвации в генезисе магматических горных пород // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 1979. – №. 1. – С. 3-22.
62. Маракушев А.А., Хазов Р.А., Шаповалов Ю.Б., Безмен Н.И., Павлов Г.М.

- Природа расслоенности литий-фтористых гранитов // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 3. С. 695-699.
63. Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование процесса рудной концентрации в гранитных системах // Докл. РАН. – 1993. – Т. 330. – №. 4. – С. 484-488.
64. Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование рудной концентрации во фторидных гранитных системах // Петрология. – 1994. – Т. 2. – №. 1. – С. 4-23.
65. Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование фторидной экстракции редкоземельных металлов и проблема генезиса их месторождений // Геол. рудн. месторожд. – 1994. – Т. 36. – № 4. – С. 291-309.
66. Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б., Глазовская Л.И. и др. Экспериментальное исследование фторидной экстракции редкоземельных металлов и проблема генезиса их месторождений // Геология рудных месторождений. – 1994. – Т. 36. – № 4. – С. 291-309.
67. Мелентьев Б.Н., Делицын Л.М., Мелентьев Г.Б. Сосуществование двух жидких фаз при высоких температурах. Система фтористый литий–альбитовое стекло // Докл. АН СССР. – 1967. – Т. 175. – №. 1. – С. 199-201.
68. Минералы. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1963. Т. 2. Вып. 1. 296 с.
69. Наумов В.Б., Коваленко В.И. Характеристика главных летучих компонентов природных магм и метаморфических флюидов по данным изучения включений в минералах // Геохимия. – 1986. – № 5. – С. 590-600.
70. Ольшанский Я.И. Равновесие двух жидких фаз в простейших фтор-силикатных системах // Доклады Академии наук – 1957. – Т. 114. – №. 6. – С. 1246-1249.
71. Перетяжко И.С. Условия образования минерализованных полостей (миарол) в гранитных пегматитах и гранитах // Петрология. – 2010. – Т. 18. – №. 2. – С. 195-222.
72. Перетяжко И.С., Савина Е.А. Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 10. – С. 1423 – 1442.

73. Перетяжко И.С., Савина Е.А. Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах // Петрология. – 2010. – Т. 18. – № 5. – С. 536-566.
74. Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. Издание второе // СПб. Изд-во ВСЕГЕИ. – 2008. – 203 с.
75. Подковыров В.Н., Котов А.Б., Ларин А.М., Котова Л.Н., Ковач В.П., Загорная Н.Ю. Источники и области сноса раннепротерозойских терригенных пород удоканской серии южной части Кодаро-Удоканского прогиба: результаты Sm-Nd изотопно-геохимических исследований // Докл. РАН. – 2006. – Т. 408. – № 2. – С. 223-227.
76. Редькин А. Ф., Котова Н. П., Шаповалов Ю. Б. Жидкостная несмесимость в системе NaF–H<sub>2</sub>O и растворимость микролита при 800°C // Доклады Академии наук. — 2016. — Т. 469. — № 2. — С. 210–214.
77. Рейф Ф. Г., Цыганков А. А. Оценка давления по сингенетичным расплавленным и флюидным включениям: возможные причины расхождений // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук". – 2009. – Т. 425. – №. 1. – С. 98-100.
78. 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. – С. 80-83.
79. Русак А.А., Щекина Т.И., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Зиновьева Н.Г., Хвостиков В.А., Котельников А.Р. Особенности кристаллизации фаз в высокофтористой модельной гранитной системе при понижении температуры от 700 до 400°C и давлении 1 кбар // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. – 2020. – С. 112–115.

