

УТВЕРЖДАЮ

Директор ГЕОХИ РАН

Д.Х.Н., чл.-корр. РАН



Р.Х. Хамизов

«24» июня 2024 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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)

Диссертационная работа **«Фазовые отношения и распределение редких элементов между фазами в высокофтористой модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при высоких TP-параметрах»** выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

В 2017 году Русак Александра Андреевна окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», где ей была присвоена степень бакалавра по направлению 05.03.01 «Геология». В 2019 году Русак Александра Андреевна окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», где ей была присвоена степень магистра по направлению 05.04.01 «Геология».

С 01 октября 2019 года по 30 сентября 2022 года соискатель обучался в основной очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по направлению Науки о Земле по профилю подготовки Геохимия, геохимические методы поиска полезных ископаемых. Диплом об окончании аспирантуры с приложением, включающим результаты обучения, выдан ГЕОХИ РАН 30 сентября 2022 года. Русак Александре Андреевне была присвоена квалификация «Исследователь. Преподаватель-исследователь». Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана ГЕОХИ РАН 17 января 2024 года.

Русак Александра Андреевна работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) в лаборатории геохимии мантии Земли: с 05 февраля 2018 года по 28 июня 2019 года в должности инженера-исследователя, с 15 октября 2019 года по 03 апреля

2023 года в должности младшего научного сотрудника, а с 03 апреля 2023 года по настоящее время в должности научного сотрудника.

Научный руководитель – кандидат геолого-минералогических наук Щекина Татьяна Игоревна, ведущий научный сотрудник кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова».

*На расширенном семинаре лаборатории геохимии мантии Земли 20 июня 2024 года присутствовали 35 человек: академик РАН, д.г.-м.н. Когарко Л.Н., д.г.-м.н. Шацкий А.Ф., д.г.-м.н. Иванова М.А., д.г.-м.н. Арискин А.А. (ГЕОХИ, МГУ), д.г.-м.н. Силантьев С.А., д.г.-м.н. Суцеская Н.М., директор Минералогического музея РАН д.г.-м.н. Плечов П.Ю., д.г.-м.н. Луканин О.А., д.г.-м.н. Мохов А.В., д.г.-м.н. Горностаева Т.А., д.х.н. Винокуров С.Е., к.г.-м.н. Щекина Т.И. (МГУ), к.г.-м.н. Мигдисова Н.А., к.х.н. Зайцева Е.А., к.х.н. Казаков А.Г., к.х.н. Жаркова Е.В., к.г.-м.н. Черкасова Е.В., к.х.н. Кронрод Е.В., к.г.-м.н. Асавин А.М., к.г.-м.н. Зайцев В.А., к.г.-м.н. Алферьева Я.О. (МГУ), к.г.-м.н. Лебедева Н.М. (ИГЕМ РАН), Миронов Д.Д. (РУДН) и другие сотрудники ГЕОХИ РАН.*

Председатель: д.г.-м.н. Шацкий А.Ф.

Слушали: научный доклад Русак А.А. по материалам диссертационной работы на тему: **«Фазовые отношения и распределение редких элементов между фазами в высокофтористой модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при высоких TP-параметрах»**, представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Краткое содержание доклада:

Основной целью настоящей диссертационной работы являлось установление фазовых отношений в модельной силикатно-солевой гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H в процессе ее кристаллизации в широком интервале температур и давлений, исследование поведения в ней редких элементов и сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными по петрологии и геохимии редкометалльных гранитов.

Для достижения поставленной цели было необходимо решать следующие задачи:

1. Экспериментальное изучение влияния температуры, давления и содержания воды на фазовые отношения в гранитной фтор- и литийсодержащей системе.
2. Исследование распределения REE, Sc, Y, Li между алюмофторидным солевым и алюмосиликатным расплавами, а также водным флюидом в гранитной системе с целью выявления фазы-концентрактора редкоземельных элементов.
3. Сопоставление состава минералов и их взаимоотношений в редкометалльных криолитсодержащих гранитах с составом фаз и фазовыми отношениями, полученными в экспериментах, с целью доказательства важной роли солевых

расплавов в концентрировании редких элементов при формировании редкометальных месторождений.

