ГЕОХИМИЯ, 2024, том 69, № 7, с. 579–595

УДК 552.11, 552.13

КРИОЛИТ КАК РЕПЕРНЫЙ МИНЕРАЛ РЕДКОМЕТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

© 2024 г. А. А. Русак[a], *, Т. И. Щекина[b], **, Н. Г. Зиновьева[b], А. Ю. Бычков[b], О. А. Луканин[a]

[a]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, д. 19, Москва, 119334 Россия

[b]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

**e-mail: aleks7975@yandex.ru*

***e-mail: t-shchekina@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.
После доработки 05.04.2024 г.
Принята к публикации 09.04.2024 г.

Экспериментально изучены фазовые отношения и распределения редкоземельных элементов, Sc, Y и Li между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при 700 °C, 1 и 2 кбар с содержанием воды от 3 до 50 мас. %. На основании полученных и имеющихся экспериментальных данных по фазовым отношениям в гранитной системе, насыщенной водой, фтором и содержащей редкие элементы, было проведено сопоставление с парагенезисами редкометальных криолитсодержащих гранитов трех месторождений Восточной Сибири: Зашихинского, Катугинского и Улуг-Танзекского. Показано, что процессы жидкостной несмесимости между гранитным и солевым алюмофторидным расплавами, проявляющиеся при высоких содержаниях в системе фтора и лития, способствуют накоплению редких элементов в солевых криолитоподобных расплавах. При температуре 700 °C и давлении 1 и 2 кбар происходит кристаллизация алюмофторидного расплава в гранитной системе, из которого образуется криолит. Именно в ассоциации с криолитом и литиевыми слюдами в рассмотренных природных объектах находятся минералы редких и редкоземельных элементов, содержащие фтор, такие как пирохлор, гагаринит и другие. В результате сопоставления экспериментальных и природных данных подтверждается гипотеза о важной роли жидкостной несмесимости в образовании криолита. Предполагается, что криолит может служить реперным минералом редкометально-редкоземельной минерализации в гранитах с повышенным содержанием лития и фтора.

Ключевые слова: граниты, криолит, алюмофториды, криолитсодержащие редкометальные граниты, редкие металлы, литий, редкоземельные элементы

DOI: 10.31857/S0016752524070013, **EDN:** JAKOET

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования искусственных систем силикат–соль фторидного состава (Когарко, Кригман, 1981) и гранит–фториды щелочей–H_2O (Глюк, Труфанова, 1977; Коваленко, 1977; Коваленко, 1979) показали, что процесс кристаллизации гранитного расплава сопровождается проявлением жидкостной несмесимости между алюмосиликатным и солевым фторидным расплавами. Данные по влиянию фтора и щелочных элементов (Na, K, Li) на фазовые отношения в гранитах показали, 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) 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. Позднее (Алферьева и др., 2011) была более детально изучена та же система с литием при 800 °C и 1 кбар, в которой показано, что вхождение в систему лития увеличивает область существования щелочно-алюмофторидного расплава и уменьшает область кристаллизации криолита. Была выделена обширная область Li-содержащего щелочно-алюмофторидного расплава, равновесного с алюмосиликатным расплавом. Было обнаружено (Граменицкий и др., 2005; Щекина и др., 2020, 2021; Veksler et al., 2005, 2012), что Li-содержащий солевой расплав способен концентрировать многие редкие элементы в особенности редкие земли, иттрий, скандий, торий, уран, стронций, в меньшей степени вольфрам, свинец, ниобий, гафний.

Для понимания влияния фтора и лития на процесс кристаллизации при охлаждении гранитного расплава и поведения рудных и редких компонентов в гранитной системе были проведены эксперименты

при более низких температурах. Дальнейшие эксперименты показали (Русак и др., 2020), что при понижении температуры до 700 °С из алюмофторидного расплава кристаллизуется криолит. При этом в пределах выделений алюмофторидного расплава сохранялся остаточный солевой расплав, обогащенный рудными компонентами, вплоть до 500 °С (Русак и др., 2021). Результаты экспериментального изучения фазовых отношений и поведения редких элементов в F- и Li-содержащей гранитной системе позволяет лучше понять условия и механизмы формирования природных криолитсодержащих гранитов и генетически связанных с ними редкометальных месторождений.

Криолит (Na_3AlF_6) — редкий минерал, встречающийся преимущественно в гранитах и гранитных пегматитах. Чаще всего криолит является акцессорным минералом альбит-рибекитовых пород, но иногда он может выступать в качестве породообразующего минерала (при содержаниях до 5 %), образуя крупные жилы и линзы. Он кристаллизуется совместно с главными породообразующими минералами: альбитом, калиевым полевым шпатом (микроклином), кварцем, рибекитом, эгирином, Li-слюдами (полилитионитом, циннвальдитом), с акцессорными и рудными минералами: цирконом, пирохлором, титаномагнетитом, колумбитом, торитом, торианитом, гагаринитом, бастнезитом, иттрофлюоритом и др. Важно отметить, что криолит является полезным сырьем для производства алюминия, стекла и эмалей.

В мире известно около 20 рудопроявлений криолита, связанных с редкометальными гранитами (Щекина и др., 2013). Наиболее крупные скопления криолита, образующие протяженное тело диаметром около 300 м в массиве среднепротерозойских гранитов, известны на месторождении Ивигтут (Гренландия), где был впервые обнаружен криолит (Pauly, Bailey, 1999). 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, активное изучение которых проводилось в 1970–80-е годы. Все указанные месторождения относятся к богатым по запасам тантала, ниобия, циркония, тяжелых редких земель, иттрия, а также криолита. Геологическое положение и общие особенности массивов подробно рассмотрены в работах (Архангельская, Шурига, 1997; Бескин, 2014; Ларин и др., 2015; Скляров и др., 2016; Донская и др., 2018 и др.). На них была проведена разведка и оценка потенциала месторождений редких элементов и криолита. Однако добыча не была начата в связи с трудной доступностью этих месторождений. Большинство исследователей относили образование редкометальных месторождений и самого криолита к постмагматической метасоматической стадии формирования массива. Как правило, месторождения криолита связаны с щелочными анорогенными гранитами, формирующимися в обстановке внутриконтинентального растяжения.

В последние годы возобновились комплексные исследования этих месторождений редких элементов (Ярмолюк и др., 2010; Ларин и др., 2015; Алымова и др., 2016; Скляров и др., 2016; Донская и др., 2018 и др.), которые включали уточнение и определение абсолютного возраста пород, детализацию геологического положения и оценки *T-P* условий образования пород. В литературе появилось суждение о более вероятной магматической природе образования криолитсодержащих гранитов и связанных с ними редкометальных руд. При этом авторы работ использовали при интерпретации данных по природным образцам (Скляров и др., 2016; Донская и др., 2018; Толмачева и др., 2020) результаты экспериментальных исследований (Граменицкий и др., 2005; Щекина и др., 2013).

В связи с актуальностью изучения редкометальных месторождений, связанных с криолитсодержащими гранитами, и важностью понимания их генезиса, возникла необходимость приложения и интерпретации экспериментальных данных, полученных авторами, в решении вопроса происхождения самих криолитсодержащих гранитов и концентрации в них редких элементов. Поэтому, было решено провести сопоставление структур и минерального состава редкометальных криолитсодержащих гранитов Восточной Сибири со структурами образцов и составами фаз, полученных в экспериментах, а также с данными по фазовым отношениям в модельной гранитной фтор- и литийсодержащей системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H с рудными компонентами.

Нами были изучены парагенезисы наиболее представительных образцов редкометальных криолитсодержащих гранитов Зашихинского, Улуг-Танзекского и Катугинского месторождений. Данные большинства работ, полученные при исследованиях этих трех месторождений, также были приняты во внимание.

В настоящей работе сопоставление с парагенезисами криолитсодержащих редкометальных гранитов Восточной Сибири проведено на основании уже имеющихся экспериментальных данных для F- и Li-содержащей гранитной системы при температуре 800 °С и давлении 1 и 2 кбар и наших новых данных, полученных при более низкой температуре 700 °С, 1 и 2 кбар, представленных ниже.

МЕТОДИКА

Исходные материалы для экспериментов

Для экспериментального исследования была выбрана модельная гранитная система, в которой алюмосиликатный расплав соответствовал гранитной эвтектике кварц-альбит-ортоклаз при $T = 690$ °С и $P = 1$ кбар при содержании 1 мас. % F (Manning, 1981) и 1.5 мас. % Li. В качестве солевой составляющей системы использовался состав соединения $(Li,Na,K)_3AlF_6$, близкий по стехиометрии к при-

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

Примечания. В качестве исходной шихты использовались следующие реактивы: высушенный гель SiO_2, LiF, K_2SiF_6, NaF, AlF_3, Al_2SiO_5, Al_2O_3.