80. Русак А.А., Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Хвостиков В.А. Особенности субликвидусной кристаллизации в высокофтористой модельной гранитной системе (экспериментальное исследование) // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. – 2021. – С. 77–80.
81. Рябенко С.В., Гайдукова В.С., Шурига Т.Н. Мономинеральные скопления криолита в редкометальных щелочных метасоматитах. В кн.; Минералогия рудных месторождений. – Москва: Наука, 1983. С. 25-29.
82. Рябчиков И.Д., Хамилтон Д.Л. О возможности отделения концентрированных хлоридных растворов в ходе кристаллизации кислых магм // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 197. – № 4. – С. 933-936.
83. Самойлов В.С., Коваленко В.И., Наумов В.Б., Сандимирова Г.П., Чувашова Л.А. Несмесимость силикатных и солевых расплавов при формировании щелочного комплекса Мушугай-Худук (Южная Монголия) // Геохимия. – 1988. – № 10. – С. 1447-1460.
84. Склярёв Е.В., Гладкочуб Д.П., Котов А.Б., Старикова А.Е., Шарыгин В.В., Великославинский С.Д., Ларин А.М., Мазукабзов А.М., Толмачева Е.В., Хромова Е.А. Генезис Катугинского редкометального месторождения: магматизм против метасоматоза // Тихоокеанская геология. – 2016. Т. 35. № 3. С. 9-22.
85. Смирнов В.И. Глубинные источники рудного вещества эндогенных месторождений. В кн.: Связь поверхностных структур земной коры с глубинными. - Киев: Наукова Думка, 1971. - 245-254 с.
86. Соболев В.П. Экспериментальное изучение модельных систем гранит – SnO (SnO<sub>2</sub>) – флюид и базальт – SnO (SnO<sub>2</sub>) – флюид: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 04.00.08 / Соболев Владимир Петрович.- М., 1982. - 16 с.
87. Соловова И.П. Мантийные магмы и флюиды по результатам изучения включений в минералах: дис. ... доктора геол. – мин. наук: 25.00.04 / Соловова Ирина Петровна. – М., 2005. – 350 с.
88. Соловова И. П., Гирнис А. В., Коваленко В. И. Жидкостная несмесимость в системе пантеллеритовый расплав-F-Cl // Доклады Академии наук. – 2010. – Т.

433. – №. 3. – С. 390-393.

89. Сперр Д. Рудные магмы // О рудной магме. Новые идеи в учении о рудных месторождениях: монография / Д. Сперр, В. Линдгрэн, И. Фогт; под ред. И.Ф. Григорьева. ОНТИ НКТП СССР, 1933. – 6-69 с.
90. Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах / Н.И. Сук. – Москва: КДУ, 2017. – 238 с.
91. Сырицо Л. Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования / Л.Ф. Сырицо. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский Университет, 2002. – 360 с.
92. Толмачева Е.В., Великославинский С.Д. Несмесимость фторидно-натриевого и алюмосиликатного расплавов в щелочных гранитах Катугинского массива (Алданский щит): петрологические и металлогенические следствия // Труды к 90-летию ИГЕМ РАН. Научно-электронное издание. Москва, 2020. – С. 226-230.
93. Труфанова Л.Г., Глюк Д.С. Условия образования литиевых минералов / Л.Г. Труфанова, Д.С. Глюк. - Новосибирск: Наука, 1986. - 148 с.
94. Ферсман А.Е. Пегматиты. Т.1. Гранитные пегматиты. Избранные труды. Т. 6. Москва: Академия Наук СССР, 1960. - 742 с.
95. Хитаров Н.И., Арутюнян Л.А., Лебедев Е.Б. Экспериментальное исследование выноса молибдена из гранитного расплава под давлением воды до 3000 атмосфер // Геохимия. – 1967. – №8. – С. 891-900.
96. Хитаров Н.И., Малинин С.Д., Лебедев Е.Б., Шibaева Н.П. Распределение Zn, Cu, Pb и Mo между флюидной фазой и силикатным расплавом при высоких температурах и давлениях // Геохимия. – 1982. – №8. – С. 1094-1107.
97. Хомичев В.Л., Бухаров Н.С., Минин В.А. Эталон Сангиленского габбро-нефелин сиенит-щелочногранитного комплекса (Южная Тува) / В.Л. Хомичев, Н.С. Бухаров, В.А. Минин. - Новосибирск: СНИИГГиМС, 2009. - 193 с.
98. Царева Г.М., Коваленко В.И., Цепин А.И., Наумов В.Б. Виллиомит в природных кислых агпайтовых магмах и условия его кристаллизации (данные изучения расплавных включений) // Докл. АН. – 1991. – Т. 319. – № 5. – С. 1198–1201.
99. Царева Г.М., Наумов В.Б., Коваленко В.И. и др. Состав и параметры