В докладе приведено решение поставленных целей и задач. Показано, что в экспериментах 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

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 силикатного расплава начинается в интервале температур между 700 и 600°C с кварца, к которому присоединяются Li-слюда – полилитийонит и KNa-алюмофториды (криолит, криолитийонит). Расплав остается в системе вплоть до 500°C, как переохлажденная фаза. Его состав близок к составу эвтектики F-содержащего гранита.

Коэффициенты разделения редкоземельных элементов между щелочно-алюмофторидным солевым и алюмосиликатным расплавами зависят от температуры, давления и содержания летучих (воды) в системе. Редкоземельные элементы, иттрий и скандий 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) 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 и литием расплавов (Щекина и др., 2013), отделяющихся от 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.

После доклада Русак Александры Андреевны были заданы следующие вопросы:

Плечов П.Ю., д.г.-м.н., директор Минералогического музея РАН

Вопрос: Вариация состава криолита в эксперименте и в природных условиях. Есть натриевый криолит, есть минерал – симмонсит. Вы имели ввиду симмонсит или какие-то другие вариации? Насколько сопоставим литиевый криолит в эксперименте и с

примесями в природных образцах? Как измеряли литий?

Ответ: Есть вариации состава в природных образцах. В природных, чаще всего, встречается натриевый криолит, в наших экспериментах может встречаться, как Na- и Na-K криолит, так и криолитионит, а также может встречаться симмонсит. Формулы богатых калием криолитов, образующихся в системе, близки по стехиометрии к эльпасолиту. Богатые натрием алюмофториды часто имеют дефицит суммы в отношении щелочей и, по-видимому, содержат литий. В массовых процентах в эксперименте сумма натрия и калия в криолите составляет 13 мас. %, лития – 1,5 мас. %. Экспериментальные образцы ближе по составу к симмонситу, а природные – к чисто натриевым криолитам. Иногда, вместо алюминия может встраиваться скандий. Литий измеряли с помощью методов ICP MS и лазерной абляции.

Когарко Л.Н., д.г.-м.н., г.н.с., академик РАН

Вопрос: Распределение редких элементов (РЗЭ). Преимущественно, РЗЭ идут во фторидный расплав. Почему? Давление рассчитывали как? Вы за сколько достигали равновесие? Эксперименты проводили и сверху и снизу?

Ответ: KD (REE) почти 90 для лантана. Предположением является тот факт, что на поздней стадии дифференциации остаточные солевые расплавы еще больше накапливают РЗЭ и литий. Если иттрий поставить в начало ряда РЗЭ, то он будет наравне с церием. Иттрий всегда себя ведет, как легкий РЗЭ. Давление в эксперименте рассчитывали относительно содержания воды в системе. Эксперимент держали 7 суток. Эксперименты проводили с подходом к равновесию сверху и снизу. В экспериментах, проведенных с подходом снизу при 600°C, в опытах образуется ортоклаз, но не образуется литиевая слюда. Состав алюмосиликатного расплава, очевидно, обогащен полевошпатовой составляющей. Ортоклаз забирает частично глинозем.

Арискин А.А., д.г.-м.н., в.н.с.

Вопрос: Фтористые системы – довольно давняя история изучения. Мне показалось, что Вы ничего не рассказали по поводу растворимости фтора в этих расплавах? Когда начинается криолит и когда начинается несмесимость? И как это согласуется с результатами предыдущих исследователей в изучении растворимости фтора?

Ответ: Если в системе содержание фтора 3 мас. % и содержания лития > 1 мас. %, то в системе образуется несмесимость. Касательно предыдущих работ, ранее были сделаны работы Veksler'a в сухих системах при 1100 и 1200°C и атмосферном давлении на центрифуге, в подобной системе с литием, ранее группой исследователей Граменицким Е.Н., Щекиной Т.И и др. в подобной системе при 800°C, 1 кбар, содержании воды 4 мас. %. В работе В. Девятовой, 2006 было отрисовано поле криолита и построена фазовая диаграмма. Я.О. Алферьева, 2012 отрисовала поле, когда в систему добавляется литий > 1 мас. %, и мы видим, что поле криолита, относительно поля солевого расплава, уменьшается, и увеличивается поле солевого расплава.