родному криолиту (*Crl*). В систему добавлялось такое его количество, которое достаточно для насыщения алюмосиликатного расплава фторидной фазой. Соотношения реактивов были подобраны таким образом, чтобы ожидаемый в продуктах опытов алюмосиликатный расплав был близок к составам криолитсодержащих гранитов. Исходный состав силикатно-солевой смеси указан в табл. 1.

В серии экспериментов при 700 °С, 1 и 2 кбар, также, как и при 800 °С, 1 и 2 кбар, в силикатно-солевую смесь добавлялся весь ряд редкоземельных элементов (REE) от La до Lu, а также Sc и Y по 0.5–1 мас. % каждого элемента в виде оксидов. Это не влияло на фазовые отношения в системе. 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 вводились заданные количества (от 3 до 50 мас. %) дистиллированной воды. Ампулы заваривали при помощи электродуговой сварки угольным стержнем. Опыт считался удачным, если разница массы ампулы с исследуемым веществом до и после эксперимента не превышала 0.001 г.

Полученный после опытов твердый материал представлял собой столбик стекла. Образцы изучались под бинокуляром. Чаще всего закаленное силикатное стекло (полупрозрачное белого цвета) включало солевые глобули (солевую фазу) белого цвета, которые иногда легко отделялись от матрицы стекла в виде отдельных шариков. Для анализа методом ICP — MS были отобраны под бинокуляром глобули солевой фазы и фрагменты стекла, включавшего закалочные мелкие фазы (до 10–20 мкм), в количестве 20–30 мг.

Содержания лития, редкоземельных элементов, иттрия и скандия в алюмосиликатном стекле (L) и солевой щелочно-алюмофторидной фазе (LF) анализировались методом ICP-MS. Ампулы после вскрытия вместе с твердым материалом помещали в пробирки объемом 150 мл, заливали дистиллированной водой в количестве 40–50 мл. Помещали их в ультразвуковую ванну для более качественного отделения закалочных фаз (закалочного стекла) и флюида от стенок ампулы.

Силикатное стекло и глобули отдельно растирали в порошок, разлагали в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот объемом 1.5 мл в пропорции 1 : 5 и соляной кислоты объемом 0.5 мл. В течение 3 минут разлагали пробы в микроволновой печи Вольта в режиме быстрого нагрева (150 W), а потом подвергали микроволновому излучению (50 W) в течение 35 минут. Фториды металлов из глобулей трижды выпаривали в концентрированной соляной кислоте под лампами до сухих солей. К полученным таким образом солям добавляли 1 мл соляной кислоты и 0.5 н азотной кислоты, разбавляя перед этим азотную кислоту до конечной концентрации 0.5 н весовым способом. На конечной стадии разбавления в 50 раз в пробу добавляли раствор индия в качестве внутреннего стандарта в таком количестве, чтобы его концентрация не превышала 10 ppb (Щекина и др., 2020). Полученный раствор исследовали на ICP — MS.

Из другой части материала продуктов опытов (алюмосиликатное стекло и солевые глобули) изготавливали шашки диаметром 25 мм из эпоксидной смолы и отвердителя. Отполированные образцы снимали на сканирующем электронном микроскопе, выявляли фазы, получившиеся в опыте, изучали их морфологические особенности и затем на микрозонде исследовали их состав.

Природные образцы

Редкометальные криолитсодержащие граниты Зашихинского, Улуг-Танзекского и Катугинского месторождений были отобраны из личных коллекций Т. Н. Шуриги и В. А. Архангельской музея Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н. М. Федоровского (ВИМС). Для определения химического состава минералов на сканирующем электронном микроскопе изготавливались прозрачно полированные шлифы в МГУ имени М. В. Ломоносова и в ГЕОХИ им. В. И. Вернадского РАН.

Аппаратура

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом (“газовая бомба”) в Институте экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН при температурах 700 °С и давлении 1 и 2 кбар. Погрешность измерения температуры равна ±5 °С и давления ±10 бар. Летучесть кислорода в экспериментах соответствовала буферу NNO (Berndt et al., 2005). Длительность опытов составляла от 6 до 7 суток. Критериями равновесия являлись воспроизводимость продуктов опытов при повторном проведении экспериментов разной продолжительности, постоянство

состава фаз. Скорость закалки на “газовой бомбе” составляла 150–200 град/мин.

Используемое оборудование для исследования структуры, морфологии и состава продуктов опытов и природных образцов

Фазовый состав модельной гранитной системы и природных образцов, содержания породообразующих 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. Стекла экспериментальных образцов анализировались по площади не менее (7.5 × 7.0 мкм), чтобы избежать миграции щелочных элементов. При таких параметрах точность оценки содержания главных элементов составляла 2 отн. %, а погрешность при измерении фтора составляла ±1 отн. %. Для изучения природных образцов гранитов использовались программы пересчета элементов для породообразующих минералов “пироксены”, за исключением анализов микроклина и калиевого полевого шпата, они измерялись по программе “полевые шпаты”. Отдельно использовались специальные программы для рудных минералов, например, “апатит” для бастнезита, “$ThSiO_4$” для торита и др.

Определение содержаний Li и REE в экспериментальных образцах были выполнены в аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов 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). Время одного измерения составляло 10 с. Внешнюю калибровку проводили с помощью стандартных образцов силикатного стекла NIST SRM-610 ÷ 616. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний (Zinovieva et al., 2022).

Изучение валового состава алюмосиликатного и солевого закаленных расплавов, содержащих Li, REE, Y и Sc, проводили на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с двойной фокусировкой Element-2 кафедры геохимии МГУ имени М. В. Ломоносова. 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).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Опыты проводились в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H с одним и тем же опорным составом главных компонентов (табл. 1) и содержаниями редкоземельных элементов, скандия, иттрия и лития при температуре 700 °C и давлении 1 и 2 кбар с различным содержанием воды (табл. 2).

Таблица 2. Условия проведения и фазовый состав продуктов экспериментов

№ опыта	*T*, °C	*P*, кбар	H_2O, мас. % в системе		Фазовый состав
			Исх.	Реал.	
820	700	1	10	9.2	L + LF + *Crl* + Fl
821	700	1	30	27	L + LF + Fl
822*	700	1	50	41	L + *Crl* + Fl
823	700	2	5	3	L + LF + *Crl*
824	700	2	10	7.5	L + LF + Fl
825*	700	2	30	29.9	L + Fl
826	700	2	50	49	L + LF + *Crl* + Fl

Примечания. H_2O, мас. % в системе: Исх.— исходное количество воды, которое добавлялось в Pt ампулы до их сварки. Реал.— рассчитанное количество воды, которое осталось в Pt ампуле после заваривания. Длительность опытов составляла 6–7 суток. Условные обозначения: L — алюмосиликатный расплав, LF — солевой расплав (глобуль), *Crl* — криолит, Fl — водный флюид. *Солевые глобули не были обнаружены из-за сложности отбора мелких фаз.

Опыты при 700 °C и 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 глобули, сложенные в основном агрегатом мелких закалочных фаз фторидов, закристаллизовавшихся из солевого алюмофторидного расплава (LF). Эти фазы представлены алюмофторидами щелочей (криолитом, криолитионитом, симмонситом), фторидом лития (грайситом) и редких земель. Наблюдаются различия в отношении внутреннего строения глобулей алюмофторидного расплава. По форме и внутреннему строению глобули можно разделить на три типа. Глобули первого типа (рис. 1а) наиболее близки по морфологии к солевым фазам, наблюдавшимся при 800 °C (Щекина и др., 2020). Они представлены выделениями овальной (180 × 80 мкм) или округлой формы (50–100 мкм в диаметре) с равномерно распределенными мелкими закалочными фазами фторидов (рис. 1а). Кристаллы алюмофторидов Li, Na, K и фторидов REE, Y и Sc имеют размер от 2 до 10 мкм. В глобулях второго типа (рис. 1б, в) 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.