- кристаллизации топазовых риолитов формации Спор-Маунтин (США) по данным изучения расплавных включений // Геохимия. – 1991. – № 10. – С. 1453–1462.
100. Царева Г.М., Наумов В.Б., Коваленко В.И. и др. Магматические касситерит, вольфрамит, колумбит и вольфрамооксиолит в камерных пегматитах Волыни (данные изучения включений в топазах) // Докл. РАН. – 1993. – Т. 330. – № 3. – С. 366-368.
101. Чевычелов В.Ю. Влияние состава гранитоидных расплавов на поведение рудных металлов (Pb, Zn, W, Mo) и петрогенных компонентов в системе расплав-водный флюид. В кн.: Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования / В.Ю. Чевычелов. - Москва: Наука, 1998. - 118-130 с.
102. Шаповалов Ю.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А. Жидкостная несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным). Петрология. – 2019. – Т. 27. – № 5. – С. 577-597.
103. Шарпенко Л. Н., Костин А. Е., Кухаренко Е. А. TAS-диаграмма сумма щелочей-кремнезем для химической классификации и диагностики плутонических пород // Региональная геология и металлогения. – 2013. – №. 56. – С. 40-50.
104. Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н. К геохимии скандия в магматическом процессе по экспериментальным данным // Геохимия. – 2008. – №4. – С. 387-402.
105. Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения // Петрология. – 2013. – Т. 21. – № 5. – С. 499-516.
106. 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.
107. 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.

108. Щекина Т.И., Русак А.А., Зиновьева Н.Г., Алферьева Я.О., Хвостиков В.А. Роль лития и фтора при кристаллизации редкоземельных гранитов (по экспериментальным данным) // Сборник материалов XI Всероссийской петрографической конференции с международным участием. Томск. – 2022. Выпуск 11. – С. 181-190.
109. Щекина Т.И., Зиновьева Н.Г., Русак А.А., Хвостиков В.А., Котельников А.Р., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н. Кристаллизация породообразующих минералов и фаз редких элементов в обогащенной фтором модельной гранитной системе при понижении температуры при давлении 1 кбар // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. – 2022. – С. 104-109.
110. Якубович О. В., Урусов В. С. Распределение электронной плотности в криолитионите // Доклады Академии наук. — 1997. — Т. 356, № 2. — С. 188–192.
111. Ясныгина Т.А., Рассказов С.В. Редкоземельные спектры с тетрад-эффектом М-типа: проявление в палеозойских гранитоидах Окинской зоны Восточного Саяна // Геохимия. – 2008. – № 8. – С. 877-890.
112. Badanina E.V., Trumbull R.B., Dulski P., Wiedenbeck M., Veksler I.V., Sryitso L.F. The behavior of rare-earth and lithophile trace elements in rare-metal granites: a study of fluorite, melt inclusions and host rocks from the Khangilay complex, Transbaikalia, Russia // Canadian Mineralogist. – 2006. V. 44. N 3. P. 667-692.
113. Barth T.F., Greig J.W. The system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3*2\text{SiO}_2$  (nephelite, carnegieite)- $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3*2\text{SiO}_2$  (albite) // Am. J. Sci. A. – 1938. – V. 35. – P. 94-112.
114. Brimhall G.H., Crerar D.A. Ore fluids: magmatic to supergene // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 1987. V. 17. N 1. P. 235–321.
115. Candela P.A., Piccoli P.M. Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor/brine mixtures // Magmas, fluids, and ore deposits. Ser.: Short course series. Victoria, British Columbia. Mineral. Assoc. Canada. – 1995. – V. 23. – Pt. 5. – P. 101-

