

Отзыв

на автореферат диссертации *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»* на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Высокофтористые природные гранитные системы привлекают в последние годы все большее внимание исследователей в связи с необычными геохимическими характеристиками этих пород, выраженными высокими концентрациями таких элементов, как F, Li, Rb, Cs, Sn, W, Ta, Nb и др., а также стремлением ученых и производителей расширить запасы лития, которые находят широкое применение в атомной энергетике, металлургии, керамике и других отраслях производства. По оценкам отечественных исследователей в России установлены значительные запасы лития (Boyarko et al.; 2022 Цивадзе и др., 2023), к главным источникам которого в настоящее время относятся: природные и техногенные рассолы, минеральные рудопроявления и редкометалльные месторождения, которые пространственно и петрогенетически часто связаны с лейкогранитовыми, а также литий-фтористыми гранитными комплексами и натро-литиевыми пегматитами, содержащими F-Li минерализацию (Завитинское, Гольцовое и др. м-я - Россия). Наряду с детальными исследованиями редкометалльных природных объектов в пределах Центрально-Азиатского складчатого пояса (Тausон, 1977; Коваленко, Костицын, Ярмолук и др., 1999; Антипин, Кузьмин, Одгэрэл и др., 2022 и др.) важное значение имеют современные экспериментальные исследования с целью анализа фазовых отношений и закономерностей распределения редких и рудных элементов между фазами в высокофтористой гранитной системе, содержащей разнообразные по своим свойствам редкие и рудные элементы при высоких ТР – параметрах.

В общей характеристике диссертации А.А. Русак обоснованы актуальность темы исследований, цели и задачи выполненной работы, ее научная новизна, методы исследований, а также теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Актуальность работы подчеркивается получением новых экспериментальных данных для построения количественных моделей поведения рудных и редких элементов при распределении между минеральными фазами, расплавом и водным флюидом при формировании редкометалльных рудопроявлений и месторождений. 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. На основании обобщения литературных данных по редкометалльным криолитсодержащим гранитам мира и исследованиям представительных образцов редкометалльных месторождений России автором диссертации показано, что изученная экспериментальная гранитная система с фтором, литием и редкими элементами может служить моделью формирования криолитсодержащих редкометалльных гранитов.

При обработке экспериментальных и природных материалов применялись самые современные методы исследований. С помощью электронной микроскопии проводилось изучение фазовых отношений в системе, с помощью микрозонда - анализ главных породообразующих элементов в твердых продуктах опытов. Содержания REE, Y, Sc в закаленных алюмосиликатных расплавах и солевых фазах анализировались на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Jeol) в лаборатории кафедры петрологии и вулканологии МГУ. Результаты по содержанию редких земель, 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 МГУ. Поставленные задачи диссертационной работы сводились к решению автором следующих важных научных вопросов: (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 соевым и алюмосиликатным расплавами, а также водным флюидом с целью выявления фазы-концентраатора REE. (3) Сопоставление взаимоотношений минералов и их состава в редкометалльных криолитсодержащих гранитах с составом фаз, полученными в экспериментах, с доказательством положения о роли соевых расплавов в концентрировании элементов при формировании редкометалльных месторождений.

В 5 главах диссертации раскрывается ее основное содержание. В главе 1 дан литературный обзор результатов о предшествующих исследованиях явлений жидкостной несмешиваемости во фторидно-силикатных расплавах и в модельной гранитной системе, где основное внимание уделено экспериментам с участием фтора. Подчеркнуто, что впервые в работе академика Л.Н. Когарко (1967) изучена область несмешиваемости между силикатными и фторидными расплавами в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaF}_6$. Большое внимание в диссертации уделено результатам экспериментов более поздних отечественных исследований (Коваленко, 1977, 1979; Граменицкий и др., 2005). Было определено, что максимальная растворимость воды в высокофтористых кислых стеклах, полученных в процессе эксперимента при 800°C и 1 кбар в водонасыщенных условиях, равна 10 мас. %. Состав полученных стекол близок к альбиту по соотношению Si-Al-Na. Экспериментальные исследования показали, что накопление рудных элементов соевыми F-Li-содержащими расплавами может являться одним из эффективных механизмов накопления редких элементов на позднемагматической стадии. Как правило, всем породам, образованным из богатых фтором магм и содержащим в своем составе фториды, сопутствует редкометалльная минерализация. На основании обширного литературного обзора автором диссертации сформулированы конкретные задачи, новизна и актуальность работы.

В главе 2 приведены сведения об исходных составах системы, использованных реактивах, методике приготовления смесей и продуктов опытов, аппаратуре, аналитических методах исследования. В заключении данной главы сделана ссылка, что редкометалльные криолитсодержащие граниты Зашихинского, Улуг-Танзекского и Катугинского месторождений использованы из коллекции музейных образцов различных научных организаций. В данном случае, в качестве замечания, можно отметить, что была бы полезной в автореферате краткая геологическая информация о перечисленных месторождениях, образцы которых исследовались в экспериментальной работе.

В главе 3 обосновывается 1-е защищаемое положение. Экспериментально получен порядок кристаллизации фаз в Li-содержащей системе с предельными концентрациями фтора при понижении температуры от 1250 до 400°C и с разным количеством воды (при насыщении водным флюидом ~ 10 мас. %) при давлении 1 кбар. Весьма важным результатом исследований является, что при 500°C и 1 кбар в экспериментах наблюдается совместная кристаллизация натриевого и натриево-калиевого криолита, о чем свидетельствует их выделение внутри крупных зерен кварца. Подобные выделения ранее найдены в

криолитсодержащих гранитах плутона Мадейра и других (Щекина и др., 2013). Этот факт подтверждает магматическую природу криолита.