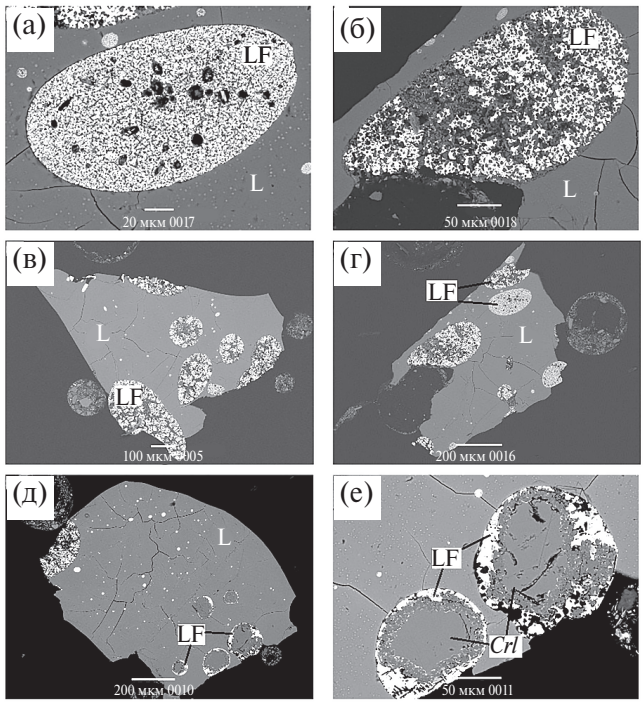


Рис. 1. Фазы в продуктах опыта 820 (T = 700 °C, P = 1 кбар, 9.2 мас. % H_2O). а — глобуль 1 типа (LF); б — глобуль 2 типа (LF); в, г — глобули солевого состава (LF) 1 и 2 типов в матрице алюмосиликатного стекла (L); д — фрагмент образца с глобулями (LF) 3 типа; е — солевые глобули 3 типа диаметром до 150 мкм, в центре которых образовались кристаллы криолита (*Crl*), окруженные закаленным солевым расплавом (LF). Фториды REE находятся в краевой части глобулей. 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. 1в). Некоторые глобули имеют круглую форму и диаметр от 50 до 100–200 мкм. Их валовый 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. 1а, б). Главный интерес представляют глобули третьего типа (рис. 1д, е). Их особенностью является присутствие округлых кристаллов, иногда с элементами граней (рис. 1е), щелочных алюмофторидов до 100 мкм в центральной части глобулей, по составу близких к криолиту. Предположительно эта фаза, судя по дефициту суммы щелочей (~0.3 ф.е.) в ее формуле, помимо натрия содержит литий в виде молекулы симмонсита (Na_2LiAlF_6). Щелочные алюмофториды имеют состав, в целом, близкий к криолиту ($(Na,K)_3AlF_6$) и не содержат включений фаз REE. Солевой расплав, после закалки представленный агрегатом мелких фторидных фаз, окружает кристалл щелочного алюмофторида по четкой границе, оторочен мельчайшими кристаллами редкоземельных фторидов белого цвета (рис. 1е). Состав солевого расплава и состав кристаллов щелочных алюмофторидов близки к составу криолитоподобной фазы, в которой содержание Na >> K. Большие агрегаты кристаллов фторидов редких земель оттесняются к краю глобулей к границе с алюмосиликатным расплавом. 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. 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

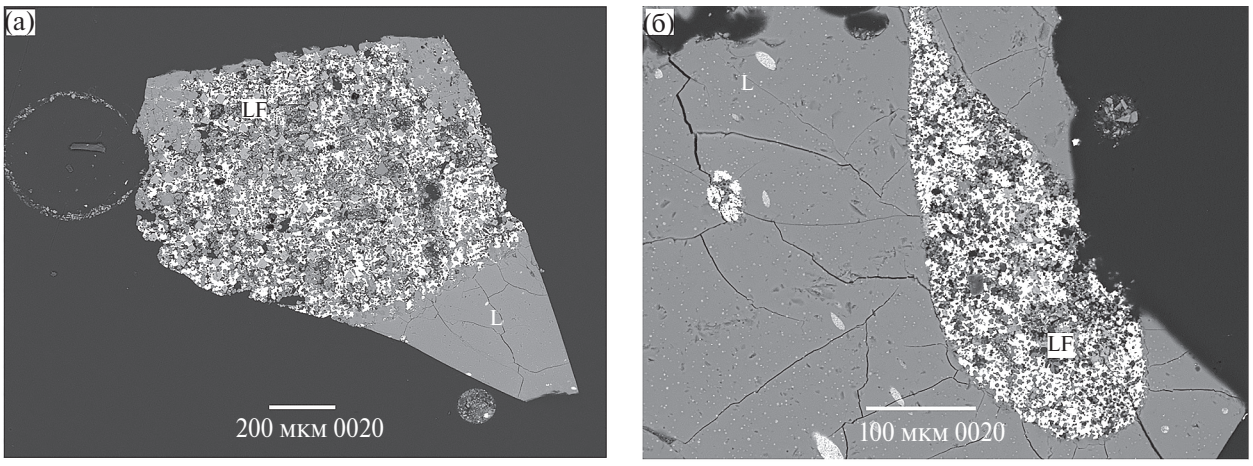


Рис. 2. Фазовые отношения в опыте 821 при 800 °C, 1 кбар, 27 мас. % H_2O (в BSE): а — контакт алюмосиликатного (L) и солевого (LF) расплавов; б — каплевидный глобуль (LF) 2 типа размером 500 мкм в поперечнике с неравномерно распределенными закалочными фазами. Изображения в BSE.

которого было меньше. Ранее было показано, что Sc может входить как в состав солевого расплава, так и в криолит (Щекина, Граменицкий, 2008).

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. 2а). По морфологии их можно отнести к глобулям 1 и 2 типа. Размеры глобулей увеличиваются и достигают 600–700 мкм в диаметре (рис. 2а), а иногда приобретают каплевидную форму (рис. 2б).

В опыте 822 образуются алюмосиликатное стекло и кристалл щелочного алюмофторида с формулой близкой криолиту Na_3AlF_6. Солевые глобули не удалось обнаружить, вероятнее всего, вследствие их мельчайшего размера (< 1 мкм).

Опыты при 700 °C и 2 кбар

При увеличении давления от 1 до 2 кбар при 700 °C в опытах сохраняется присутствие алюмосиликатного стекла в виде матрицы (L) и солевых фаз в виде глобулей (LF). 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)

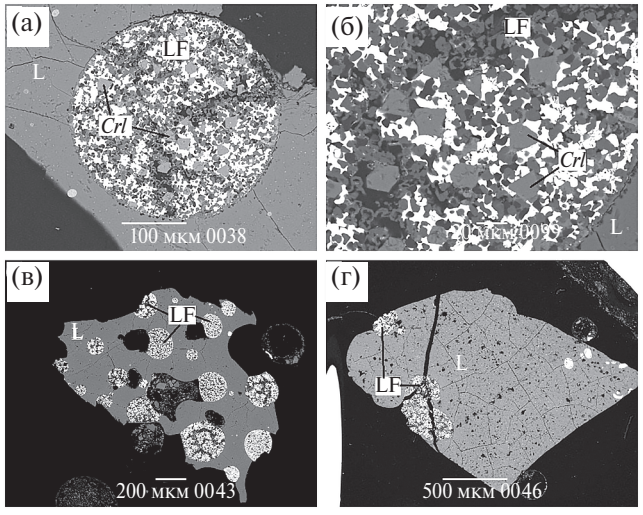


Рис. 3. Разные виды глобулей при 700 °C и 2 кбар: а — крупный солевой глобуль (LF) размером 250 мкм с изометричными кристаллами щелочного алюмофторида (*Crl*) и фторидами редкоземельных элементов (REE) (оп. 823, 3 мас. % H_2O); б — изометричные кристаллы криолита (*Crl*), достигшие 20 мкм (увеличенный рис. а); в — закалочные солевые глобули (LF) первых двух типов (оп. 823, 3 мас. % H_2O) в стекле (L) с крупными порами > 200 мкм; г — пористое алюмосиликатное стекло (оп. 824, 7.5 мас. % H_2O). Изображение в BSE.

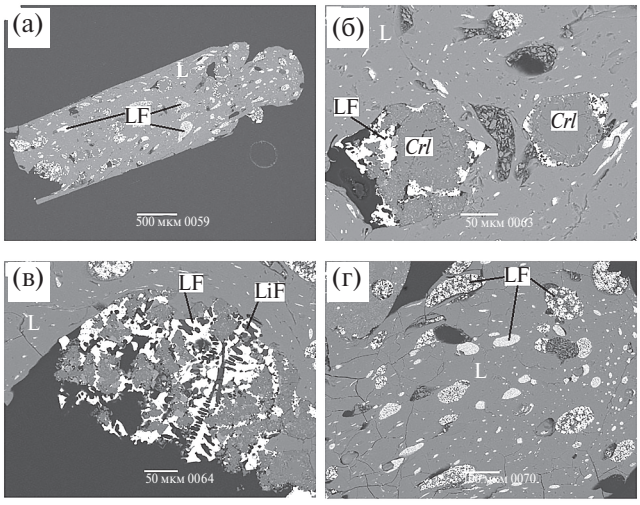


Рис. 4. Фазовые отношения в опыте 826 (700 °C, 2 кбар, 49 мас. % H_2O): а — разнообразные по форме солевые глобули (LF) от 100 до 400 мкм; б — кристаллы криолитоподобной фазы (*Crl*) в глобулях третьего типа; в — дендритные кристаллы Li фторида — грайсита LiF (удлиненные черные кристаллы); г — флюидальность алюмосиликатного расплава. Изображения в BSE.