- 127.
116. Dolejs D., Baker D.R. Liquidus equilibria in the system  $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-F_2O-H_2O$  to 100 MPa: I. Silicate-fluoride liquid immiscibility in anhydrous systems // *J. Petrol.* – 2007a. – V. 48. – P. 785–806.
117. Dolejs D., Baker D.R. Liquidus equilibria in the system  $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-F_2O-H_2O$  to 100 MPa: II. Differentiation paths of fluorosilicic magmas in hydrous systems // *J. Petrol.* – 2007b. – V. 48. – P. 807–828.
118. Ebadi A., Johannes W. Beginning of melting and composition of first melts in the system  $Qz-Ab-Or-H_2O-CO_2$  // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* – 1991. – V. 106. – P. 286-295.
119. Frost B.R., Frost C.D. A geochemical classification for feldspathic rocks // *J. Petrol.* – 2008. – V. 49. – P. 1955-1969.
120. Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Sklyarov E.V., Kotov A.B., Vladykin N.V., Pisarevsky S.A., Larin A.M., Salnikova E.B., Saveleva V.B., Sharygin V.V., Starikova A.E., Tolmacheva E.V., Velikoslavinsky S.D., Mazukabzov A.M., Bazarova E.P., Kovach V.P., Zagornaya N.Yu., Alyмова N.V., Khromova E.A. The unique Katugin rare-metal deposit (southern Siberia): Constraints on age and genesis // *Ore Geology Reviews.* – 2017. – V. 91. – P. 246-263.
121. Goranson R.W. Some notes on the melting of granite // *American Journal of Science.* – 1932. – V. 23. – N 135. – P. 227-236.
122. Gramenitskiy E. N., Shchekina T. I. Experimental data on geochemistry of REE and Y in the fluorine-bearing granite and nepheline-syenite magmas // *Ninth International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Zürich, Switzerland, 22–27 March 2002.* – 2002. – P. 40.
123. Holland H.D. Granites, solutions and basemetal deposits // *Econ. Geol.* – 1972. – № 3. – V. 67. – P. 281-301.
124. Holtz F., Dingwell D.B., Behrens H. Effects of F,  $B_2O_3$  and  $P_2O_5$  on the solubility of water in haplogranite melts compared to natural silicate melts // *Contrib Mineral Petrol.* – 1993. – V. 113. – P. 492-501.
125. Holtz F., Johannes W., Tamic N., Behrens H. (2001). Maximum and minimum

- water contents of granitic melts generated in the crust: a reevaluation and implications // *Lithos.* – 2001. – V. 56. – N 1. – P. 1-14.
126. Huang W. L., Wyllie P. J. Melting reactions in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{SiO}_2$  to 35 kilobars, dry and with excess water // *The Journal of Geology.* – 1975. – V. 83. – N 6. – P. 737-748.
127. Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu\*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1999. – V. 63. – N 3/4. – P. 489-508.
128. Koster van Gross A.F., Wyllie P.J. Melting relationships in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{NaF}$ - $\text{H}_2\text{O}$  to 4 kb pressure // *J. Geol.* – 1965. – V. 76. – N 1. – P. 51.
129. Koster van Groos A.F., Wyllie P.J. Melting relationships in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{NaF}$ - $\text{H}_2\text{O}$  // *J. Geol.* – 1968. – V. 76. – № 1. – P. 50-70.
130. Lenharo S. L. R., Moura M. A., Botelho N. F. Petrogenetic and mineralization processes in Paleo-to Mesoproterozoic rapakivi granites: examples from Pitinga and Goiás, Brazil // *Precambrian Research.* – 2002. – V. 119. – N 1-4. – P. 277-299.
131. Lenharo S. L. R., Pollard P. J., Born H. Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare-metals mineralization at the Pitinga mine, Amazonas, Brazil // *Lithos.* – 2003. – V. 66. – N 1-2. – P. 37-61.
132. Luth W. C., Tuttle O. F. The alkali feldspar solvus in the system  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials.* – 1966. – V. 51. – N 9-10. – P. 1359-1373.
133. Manning D. The effect of Fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb // *Contrib. Mineral. Petr.* – 1981. – V. 76. – P. 206-215.
134. Mysen B. O., Virgo D. Structure and properties of fluorine-bearing aluminosilicate melts: the system  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -F at 1 atm // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* – 1985. – V. 91. – P. 205-220.
135. Pauly H., Bailey J.C. Genesis and evolution of Ivigtut cryolite deposit, SW Greenland // *Meddelelser Groland, Copenhagen, Geoscience.* 1999. V. 37. 60 p.
136. Peretyazhko I.S., Smirnov S.Z., Thomas V.G., Zagorsky V.Ye. Gels and melt-