Когарко Л.Н., д.г.-м.н., г.н.с., академик РАН

Вопрос: Что такое поле криолита? Где поле несмесимости? Альбит-криолит – там большое поле несмесимости. Альбит –  $\text{SiO}_2$  тоже большое поле расслоения. Что обозначает синее поле слева на диаграмме?

Ответ: Поле, в котором расплав равновесен с криолитом. Поле LF. Синее поле – поле равновесия расплава с криолитом (на левой картинке). При добавлении лития увеличивается поле равновесия силикатного расплава с солевым, и уменьшается поле равновесия силикатного расплава с криолитом.

Асавин А.М., к.г.-м.н., н.с.

Вопрос: Были поставлены эксперименты без воды? А у Вас? При зарисовке диаграмм используете сухие системы? Коэффициенты разделения получены тоже в водных системах? В этих условиях у Вас фактически в качестве минерального рестита в силикатном расплаве только кварц и ортоклаз? В щелочных системах типоморфным минералом является альбит (альбитизированные граниты), у Вас альбита нет вообще. Почему? У Вас нет альтернативной фазы, куда бы могли деться РЗЭ!? Если бы была с кальцием система, то РЗЭ ушли во флюорит, либо в полевые шпаты. А здесь кварц и слюда?!

Ответ: В сухой системе было проведено лишь небольшое количество экспериментов, в них тоже наблюдается расслоение. Также, в сухой системе описаны результаты экспериментов в работе Векслера. Большинство экспериментов в данной работе проводилось в условиях насыщения или пересыщения водой. Все точки на диаграмме с содержанием воды более 10 мас. %. Да, KD получены в водных системах. При кристаллизации системы при  $700^\circ\text{C}$  образуется криолит, при  $600^\circ\text{C}$  образуется кварц, литиевая слюда и KNa криолит, при  $500^\circ\text{C}$  в кварце кристаллизуется криолит, т.е. основными породообразующими минералами являются кварц, литиевая слюда, при подходе к равновесию «снизу» – калиево-натриевый полевой шпат и криолит. В природных гранитах альбита много. Если с кальцием – флюорит. У нас не только солевой расплав накапливает РЗЭ, все в целом другие фазы их содержат, даже водный флюид (пррб концентрации). Водный флюид самый не насыщенный, потом алюмосиликатный расплав с коэффициентами разделения до 10, а потом солевой, преимущественно накапливающий РЗЭ, также как и литий.

Иванова М.А., д.г.-м.н., в.н.с.

Вопрос: Почему редкие земли проявляют сродство с фтором?

Ответ: В солевом расплаве образуется комплекс  $\text{AlF}_6$ . Вероятно, трехвалентные катионы РЗЭ имеют большое сродство к фтору. Известны многочисленные фториды РЗЭ. Солевой расплав накапливает весь ряд РЗЭ.

Мохов А.В., д.г.-м.н., в.н.с.

Вопрос: По редкоземельным элементам в эксперименте. При локальных исследованиях Вы не отмечали дифференциации составов в разных точках?

Ответ: Сложно сказать, потому что фториды все закалочные, мелкие. Но иногда образуются большие каймы. Измеряли в разных точках. Размеры фаз маленькие, локально очень тяжело исследовать такие образцы. И с точки зрения методики это довольно сложно сделать. И пытались лазерной абляцией измерять фториды РЗЭ. Из-за малых размеров мы могли что-то захватывать, что могло повлечь изменение коэффициентов разделения.

Шацкий А.Ф., д.г.-м.н., г.н.с.

Вопрос: Каким образом определяли фазы, которые на Ваш взгляд термодинамически устойчивы, от фаз, которые образовывались в ходе быстрого снижения температуры при закалке? Т.е. силикатное стекло в некоторых случаях содержало мелкие глобулы солевого расплава? И когда Вы анализировали состав силикатного расплава, в поле анализа закалочные глобулы попадали?

Ответ: Действительно, нами были проведены несколько экспериментов при еще более быстрой закалке (150-200гр/сек). Главным отличием являлось то, что в силикатном расплаве не образовывалось мелких закалочных фаз или они были чрезвычайно мелкими. Образовывались более «чистые» алюмосиликатные стекла. При обычной закалке 150-200°C в минуту при 800°C образовывались крупные глобулы солевого состава, а в алюмосиликатном расплаве имелись мелкие фазы солевого состава, которые мы считаем закалочными. Одним из критериев равновесия системы являются расположение составов силикатной и солевой фаз и исходного состава системы на соответствующих коннодах, также крупные размеры солевых глобул (>10 мкм) и постоянство состава фаз. Закалочные глобулы попадали в поле анализа, мы специально усредняли, делали большие площадки для анализа с захватом закалочных фаз на микрозонде, чтобы получать валовой состав расплава.