(рис. 3а). В опыте 824 при 7.5 мас. % воды (рис. 3б) образовались гантелеподобные солевые глобули, размер которых достигал 400 мкм в длину и 200 мкм в ширину и крупные поры более 200 мкм (рис. 3в). В алюмосиликатном стекле обнаружены многочисленные мелкие поры до 10–15 мкм (рис. 3г).

В опыте 826 с содержанием воды 49 мас. % глобули по форме приобрели извилистые очертания, стали крупнее (рис. 4а). Внутри солевых глобулей четко видны скелетные кристаллы грайсита (рис. 4в). В алюмосиликатном расплаве наблюдается флюидальность (рис. 4г). 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 время как при закалке силикатного расплава растворенная вода остается в закалочном стекле. Кроме того, в опыте 826 встречены глобули третьего типа (рис. 4б), в которых крупные шестигранные кристаллы криолитоподобной фазы занимают практически весь объем солевого глобуля, оттесняя остаточный расплав LF_{res}, насыщенный фторидами REE, к контакту с алюмосиликатным расплавом.

Химический состав фаз и распределение между ними главных и редких (REE, Sc и Y) элементов при 700 °C, 1 и 2 кбар

Состав фаз в отношении породообразующих компонентов и REE, Sc и Y в опытах, проведённых при температуре 700 °C и давлении 1 и 2 кбар,

Таблица 3. 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 и 2 кбар и различных содержаниях воды в модельной гранитной системе

Компонент	оп. № 820			оп. № 821			оп. № 822*****
	L (3)*	LF (5)	KD	L (4)	LF (2)	KD	L (2)
Si	28.32	0.23	0.01	27.85	1.80	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**	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***	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.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
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 3. Продолжение

Компонент	оп. № 823			оп. № 824			оп. № 825*****	оп. № 826		
	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**	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***	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	5706	67.93	131****	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.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
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

Таблица 3. Окончание

Компонент	оп. № 823			оп. № 824			оп. № 825*****	оп. № 826		
	L (4)*	LF (4)	KD	L (3)	LF (2)	KD	L (2)	L (3)	LF (4)	KD
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
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
Sc	652	3264	5.01	593	3875	6.53	1512	1398	4460	3.19

Примечания. н.о.— не определялось. * 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.

представлен в табл. 3. Алюмосиликатное стекло (L) анализировалось на электронном микроскопе Jeol JSM–IT500 (с приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа Oxford X–MaxN) в результате сканирования по большим площадям (до 0.02 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) ($KD_i = C_i^{LF}/ C_i^{L}$).

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 табл. 3 и 4, в отношении концентрации главных породообразующих элементов (Si, Al, Na, K, O, F) в силикатном расплаве не наблюдается существенной зависимости от давления и содержания воды. В то же время в солевой фазе имеются заметные колебания содержаний щелочных элементов, лития и фтора.

Для лития наблюдается уменьшение концентрации в алюмосиликатном расплаве и солевом расплаве при увеличении содержания воды в системе при 1 кбар в опытах 820–822. Концентрация фтора в щелочно-алюмофторидном солевом расплаве растет при увеличении содержания воды в системе при 1 и 2 кбар, кроме оп. 826, в который было добавлено 49 мас. % воды.

Следует отметить, что сумма всех элементов в анализах остаточного солевого расплава LF значительно (примерно на 20 мас. %) ниже идеального значения 100 мас. % (табл. 3). Измерение состава LF проводилось по площади солевого глобуля, который был представлен агрегатом закалочных кристаллов фторидных и алюмофторидных фаз. В связи с этим на результаты анализа помимо точности используемого метода, 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.

Таблица 4. Коэффициенты разделения KDi(LF/L) для главных элементов (Si, Al, Na, K, F) в зависимости от содержания воды в системе (700 °C, 1 и 2 кбар)

T, °C	*P*, кбар	№ опыта	H_2O, 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

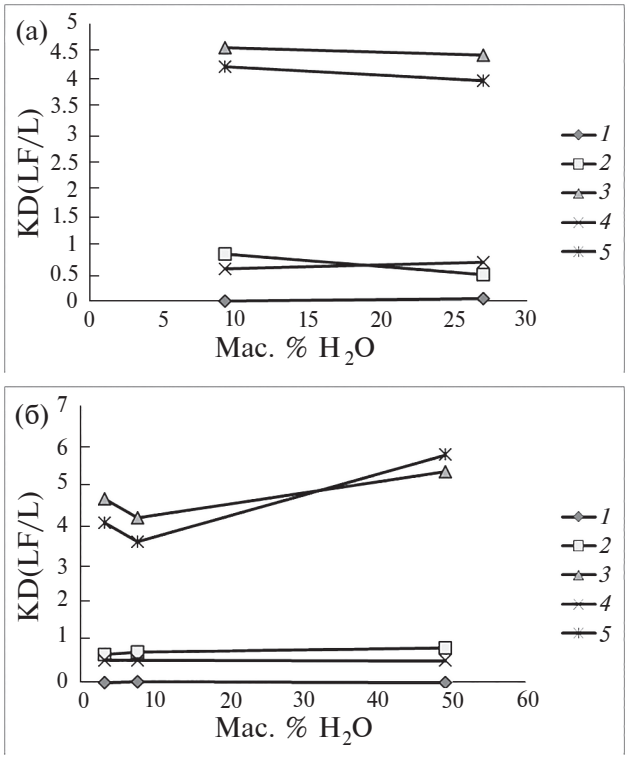


Рис. 5. Коэффициенты разделения главных породообразующих элементов между солевым и алюмосиликатным расплавами при 700 °С и давлении 1 кбар (а) и 2 кбар (б) в зависимости от содержания воды в системе. Условные обозначения: *1* — KD_{Si}, *2* — KD_{Al}, *3* — KD_{Na}, *4* — KD_K, *5* — KD_F.

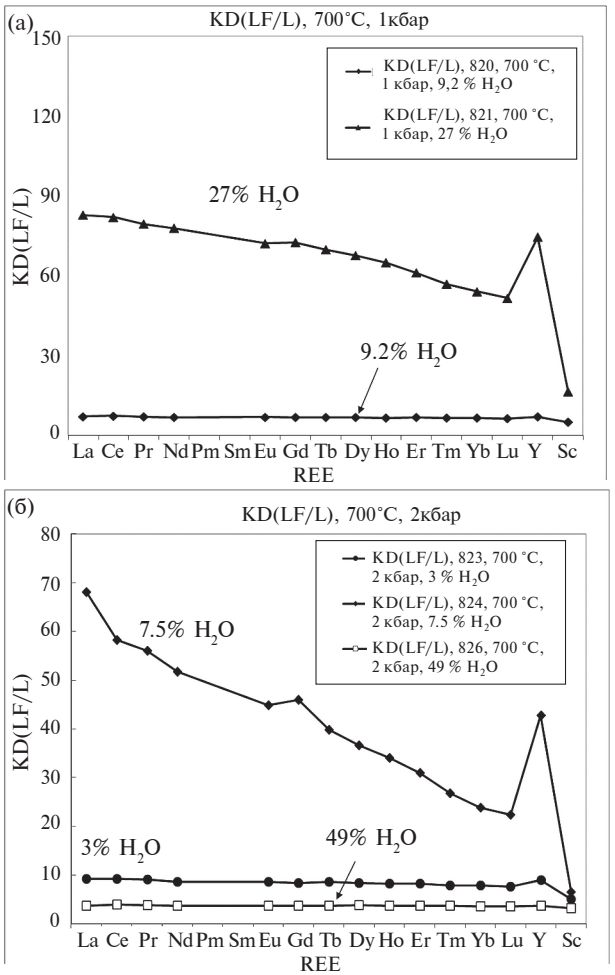


Рис. 6. Коэффициенты разделения REE, Y и Sc между солевым и алюмосиликатным расплавами при 700 °С, 1 (а) и 2 кбар (б) и разных содержаниях воды в системе.

В табл. 3 и на рис. 5а, б представлены значения коэффициентов разделения (KD). 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.

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. 4, рис. 5б).

Коэффициенты разделения редкоземельных элементов между солевым и алюмосиликатным расплавами увеличиваются при 700 °С (1 и 2 кбар) по сравнению с таковыми при 800 °С (Щекина и др., 2020). В экспериментах, проведенных при 800 °С, 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 °С и 1 кбар коэффициенты разделения для церия ($KD_{Ce} = C_{Ce}^{LF} / C_{Ce}^{L}$) достигают 85 при содержании воды 27 мас. % (рис. 6а). Коэффициенты разделения для скандия не превышают 17 при 1 кбар (рис. 6а). 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. 6а, б).