В главе 4 представлены результаты по распределению главных породообразующих и редкоземельных элементов, иттрия, скандия и лития между щелочно-алюмофторидным солевым и алюмосиликатным расплавами при температуре 500-800°C и давлениях 1 и 2 кбар для температур 700-800°C и содержанием воды от 0 до 50 мас. %. Коэффициенты разделения лития для опытов, проведенных при 700°C и давлении 1 и 2 кбар и содержании воды до 10 мас. % равны ~4 - ~8. При увеличении содержания воды до 30 и 50 мас. % KDLi заметно уменьшаются и равны 3,2 и 2,7. Следовательно, при увеличении содержания воды в системе и увеличении давления происходит уменьшение KDLi при 700 и 800°C и давлении 1 и 2 кбар. KDREE между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами увеличиваются. Характер спектров коэффициентов разделения редкоземельных элементов между алюмосиликатным и солевым расплавами связан с температурой. При 700-800°C в условиях сосуществования 2-х расплавов KD(LF/L) плавно уменьшаются от легких к тяжелым REE, но при кристаллизации системы в связи с понижением температуры появляются резкие отклонения в ходе спектров KD(LF/L) для некоторых элементов (Nd, Tm), которые могут быть связаны с невозможностью получить представительный анализ остаточного солевого расплава.

В главе 5 проводится сопоставление полученных экспериментальных результатов по фазовым отношениям в гранитной системе с F, Li и редкими элементами с парагенезисами пород и составами породообразующих и рудных минералов редкометалльных криолитсодержащих месторождений в гранитах. Известно, что наиболее крупные проявления криолита, образующие протяженное тело диаметром около 300 метров в массиве среднепротерозойских гранитов известны на месторождении Ивигтут (Гренландия), где были сделаны первые находки криолита (Pauly, Bailey, 1999). Эту информацию диссертанту необходимо уточнить. Раньше в нашей статье мы (Антипин, Савина, Митичкин, Геохимия, 2006, №10, 1040-1052) делали ссылку на более раннюю статью о возрасте и происхождении криолита месторождения Ивигтут Гренландии в *Economic Geology*, 1976 (Blaxland A.B. Rb-Sr isotopic evidence for the age and origin of the Ivigtut granite an associated cryolite body, South Greenland// *Economic Geology*, 1976.V.71. P. 864-868).

В России наиболее известными с криолитом редкометалльными месторождениями, связанными с гранитными массивами, являются Катугинское в Забайкальском крае, Зашихинское в Иркутской области и Улуг-Танзекское в республике Тыва, активное изучение которых проводилось в 1970-80 годы 20-го столетия. Они являются предметом изучения в данной работе. Эксперименты доказывают, что образование криолитовых тел (линзы, жилы) в гранитных массивах возможно на магматической стадии их существования вследствие возникновения силикатно-солевой несмешиваемости в расплавах на последних этапах дифференциации крупных гранитных плутонов. Способность солевых расплавов концентрировать Li, REE и ряд других элементов объясняет тот факт, что всем криолитсодержащим гранитам сопутствует редкометалльно-редкоземельная минерализация. Редкоземельные элементы входят в состав оксидов, силикатов, фосфатов, карбонатов и фторидов наряду с редкими элементами (Ta, Nb, Zr, Hf) и актинидами (U, Th) и образуют также собственные минералы типа гагаринита (NaCaYF₆), твейтита ((Y,Na)₆(Ca,Na,Y)₁₂(Ca,Na)F₄₂), флюоцерита ((La,Ce)F₃), костинита (NaYF₄). Поэтому важным является вывод автора, что при поиске редкоземельных элементов криолит может служить поисковым признаком редкометалльной минерализации, характерной для щелочных редкометалльных гранитов.

Автором убедительно 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, обогащенный редкоземельными элементами и литием, сохраняется в системе вплоть до 500-600°C. При

содержании воды ~ 10 мас. % в системе находится свободный водный флюид. Кристаллизация алюмосиликатного расплава начинается в интервале температур между 700 и 600°C с кварца, к которому присоединяются Li-слюда и KNaLi-алюмофториды. 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 более ранние 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. Новые данные обосновывают идею формирования крупных тел криолита на редкометалльных рудных месторождениях Зашихинское, Улуг-Танзекское, Катугинское и других из солевых, насыщенных фтором расплавов, отделяющихся от богатых фтором и литием алюмосиликатных магм на поздних стадиях дифференциации. На основании обобщения литературных данных по редкометалльным криолитсодержащим гранитам мира и исследованиям представительных образцов редкометалльных месторождений показано, что изученная экспериментальная гранитная система с фтором, литием и редкими элементами может служить моделью формирования криолитсодержащих редкометалльных гранитов.

В заключении необходимо подчеркнуть, что диссертационная работа Русак А.А. содержит интересный и оригинальный фактический материал и соответствует достаточно высокому научному уровню выполненных исследований. Защищаемые положения в диссертации обоснованы как фактическим материалом, полученным на современном исследовательском уровне, так и его анализом. Представленная работа вполне отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор А.А. Русак заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Опубликованные работы в полной мере отражают содержание автореферата диссертации.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным в пп. 9-14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 «Положение о присуждении ученых степеней»

Антипин Виктор Сергеевич
доктор геолого-минералогических наук, профессор
главный научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
лаборатория гранитоидного магматизма и метаморфизма
Иркутск 664033, ул. Фаворского 1а, тел. (3952) 427056,
vant@igc.irk.ru

Я, Антипин Виктор Сергеевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку

« 2 » декабря 2024 г.

В.С. Антипин

Антипин В.С.



Подпись *Антипина В.С.*
ЗАВЕРЯЮ *22.12.2024*
Зав. канцелярией
ИГХ СО РАН *В.С. Антипин*