Зайцев В.А., к.г.-м.н., с.н.с.

Вопрос: В криолите пытались измерять литий?

Ответ: Есть данные, литий есть, но данные пока не обработаны.

Когарко Л.Н., д.г.-м.н., г.н.с., академик РАН

Вопрос: Порядок кристаллизации. На диаграммах, которые вызвали интерес, на них криолит первый кристаллизуется. А в природных образцах Зашихинского и Катугинского месторождений криолит кристаллизуется последний. Первыми кристаллизуются полевые шпаты, кварц, альбит, как это можно сопоставить? Вы считаете, что это модель развития щелочного гранита? Лития в Катугинском месторождении мало?

Ответ: Криолит в наших опытах кристаллизуется первым в пределах обособлений солевого расплава при 700°C, в интервале 700-600°C происходит кристаллизация кварца и литиевой слюды в силикатном расплаве. Одной из задач работы, было сопоставить парагенезисы природных криолитсодержащих гранитов и экспериментальных образцов. И мы предположили, что если в криолитсодержащих гранитах образуются криолит и совместно с ним рудные минералы, такие как колумбит, циркон, торанит, соединение ThF<sub>4</sub>, то мы можем по накоплению рудных элементов в нашей системе, и изученным нами образцам месторождений, которые насыщены танталом, ниобием, цирконием, гафнием, тяжелыми редкоземельными элементами, криолитом, сделать вывод, что мы можем их

сравнивать. На Катугинском месторождении мы нашли, что в породах есть литиевая слюда, такая же по составу, что и в наших экспериментах, что бьется, как с природными данными, так и экспериментальными результатами нашей работы. Соответственно, мы сделали предположение, что мы можем их сравнивать. При написании статьи Rusak et al., 2024 рецензент (Донская Т.В.) тоже сделала замечание по поводу литиевой слюды. Но для пород третьей группы на Катугинском месторождении минимальные содержания литиевой слюды возможны. Во всем массиве лития действительно мало.

Суцевская Н.М., д.г.-м.н., в.н.с.

Вопрос: А если взять шихту из природных образцов, кристаллизовать!? Делались ли такие эксперименты? И насколько первичные составы отличаются от натуральных гранитов?

Ответ: Система была специально пересыщена по содержанию фтора, чтобы кристаллизовались фторсодержащие фазы. Плавление природных образцов гранитов мы не проводили. Разница между составами природных и экспериментальных составов гранитов есть по содержанию фтора.

Шацкий А.Ф., д.г.-м.н., г.н.с.

Вопрос: Насколько адекватно данная система моделирует природную? И что будет, если добавить туда кальций, железо, чтобы приблизить её к реальным составам?

Ответ: Исходный состав брался по работе (Manning, 1981), соответствующий гранитной системе кварц-альбит-ортоклаз. Если мы добавляем кальций, что делал Veksler при 800°C, то в системе будет кристаллизоваться CaF<sub>2</sub> – флюорит, если мы будем пересыщать систему по натрию, то мы попадем в поле виллиомита – NaF, и соответственно, если мы будем понижать содержание щелочей и увеличивать содержание глинозема, то мы попадем в плюмазитовую область, и по диаграмме Алферьевой Я.О., 2012 была оконтурена область топаза.