Для 700 °С и 1 кбар наблюдается возрастание содержания KDREE при увеличении концентрации воды, но для 2 кбар это проявлено менее определенно (рис. 6а, б). Возможно, это можно объяснить увеличением количества флюидной фазы, но данный вопрос требует дальнейшего исследования.

При увеличении давления от 1 до 2 кбар (рис. 6б) 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 °С (Щекина и др., 2020). Это явление остается не до конца понятным, но независимо от изменения давления и содержания воды в системе при 700 °С все REE, Y и Sc всегда распределяются в пользу алюмофторидного солевого расплава. Литий тоже распределяется в пользу солевого расплава (табл. 3).

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИОЛИТСОДЕРЖАЩИХ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ

Криолит является акцессорным или второстепенным минералом редкометальных гранитов и пегматитов, но нередко он образует гнездовые скопления, жилы, линзы (Скляров и др., 2016; Gladkochub et al., 2017; Starikova et al., 2024 и др.). 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 (полилитионитом, 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. Иногда криолит образует крупные тела до 300 м в диаметре, как на месторождении Ивигтут (Pauly, Bailey, 1999), или протяженные тела, достигающие в длину 200 м по простиранию массива, как на Катугинском месторождении (Скляров и др., 2016).

На основании изучения представительных образцов редкометальных криолитсодержащих гранитов из коллекции музея ВИМС можно выделить типичные парагенезисы Улуг-Танзекского, Зашихинского и Катугинского месторождений.

Породы из **Улуг-Танзекского месторождения** представляют собой щелочные криолитсодержащие редкометальные граниты, к которым приурочено месторождение комплексных редкометальных руд (Ta, Nb, Zr, Hf, TR, U, Li, криолит). Главными породообразующими минералами являются призматические выделения альбита, кварца (часто горошковидного), калиевого полевого шпата, литиевой слюды (полилитионит), эгирина, амфибола и криолита (рис. 7а). Кварц и полевые шпаты вместе составляют около 70 % породы. Рудные минералы представлены гагаринитом, бастнезитом и пирохлором. Часто гагаринит ($NaYCaF_6$) кристаллизуется совместно с бастнезитом ($(Ce, La, Y)CO_3F$), поэтому в бастнезите фиксируются примеси кальция и натрия. В некоторых образцах встречаются вторичные изменения в виде оксидов и гидроксидов железа. Кроме того, в породе присутствует слюда с четко выраженной спайностью, трещины которой сложены оксидами марганца, свинца, цинка и хрома. Криолит образует крупные (до 500–700 мкм) выделения между зернами главных породообразующих минералов (полевых шпатов, слюды), а также встречаются рудные минералы. Криолит, слюда и рудные фазы кристаллизуются совместно. Циркон образует изометричные метакристаллы, края которого часто не изменены, а центральная часть включает кристаллы торианита и других ториевых минералов. Циркон часто содержит примеси Hf (~1.86 %). На контакте с цирконами кристаллизуются ниобиевые фазы — подобные пирохлору или плюмбопирохлору. 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, эгирин, магнетит с примесями Mn и Ti, а также гагаринит.

При изучении парагенезисов природных образцов **Зашихинского месторождения**, предоставленных А. Ю. Бычковым (поле 2022 г.) и музеем ВИМС, нами были выявлены следующие закономерности. Главными породообразующими минералами криолитсодержащих редкометальных гранитов являются кварц (часто горошковидный), альбит, калиевый полевой шпат (микроклин), литиевая слюда (полилитионит), эгирин, криолит, флюорит. Рудные минералы представлены колумбитом, ксенотимом, торианитом, торитом, фторидом тория (ThF_4) (рис. 7в), томсенолитом и пирохлором. Акцессорными минералами, как и в месторождении Улуг-Танзек, являются циркон и магнетит. В качестве вторичных минералов встречаются оксиды и гидроксиды железа. 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 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 полилитионита. Циркон кристаллизуется на контакте с альбитом, эгирином и калиевым полевым шпатом, имеет сложное строение, иногда имеет неровные очертания (рис. 7б), чаще изометричные: внешняя часть почти не изменена, а в центральной части обнаружены мелкие включения торита ($ThSiO_4$) с иттрием, гафнием, свинцом и фторидом тория (рис. 7в). 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. Определения химического состава пород редкометальных гранитов представлены в работах (Алымова, 2016; Алымова, Владыкин, 2018).

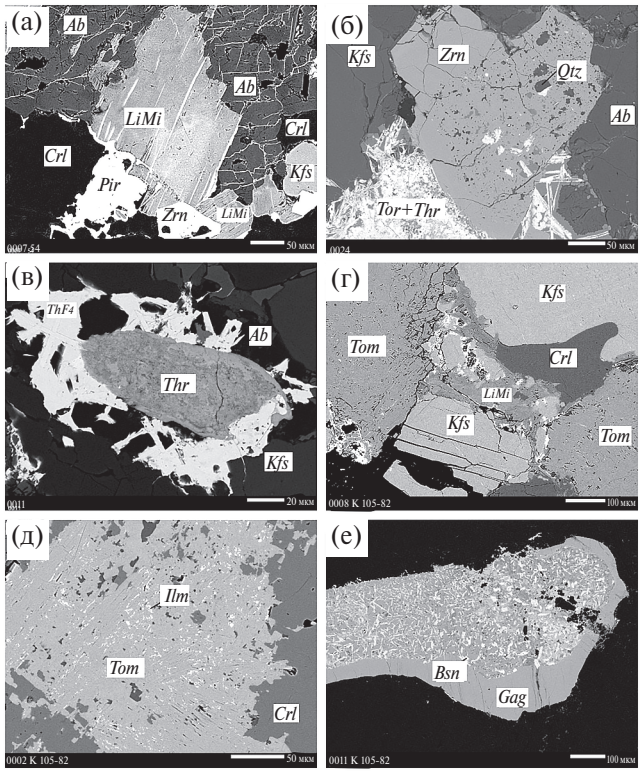


Рис. 7. Типичные парагенезисы криолитсодержащих редкометальных гранитов: а — Улуг-Танзекское месторождение; б, в — Зашихиское месторождение; г, д, е — Катугинское месторождение. Условные обозначения: *Kfs* — калиевый полевой шпат ($KAlSi_3O_8$), *Ab* — альбит ($NaAlSi_3O_8$), *Qtz* — кварц (SiO_2), *LiMi* — литиевая слюда (полилитионит — $K(AlLi_2)[Si_4O_{10}]F_2$), *Crl* — криолит (Na_3AlF_6), *Pir* — пирохлор $(NaCa)_2Nb_2O_6(OH,F)$, *Zrn* — циркон ($ZrSiO_4$), *Thr* — торианит (ThO_2), *Tor* — торит ($ThSiO_4$), *ThF*$_4$ — фторид тория, *Tom* — томсенолит ($NaCaAlF_6 \cdot H_2O$), *Ilm* — ильменит ($FeTiO_3$), *Gag* — гагаринит ($NaCaYF_6$), *Bsn* — бастнезит ($(Ce,La,Y)CO_3F$).

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. 7г, д, е). Криолит кристаллизуется совместно с калиевым полевым шпатом и слюдой. Томсенолит часто образует мелкие прожилки медового цвета, которые секут монокристаллы криолита. В этих прожилках и в самом криолите встречаются мелкие включения (до 20–30 мкм) рудной фазы (ильменита). Во фторидной фазе располагаются зерна полевого шпата в виде овальных выделений с гладкими очертаниями, более светлого оттенка, чем окружающая фторидная фаза. Встречены также выделения Ca-Al фторида, содержащего больше Al и O, чем томсенолит, в виде удлиненных кристаллов темно-серого цвета с элементами огранки. В ассоциации со слюдой видны многочисленные выделения гагаринита изометричной формы (2 × 1.7 мм) белого цвета в BSE. 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. Часто на контакте с бастнезитом (удлиненные, извилистые образования, имеющие зональное строение) кристаллизуется гагаринит. По петрографическому и минералогическому описанию изученные нами породы относятся к группе арфведсонитовых, эгирин-арфведсонитовых и эгириновых гранитов Катугинского месторождения (Донская и др., 2018, Gladkochub et al., 2017).

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

На изображениях в BSE минеральных парагенезисов всех трех месторождений (рис. 7а–д) 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 табл. 5.