- like gels in high-temperature endogeneous mineral formation // *Metallogeny of the Pacific Northwest: Tectonics, Magmatism and Metallogeny of Active Continental Margin*. – 2004. – P. 306-309.
137. Roedder E. The fluids in salt // *American Mineralogist*. – 1984. – V. 69. – N 5-6. – P. 413-439.
138. Reif F.G. Immiscible phases of magmatic fluid and their relation to Be and Mo mineralization at the Yermakovka F-Be deposit, Transbaikalia, Russia // *Chemical Geology*. – 2004. – V. 210. – P. 49–71.
139. 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.
140. Schairer J. F. The alkali-feldspar join in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$  // *The Journal of Geology*. – 1950. – V. 58. – N 5. – P. 512-517.
141. Schairer J.F., Bowen N.L. The system  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  // *American Journal of Science*. – 1956. – V. 254. – N 3. – P. 129-195.
142. Shchekina T. I., Gramenitskiy E. N. The genetic connection of rare-metal deposits with granites according to experimental data. European Union of Geosciences. Strasbourg–France, 1997, Abstr. Suppl., № 1 // *Terra Nova*. – 1997. – V. 9. – P. 530.
143. Shchekina T.I., Rusak A.A., Zinovieva N.G., Alferyeva Y.O., Kotelnikov A.R. Distribution of thorium and uranium between silicate and salt alkali-aluminum-fluoride melts in a granite system at 700 and 800°C and 1 kbar // *Experiment in GeoSciences*. – 2023. – V. 29. – № 1. – P. 155–159.
144. Smith F. Transport and deposition of nonsulphide vein materials. III. Phase relations at the pegmatite stage // *Econ. Geol.* – 1948. – V. 43. – N 7. – P. 535-546.
145. Thomas R., Foerster H.-J., Rickers K., Webster J.D. Formation of extremely F-rich hydrous melt fractions and hydrothermal fluids during differentiation of highly-evolved tin-granite magmas: a melt/fluid inclusion study // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2005. – V. 148. – P. 582–601.
146. Tolmacheva E.V., Velikoslavinskii S.D., Kotov A.B., Larin A.M., Sklyarov E.V.,

- Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Skovitina T.M., Kovach V.P., Galankina O.L. Role of liquid immiscibility in the formation of the rare metal granites of the Katugin Massif, Aldan Shield // *Petrology*. – 2024. – Vol. 32. - № 4. – P. 551-568.
147. Tuttle O.F., Bowen N.L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--KAlSi}_3\text{O}_8\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$  // *Geological Society of America*. – 1958. – V. 74. – P. 182-234.
148. Veksler I.V., Dorfman A.M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D.B. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2005. – V. 69. – N 11. – P. 2847-2860.
149. Veksler I.V., Dorfman A.M., Dulski P., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L.V., Jeffries T., Dingwell D.B. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2012. – V. 79. – P. 20–40.
150. Webster J.D. Partitioning of F between  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  fluids and topaz rhyolite melt // *Contrib. Mineral. Petrol*. – 1990. – V. 104. – P. 424 – 438.
151. Webster J.D., Thomas R., Rhede D., Förster, H.J., Seltmann R. Melt inclusions in quartz from an evolved peraluminous pegmatite: Geochemical evidence for strong tin enrichment in fluorine- and phosphorus-rich residual liquids // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1997. – V. 61. – P. 2589-2604.
152. Webster J.D., Rebert C.R. Experimental investigation of  $\text{H}_2\text{O}$  and Cl – solubilities in F-enriched silicate liquids; implications for volatile saturation of topaz rhyolite magmas // *Contrib. Mineral. Petrol*. – 1998. – Vol. 132. – N 2. – P. 198-207.
153. Wyllie P.J., Tuttle O.F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. The effects of  $\text{NH}_3$  and HF, in addition to  $\text{H}_2\text{O}$  on the melting temperatures of albite and granite // *American Journal of Science*. – 1961. – V. 259. – P. 128-143.
154. Xiong X.-L., Zhao Z.-H., Zhu J.-C., Rao B. Phase relations in albite granite- $\text{H}_2\text{O}$ -HF system and their petrogenetic applications // *Geochemical Journal*. – 1999. – V. 33. – N 3. – P. 199-214.