При обсуждении работы выступили:

Щекина Т.И., к.г.-м.н., в.н.с. (МГУ) (научный руководитель, отзыв научного руководителя прилагается) - охарактеризовала высокие личные качества соискателя, среди которых отметила увлеченность и трудолюбие, аккуратность при проведении экспериментов. Отметила, что впервые Русак А.А. был получен порядок кристаллизации фаз в системе, распределение элементов между фазами при разных ТР-параметрах и сделан вывод о возможной модели образования такого рода пород на Земле. В результате Русак А.А. успешно справилась с поставленными задачами, и является сложившимся исследователем. Отметила, что защищаемые положения грамотно обоснованы и аргументированы, а сама работа Александры Андреевны Русак является законченной научно-квалификационной работой, которая отвечает требованиям ВАК и может быть принята к защите на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» в диссертационном совете 24.1.195.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена

Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Когарко Л.Н., д.г.-м.н., г.н.с., академик РАН отметила, что Русак А.А. освоила методы работы, оценила полноту сделанной работы, её результатов. Считает, что научно-квалификационная работа отвечает требованиям ВАК и может быть принята к защите на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Председатель семинара, Шацкий А.Ф., д.г.-м.н. озвучил отзыв официального оппонента (отзыв прилагается) диссертационной работы Русак А.А., Редькина Александра Федоровича, кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории моделей рудных месторождений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН). В отзыве Редькина А.Ф. отмечены актуальность, цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, объем и структура работы, защищаемые положения, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Отмечено, что материал, полученный в ходе экспериментальных, аналитических, топологических и минералогических исследований, в достаточной мере обосновывает 1-е защищаемое положение. Автором диссертационной работы проведен анализ большого количества аналитических количественных данных, на их основе оценены коэффициенты разделения породообразующих, редкоземельных элементов и лития между сосуществующими алюмосиликатным и солевым фторидным расплавами, продуктами их кристаллизации в диапазоне температур от 500 до 800°C, давлений 1-2 кбар и содержания воды от 0 до 50 мас. %. Полученные данные указывают на преимущественное накопление редкоземельных элементов в солевой фторидной фазе обогащенной литием. Представленный материал полностью доказывает 2-е защищаемое положение. Глава 5 является геологическим приложением экспериментальных и минералогических данных, полученных автором, в которой показано, что криолит, найденный в природных образцах, может служить индикаторным минералом редкометалльно-редкоземельной минерализации. Отмечено, что выводы и результаты, полученные диссертантом, обоснованы и достоверны, так как опираются на прецизионные экспериментальные данные, хорошо известные методы исследований, на результаты анализа обширного геологического материала. В работе отмечены некоторые недостатки, но они не снижают высокого качества исследования, и характеризуют соискателя как вполне сложившегося исследователя. Диссертация Русак Александры Андреевны полностью соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении учебных степеней, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

По итогам обсуждения принято следующее заключение: диссертационная работа Русак А.А. «Фазовые отношения и распределение редких элементов между фазами в высокофтористой модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при высоких TP-параметрах» может быть представлена к защите в диссертационном совете 24.1.195.02 в ГЕОХИ РАН на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по

специальности 1.6.4 - «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

**Постановили:**

1. Диссертационная работа Русак А.А. «Фазовые отношения и распределение редких элементов между фазами в высокофтористой модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при высоких TP-параметрах» на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям, установленных в пунктах 9-11 и 13-14 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"). В данной работе содержится решение актуальной проблемы об источнике накопления редкоземельных элементов, иттрия, скандия и лития в магматическом расплаве, коэффициентах разделения между солевым и алюмосиликатным расплавами, а также проведено сопоставление экспериментальных результатов с природными криолитсодержащими гранитами, благодаря чему, можно сделать вывод о том, что криолит является индикаторным минералом редкометалльно-редкоземельной минерализации.

**Научная специальность, которой соответствует диссертация.** По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

**Актуальность темы диссертационной работы.** В настоящее время проблема связи магматизма и оруденения, а также вопрос потенциальной рудоносности гранитов являются хорошо разработанными (Бушляков, Холоднов, 1986; Brimhall, Crerar, 1987; Григорьев, 1997). В частности доказано, что на поздних стадиях дифференциации гранитных магм образуются редкометалльные граниты, многие из которых являются источником месторождений редких и редкоземельных элементов (Коваленко, 1977; Гинзбург и др., 1979; Сырицо и др., 2010; Гречищев и др., 2010 и другие.). Несомненно доказано, что огромное значение при формировании месторождений имеют не только расплавы, но и флюиды (Сперр, 1933; Smith, 1948; Ферсман, 1960; Ермаков, 1960; Долманова, 1966). Однако механизмы накопления рудных компонентов и их миграции, обеспечивающие образование месторождений, не являются окончательно разработанными. Решению подобных вопросов способствует изучение физико-химических закономерностей поведения петрогенных и редких (рудных) компонентов в глубинных оболочках Земли. Поведение редких и редкоземельных элементов (REE), а также иттрия, скандия и лития является одним из важнейших направлений исследований геохимии и петрологии. Суммарное накопление или рассеяние элементов группы лантаноидов, изменение отношений между их подгруппами, появление аномалий в распределении элементов являются чувствительными индикаторами сложных процессов минералообразования. Как и для других элементов, количественная характеристика поведения редкоземельных элементов требует экспериментальных данных об их распределении между фазами кристаллизующейся магмы: кристаллами, расплавом и