Примеси кремния, железа, кальция и кислорода в криолите, очевидно, свидетельствуют о его частичном замещении томсенолитом ($NaCaAlF_6 \cdot H_2O$), геарксутитом ($CaAlF_4(OH) \cdot H_2O$) и прозопитом ($CaA_{l2}(F,OH)_8$) (табл. 5) (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 (Lenharo et al., 2003). Вокруг кварца отсутствуют реакционные структуры. Кварц, криолит и сопутствующие фазы 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 редкометальных гранитов изучаемых месторождений. Литий, как было показано в наших экспериментах (Щекина и др., 2020, 2021), играет важную роль при формировании солевых

Таблица 5. Химический состав криолитов трёх месторождений Восточной Сибири: Улуг-Танзекское, Зашихинское и Катугинское

Месторождение	Средние значения, стандартные отклонения	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_x	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_x	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_x	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

Примечания. X — среднее значение, S_x — 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. раздел "методика").

фторидных расплавов и концентрировании в них редких элементов.

Все вышеупомянутые факты дают возможность утверждать, что криолит имеет магматическую природу. Доказательством его магматического происхождения помимо четких и согласных границ между породообразующими минералами редкометальных гранитов, отсутствия реакционных зон, также является присутствие криолита в составе расплавных включений в кварце из онгонитов массива Ары-Булак (Перетяжко, Савина, 2010). В наших образцах в кварце расплавные включения не изучались.

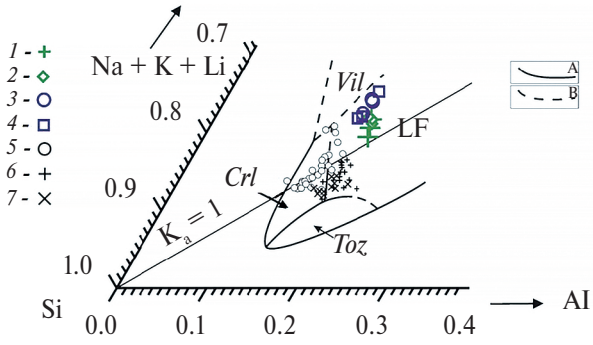


Рис. 8. Фазовые отношения в системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H (ат. % элементов от суммы Si+Al+Na+K) при 800 °C при вхождении в систему 1.5 мас. % Li (Алферьева и др., 2011 с изменениями).

Условные обозначения. Области существования алюмосиликатного расплава, равновесного с фторидными фазами — криолитом *Crl*, топазом *Toz*, виллиомитом *Vil*, солевым расплавом LF при: *1* – 700 °C, 1 кбар; *2* – 700 °C, 2 кбар; *3* – 800 °C, 1 кбар; *4* – 800 °C, 2 кбар (приведены усредненные данные по опытам с различным содержанием воды); *5* — составы криолитсодержащих гранитов; *6* — топазсодержащих гранитов; *7* — онгонитов; A — обоснованные границы; B — границы, требующие уточнения. Линия Ka — линия коэффициента агпаитности ((Na+K)/Al).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из целей экспериментов было изучение фазовых отношений в модельной литийсодержащей гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при изменении *P-T-X* параметров опытов: понижении температуры с 800 до 700 °C; повышения давления от 1 до 2 кбар; увеличении интервала содержания воды в системе от 3 до 50 мас. %.

На диаграмме, представляющей фазовые отношения в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H (рис. 8), основанной на данных работы (Алферьева и др., 2011) для системы без калия, показаны средние составы алюмосиликатных расплавов, равновесных с фторидными фазами, в экспериментах при 700 и 800 °C, 1 и 2 кбар. Видно, что все полученные составы алюмосиликатных расплавов являются агпаитными (находятся выше линии Ka = 1), что соответствует составам наиболее распространенных криолитсодержащих гранитов. Показано, что при частичной замене натрия калием (3.84 ат. %), повышении давления и количества воды при 700 °C, фазовые отношения в системе принципиально не изменились. Остались главные фазы фторсодержащей системы — алюмосиликатный и равновесный с ним алюмофторидный расплав, т.е. при 700 °C и 1 и 2 кбар отчетливо проявлена жидкостная несмесимость. Из солевого расплава кристаллизуется существенно натриевый криолит, но часть его так же, как и большая часть алюмосиликатного расплава, все еще остаются в жидком состоянии. Равновесной фазой, возникающей в системе при содержании воды в системе ~10 мас. %, является водный флюид. В системе возникает следующее равновесие: алюмосиликатный расплав + солевой расплав + кристаллическая фаза (криолит) + водный флюид. Продуктами закалки солевого алюмофторидного расплава являются щелочные алюмофториды, которые по стехиометрии соответствуют криолиту $(Na,K)_3AlF_6$, криолитиониту $Na_3Al_2(LiF_4)_3$ и симмонситу Na_2LiAlF_6, а также фториды REE. Литий образует отдельную фторидную

фазу — грайсит LiF, формируя агрегаты мелких дендритных кристаллов.

Причиной возникновения несмесимости между алюмосиликатным и щелочно-алюмофторидным расплавами в гранитной системе при увеличении в нем содержания фтора является переход части алюминия из четверной в шестерную координацию в гранитном расплаве с образованием комплексов $[AlF_6]^{3-}$, обнаруженных в алюмосиликатных стеклах методом КР-спектроскопии (Mysen, Virgo, 1985). При насыщении алюмосиликатного расплава фтором образование алюмофторидных фаз становится неизбежным.

В наших опытах содержание фтора в алюмосиликатном расплаве растет с увеличением содержания воды в системе (исключениями являются оп. 822, 826), вероятно, это связано с увеличением растворимости воды в расплаве. По данным работы (Holtz et al., 2001) растворимость воды в силикатном расплаве без фтора при температуре 800 °С и давлении 1 кбар равна 3–4 мас. %. При добавлении 1 мас. % фтора растворимость воды возрастает на 0.5 мас. %. При содержании 4 мас. % фтора растворимость воды достигает 5 мас. % (Holtz et al., 1993). В работе (Алферьева и др., 2018) показано, что при 800 °С и 1 кбар содержание воды в алюмосиликатном расплаве, равновесном со фторидными фазами (солевым расплавом и криолитом), составляет 5.5 мас. % при содержании фтора в расплаве 12 мас. % и 7.4 мас. % при содержании фтора 14.6 мас. %. По расчетным данным в солевом расплаве растворимость воды выше, примерно, в два раза, чем в алюмосиликатном расплаве (Алферьева и др., 2018). Таким образом, при добавлении воды в систему, содержащую алюмосиликатный и алюмофторидный расплав (L+LF), в процессе насыщения этих расплавов водой происходит частичное перераспределение фтора в пользу алюмосиликатного расплава. Определить содержание воды в солевом расплаве не предоставляется возможным, так как при его закалке образуются безводные алюмофторидные и фторидные кристаллические фазы. В солевом расплаве системы водосодержащие минеральные фазы не образуются. Судя по изображениям в обратно рассеянных электронах, после закалки солевые глобули содержат большее количество пор, чем алюмосиликатная матрица, что может свидетельствовать о более высоком содержании воды в солевом расплаве по сравнению с алюмосиликатным.

В данной работе не было изучено распределение REE, Sc, Y и Li между водным флюидом (Fl) и алюмосиликатным расплавом (L), но в работе (Щекина и др., 2020) показано, что при 800 °С и 2 кбар KD лития между водным флюидом и алюмосиликатным расплавом составляли 0.0009–0.04, для редкоземельных элементов и иттрия содержания в алюмосиликатном расплаве превышают содержания в водном флюиде в тысячи раз, для скандия в сотни раз, что говорит о весьма незначительных содержаниях этих элементов в водном флюиде. Таким образом, присутствие флюидной фазы в системе даже в относительно больших количествах не может повлиять на содержание REE в алюмосиликатном и солевом расплавах и распределение REE между ними.

Полученные нами новые данные в Li-K-Na части модельной системы по распределению редких элементов при давлении 1 и 2 кбар и температуре 700 °С в присутствии различных концентраций воды показывают четкое разделение этих элементов между двумя несмешивающимися расплавами в пользу солевых расплавов, подобное наблюдаемому при 800 °С. Коэффициенты разделения между алюмофторидным и алюмосиликатным расплавами при 2 кбар уменьшаются по сравнению с таковыми для 1 кбар. Редкоземельные элементы кристаллизуются в солевой фазе при дальнейшем понижении температуры в виде фторидов LnF_3, а иттрий и скандий в виде YF_3, ScF_3 (Русак и др., 2020, 2021).

Литий является важнейшим компонентом, способствующим процессу возникновения силикатно-солевой несмесимости в изучаемой системе, а также играет ключевую роль в распределении редкоземельных элементов в пользу солевых расплавов. В экспериментах наблюдается прямая корреляция между коэффициентами разделения лития и REE, скандия и иттрия (табл. 3). Экспериментально доказано, что REE, Y, Sc и Li распределяются в пользу солевого алюмофторидного расплава. В меньшей степени они распределяются в алюмосиликатный расплав и в минимальных количествах во флюид.

Наблюдается последовательное уменьшение коэффициентов разделения от легких редкоземельных элементов к тяжелым, при этом на всех спектрах KD_{REE} проявляется небольшой максимум по гадолинию (рис. 6б). Это связано, по-видимому, со скачком потенциала ионизации при переходе от Gd к Tb, который вызван 50 % заполнением f-подуровня атома гадолиния, так называемый “гадолиниевый разрыв”.

Реальность существования солевых расплавов в природе, одними из компонентов которых являются фтор и литий, подтверждается многочисленными работами по исследованию расплавных включений, которые содержат фторидные фазы, в породах кислого состава (Андреева и др., 2007; Баданина и др., 2010; Перетяжко, Савина, 2010; Соловова и др., 2010; Thomas et al., 2005). 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 (Котельников и др., 2019; Шаповалов и др., 2019), в которых были рассмотрены и экспериментально смоделированы различные механизмы реализации жидкостной несмесимости при снижении давления (декомпрессии) во флюидно-магматических системах. Силикатно-солевые системы в присутствии воды являются системами PQ-типа, для которых

характерна сильная зависимость фазовых отношений от давления.

Способность солевых расплавов концентрировать Li, REE и ряд других элементов объясняет тот факт, что всем криолитсодержащим гранитам сопутствует редкометально-редкоземельная минерализация. Криолит иногда образует большие линзы среди гранита, которые мы наблюдали в образце из Катугинского месторождения (размером до 70 см в длину и 60 см в ширину). Криолит, скорее всего, кристаллизовался из солевого расплава, насыщенного редкими элементами. Солевые расплавы, благодаря своей меньшей плотности по отношению к алюмосиликатному расплаву, могут всплывать и накапливаться в верхней части магматических камер, образуя при дальнейшей кристаллизации такие или еще большего размера криолитовые линзы и жилы с редкометальной минерализацией. Криолитсодержащие редкометальные граниты богаты рудными минералами такими как колумбит, танталит, циркон и др. Редкоземельные элементы входят в состав оксидов, силикатов, фосфатов, карбонатов и фторидов наряду с редкими элементами (Ta, Nb, Zr, Hf) и актинидами (U, Th) и образуют также собственные минералы типа гагаринита ($NaCaYF_6$), твейтита ($(Y, Na)_6(Ca,Na,Y)_{12}(Ca,Na)F_{42}$), флюоцерита ($(La,Ce)F_3$), костинита ($NaYF_4$). Поэтому при поиске редкоземельных элементов криолит может служить индикатором редкометально-редкоземельной минерализации, характерной для щелочных редкометальных гранитов.

Полученные данные подтверждают возможность образования криолитовых тел (линзы, жилы) в гранитных массивах месторождений Зашихинское, Улуг-Танзекское, Катугинское (Россия), Ивигтут (Гренландия), Питинга (Бразилия) и др. на магматической стадии их существования вследствие возникновения силикатно-солевой несмесимости в расплавах на поздних стадиях дифференциации.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально доказана возможность возникновения в литийсодержащем, насыщенном водой гранитном расплаве с высокими концентрациями фтора равновесных несмешивающихся расплавов — алюмосиликатного и щелочно-алюмофторидного (солевого, криолитоподобного) при температурах 700 и 800 °С и давлении 1 и 2 кбар в широком диапазоне содержаний воды в системе.

2. Показано, что в гранитной системе литий, иттрий и редкоземельные элементы распределяются в пользу солевого расплава с высокими коэффициентами разделения >> 1 и при понижении температуры образуют фторидные минеральные фазы в ассоциации с кристаллизующимся криолитом.

3. Фазовые отношения, наблюдаемые при охлаждении модельной гранитной системы с фтором и литием, сопоставимы с парагенезисами природных редкометальных гранитов на поздних этапах их кристаллизации.

4. Сходство фазовых отношений между алюмосиликатным, солевым щелочно-алюмофторидным расплавами и криолитом в экспериментах при 700 и 800 °С, 1 и 2 кбар и структурных отношений породообразующих минералов в природных гранитах показывают, что криолит имеет магматическую природу.

5. Характер распределения редкоземельных элементов, иттрия, скандия и лития в экспериментально полученных фазах и в природных гранитах доказывают несомненное участие процессов несмесимости в гранитных расплавах на поздних стадиях их дифференциации.

Авторы выражают благодарность сотруднику музея ВИМС Надежде Эдуардовне Коростелевой за возможность поработать и исследовать каменный материал кернохранилища из коллекции Т. Н. Шуриги и В. В. Архангельской. Также авторы благодарят за возможность работать на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM IT500, приобретенном за счет средств Программы развития Московского Университета, в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ и выражают благодарность Н. Н. Коротаевой за сотрудничество при работе на приборе. Отдельную благодарность хочется выразить научному редактору статьи журнала "Геохимия" С. А. Силантьеву и рецензентам за замечания и ценные советы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ГЕОХИ РАН.

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И. (2011) Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе. *Геохимия*. (7), 713–728.

Alferyeva Ya.O., Gramenitskii E. N., Shchekina T. I. (2011) Experimental Study of Phase Relations in a Lithium Bearing Fluorine Rich Haplogranite and Nepheline Syenite System *Geochem. Int.* **49** (7), 676–690.

Алферьева Я. О., Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Русак А. А. (2018) Растворимость воды в гранитных глубоко дифференцированных высокофтористых расплавах. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ — 2018). М.: ГЕОХИ РАН, 143–144.

Алымова Н. В. (2016) Металлогеническая специализация и рудоносность щелочных редкометалльных гранитов Зашихинского месторождения (Иркутская

область). *Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН*. **55** (2), 9–20.

Алымова Н. В., Владыкин Н. В. (2018) Рудоносность редкометалльных гранитов Зашихинского массива (Иркутская область) и минералы-концентраторы Ta, Nb, Th, Zr, TR. *Известия Иркутского государственного университета*. **25,** 15–29.

Андреева И. А., Коваленко В. И., Ярмолюк В. В., Листратова Е. Н., Кононкова Н. Н. (2007) Несмесимость силикатных и солевых (Li, Na, F) расплавов в комендитах проявления Дзарта-Худук (центральная Монголия): данные изучения расплавных включений. *ДАН*. **414** (4), 528–534.

Архангельская В. В., Шурига Т. Н. (1997) Геологическое строение, зональность и оруденение Зашихинского тантал-ниобиевого месторождения. *Отечественная геология*. (5), 7–10.

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*. **18** (2), 139–167.

Бескин С. М. (2014) Геология и индикаторная геохимия тантал-ниобиевых месторождений России (редкометальные граниты). М.: Научный мир, 112 с.

Глюк Д. С., Труфанова Л. Г. (1977) Плавление в системе гранит — H_2O с добавками HF, HCl, фторидов, хлоридов и гидроокислов лития, натрия и калия при давлении 1000 кг/см^2. *Геохимия*. (7), 1003–1011.

Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И., Митрейкина О. Б. (1989) Ликвидусная алюмосиликатно-щелочно-алюмофторидная несмесимость (экспериментальные данные). *ДАН СССР.* Сер. петрография. **306** (6), 1446–1450.

Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И., Берман И. Б., Попенко Д. П. (1993) Концентрирование лития алюмофторидным расплавом в гранитной системе с фтором. *ДАН*, **331** (1), 87–90.

Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И., Девятова В. Н. (2005) Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС, 186 с.

Девятова В. Н., Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И. (2007) Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах при 800 °С и 1 кбар. *Петрология*. **15** (1), 21–36.

Донская Т. В., Гладкочуб Д. П., Скляров Е. В., Котов А. Б., Ларин А. М., Старикова А. Е., Мазукабзов А. М., Толмачева Е. В., Великославинский С. Д. (2018) Происхождение палеопротерозойских редкометальных гранитов Катугинского массива. *Петрология*. **26** (1), 52–71.

Коваленко В. И. (1977) Петрология и геохимия редкометальных гранитов. Новосибирск: Наука, 206 с.

Коваленко Н. И. (1979) Экспериментальное исследование образования редкометальных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 152 с.

Когарко Л. Н., Кригман Л. Д. (1981) Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 126 с.

Котельников А. Р., Сук Н. И., Коржинская В. С., Котельникова З. А., Шаповалов Ю. Б. (2019) Межфазовое разделение редких и редкоземельных элементов в силикатно-фторидных системах при T = 800–1200 °С и 1–2 кбар (экспериментальные исследования). *ДАН*. **484** (5), 595–599.