водным флюидом. Для понимания механизма накопления редких элементов необходимо также изучение их распределения между этими фазами в магматическом и постмагматическом процессах. Важную роль в концентрировании редких элементов могут играть и солевые расплавы, отделяющиеся на заключительных этапах дифференциации фторсодержащих магм (Маракушев и др., 1983; Граменицкий и др., 2004, 2005; Коротаев, 1994; Шаповалов и др., 2019 и другие). Актуальность работы заключается в получении новых экспериментальных данных, необходимых для построения количественных моделей поведения редких элементов, реализующихся при формировании соответствующих месторождений.

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

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

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

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

**Личное участие соискателя в получении результатов.** 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.

**Вклад соавторов печатных работ:** к.г.-м.н. Щекина Т.И., д.г.-м.н. Граменицкий Е.Н., д.г.-м.н. Котельников А.Р., к.г.-м.н. Алферьева Я.О., д.г.-м.н. Луканин О.А. – постановка цели и задачи исследования, проведение экспериментов, обсуждение полученных результатов, редактирование статей; д.г.-м.н. Бычков А.Ю., д.г.-м.н. Зиновьева Н.Г., к.г.-м.н. Бычкова Я.В., к.ф.-м.н. Хвостиков В.А. – получение аналитических данных.

**Ценность научных работ соискателя.** Ценность научных работ соискателя состоит в новизне полученных результатов по фазовым отношениям в гранитной системе, определении диапазона температур кристаллизации главных породообразующих минералов в модельной гранитной системе и в криолитсодержащих редкометальных гранитах, определении коэффициентов разделения редких и редкоземельных элементов между солевым щелочно-алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами, сопоставлении экспериментальных образцов и природных криолитсодержащих гранитов трех месторождений Восточной Сибири: Улуг-Танзекское, Зашихинское и Катугинское, а также в получении данных, которые могут объяснять образование криолитсодержащих редкометальных гранитов.

**Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем ученой степени.** 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 Минобразования РФ (К1), для публикации основных научных результатов диссертации, а также в 25 тезисах конференций, 34 материалах статей сборников конференций, 11 в прочих изданиях.

Основные научные результаты диссертации достаточно полно отражены:

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

Диссертационная работа проверена в системе антиплагиат. В диссертации соблюдены ссылки на авторов и источники заимствования материала.

2. Рекомендовать диссертационную работу Русак Александры Андреевны «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», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых» для защиты в диссертационном совете 24.1.195.02 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

3. Рекомендовать в качестве **официальных оппонентов:**

**Баданину (Сырицо) Людмилу Федоровну**, доктора геолого-минералогических наук, профессора кафедры геохимии института наук о Земле (ИНоЗ) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ);

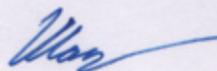
**Редькина Александра Федоровича**, кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории моделей рудных месторождений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН)

Рекомендовать в качестве **ведущей организации:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии российской академии наук (ИГЕМ РАН)

Заключение принято на заседании расширенного семинара лаборатории геохимии мантии Земли ГЕОХИ РАН 20 июня 2024 года. Присутствовало на заседании 35 человек, из них докторов наук 11 человек. Результаты голосования: "за" – единогласно. Протокол №2 от "20" июня 2024 года.

Председатель семинара, д.г.-м.н., г.н.с.



Антон Фарисович Шацкий

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)

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19. телефон: +7 (499) 137-14-84. Факс: +7 (495) 938-20-54. Электронная почта: [director@geokhi.ru](mailto:director@geokhi.ru). Сайт: [www.geokhi.ru](http://www.geokhi.ru).