Ларин А. М., Котов А. Б., Владыкин Н. В., Гладкочуб Д. П., Ковач В. П., Скляров Е. В., Донская Т. В., Великославинский С. Д., Загорная Н. Ю., Сотникова И. А. (2015) Источники и геодинамическая обстановка формирования редкометальных гранитов катугинского комплекса (Алданский щит). *ДАН*. **464** (1), 75–79.

Перетяжко И. С., Савина Е. А. (2010) Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье). *Геология и геофизика*. **51** (10), 1423–1442.

Русак А. А., Щекина Т. И., Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Зиновьева Н. Г., Хвостиков В. А., Котельников А. Р. (2020) Особенности кристаллизации фаз в высокофтористой модельной гранитной системе при понижении температуры от 700 до 400 °С и давлении 1 кбар. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 112–115.

Русак А. А., Щекина Т. И., Зиновьева Н. Г., Хвостиков В. А. (2021) Особенности субликвидусной кристаллизации в высокофтористой модельной гранитной системе (экспериментальное исследование). Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 77–80.

Рябенко С. В., Гайдукова В. С., Шурига Т. Н. (1983) Мономинеральные скопления криолита в редкометальных щелочных метасоматитах. В кн.; Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 25–29.

Скляров 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. (2016) Генезис Катугинского редкометалльного месторождения: магматизм против метасоматоза. *Тихоокеанская геология*. **35** (3), 9–22.

Соловова И. П., Гирнис Ф. А., Коваленко В. И. (2010) Жидкостная несмесимость в системе пантеллеритовый расплав-F-Cl. *ДАН*. **433** (3), 390–393.

Толмачева Е. В., Великославинский С. Д. (2020) Несмесимость фторидно-натриевого и алюмосиликатного расплавов в щелочных гранитах Катугинского массива (Алданский щит): петрологические и металлогенические следствия. Труды к 90-летию ИГЕМ РАН. М.: Научно-электронное издание, 227–230.

Труфанова Л. Г., Глюк Д. С. (1986) Условия образования литиевых минералов. Новосибирск: Наука, 151 с.

Шаповалов Ю. Б., Котельников А. Р., Сук Н. И., Коржинская В. С., Котельникова З. А. (2019) Жидкостная

несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным). *Петрология*. **27** (5), 577–597.

Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н. (2008) К геохимии скандия в магматическом процессе по экспериментальным данным. *Геохимия*. (4), 387–402.

Shchekina T. I., Gramenitskii E.N (2008) Geochemistry Of Sc In The Magmatic Process: Experimental Evidence. *Geochem. Int.* **46** (4), 351–366.

Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Алферьева Я. О. (2013) Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения. *Петрология*. **21** (5), 499–516.

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. (2020) Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды. *Геохимия*. **65** (4), 343–361.

Shchekina T. I., Rusak A. A., Alferyeva Y. O., Gramenitskiy E. N., Kotelnikov A. R., Zinovieva N. G., Bychkov A. Y., Bychkova Y. V., Khvostikov V. A. (2020) REE, Y, Sc, and Li partition between aluminosilicate and aluminofluoride melts, depending on pressure and water content in the model granite system. *Geochem. Int.* **58** (4), 391–407.

Щекина Т. И., Русак А. А., Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Хвостиков В. А., Котельников А. Р., Бычков А. Ю., Зиновьева Н. Г. (2021) Поведение лития в ликвидусной части высокофтористой гранитной системы при давлении от 10 до 50 МПа. *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. (3), 76–88.

Ярмолюк В. В., Никифоров А. В., Сальникова Е. Б., Травин А. В., Козловский А. М., Котов А. Б., Шурига Т. Н., Лыхин Д. А., Лебедев В. И., Анисимова И. В., Плоткина Ю. В., Яковлева С. З. (2010) Редкометальные гранитоиды месторождения Улуг-Танзек (Восточная Тыва): возраст и тектоническое положение. *ДАН*. **430** (2), 248–253.

Berndt J., Kpepke J., Holtz F. (2005) An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 MPa. *J. Petrol.* (46), 135–167.

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., Alymova N. V., Khromova E. A. (2017) The unique Katugin rare-metal deposit (southern Siberia): Constraints on age and genesis. *Ore Geology Reviews*. **91**, 246–263.

Holtz F., Dingwell D. B., Behrens H. (1993) 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.* **113** (4), 492–501.

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*. **56** (1), 1–14.

Lenharo S. L. R., Pollard P. J., Born H. (2003) Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare metal mineralization at the Pitinga mine, Amazonas, Brazil. *Lithos*. **66**, 37–61.

Manning D. A. C. (1981) The effect of fluorine on liquidus phase relationship in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. *Contrib. Mineral. Petrol.* **76**, 206–215.

Mysen B. O., Virgo D. (1985) Structure and properties of fluorine-bearing aluminosilicate melts: the system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-F at 1 atm. *Contrib. Mineral. Petrol.* **91** (3), 205–220.

Pauly H., Bailey J. C. (1999) Genesis and evolution of Ivigtut cryolite deposit, SW Greenland. *Meddelelser Groland, Copenhagen, Geoscience*. **37**, 60.

Shchekina T. I., Rusak A. A., Zinovieva N. G., Alferyeva Y. O., Kotelnikov A. R. (2023) 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*. **29** (1), 155–159.

Starikova A. E., Doroshkevich A. G., Sklyarov E. V., Donskaya T. V., Gladkochub D. P., Shaparenko E. O., Zhukova I. A., Semenova D. V., Yakovenko E. S., Ragozin A. L. (2024) Magmatism and metasomatism in the formation of the Katugin Nb-Ta-REE-Zr-cryolite deposit, eastern Siberia, Russia: Evidence from zircon data. *Lithos*. **472–473**, 1–19.

Thomas R., Foerster H. J., Rickers K., Webster J. D. (2005) Formation of extremely F-rich hydrous melt fractions and hydrothermaj fluids during differentiation of highly-evolted tin-granite magmas: a melt/fluid inclusion study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **148**, 582–601.

Veksler I. V., Dorfman A. M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D. B. (2005) 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*. **69** (11), 2847–2860.

Veksler I. V., Dorfman A. M., Dulski P., Kamenetsky V. S., Danyushevsky L. V., Jeffries T., Dingwell D. B. (2012) 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*. **79**, 20–40.

Zinovieva N. G., Shchekina T. I., Rusak A. A., Khvostikov V. A., Kotelnikov A. R., Bychkov A. Y., Alferyeva Y. O. (2022) Experience in applying several types of substance analysis in studies silicate and fluoride phases in the system Si-Al-Na-K-Li-F-O-H containing rare earth elements. *Experiment in GeoSciences*. **28** (1), 151–154.

CRYOLITE AS A REFERENCE MINERAL FOR RARE METAL MINERALIZATION (EXPERIMENTAL STUDY)

© 2024 A. A. Rusak[a, *], T. I. Shchekina[b, **], N. G. Zinovieva[b], A. Y. Bychkov[b], O. A. Lukanin[a]

[a]Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, st. Kosygina, 19, Moscow, 119334 Russia
[b]Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991 Russia
**e-mail: aleks7975@yandex.ru*
***e-mail: t-shchekina@mail.ru*

Received March 01, 2024; revised April 05, 2024; accepted April 09, 2024

The phase relationships and distributions of rare earth elements, Sc, Y and Li between aluminofluoride and aluminosilicate melts in the model granite system Si-Al-Na-K-Li-F-O-H at 700 °C, 1 and 2 kbar with a water content from 3 to 50 wt. %. were experimentally studied. Based on the obtained and available experimental data on phase relationships in a granite system saturated with water, fluorine and containing rare elements, a comparison was made with the parageneses of rare-metal cryolite-containing granites from three deposits in Eastern Siberia are Zashikhinsky, Katuginsky and Ulug-Tanzeksky. It has been shown that the processes of liquid immiscibility between granite and salt aluminofluoride melts, which manifest themselves at high contents of fluorine and lithium in the system, contribute to the accumulation of rare elements in salt cryolite-like melts. At a temperature of 700 °C and a pressure of 1 and 2 kbar, crystallization of the aluminofluoride melt occurs in the granite system, from which cryolite is formed. It is in association with cryolite and lithium micas that the considered natural objects contain minerals of rare and rare earth elements containing fluorine, such as pyrochlore, gagarinite, etc. As a result of a comparison of experimental and natural data, the hypothesis about the important role of liquid immiscibility in the formation of cryolite is confirmed. It is assumed that cryolite can serve as a reference mineral for rare metal-rare earth mineralization in granites with high lithium and fluorine content.

Keywords: granites, cryolite, aluminofluorides, cryolite-containing rare-metal granites, rare metals, lithium, rare earth elements