

Возможная гипотеза формирования редкометалльных криолитсодержащих гранитов**Казакова А. А.**

ГЕОХИ РАН, г. Москва, Россия

Аннотация. В изучаемой модельной гранитной системе при 700–800 °С и 1 кбар, содержании воды 2–50 мас. % стабильно проявляется жидкостная несмесимость между алюмосиликатным и соевым расплавами. В экспериментах при 700 °С и 1 кбар из солевого щёлочно-алюмофторидного расплава кристаллизуются крупные кристаллы криолита (более 70 мкм). При увеличении содержания воды в расплаве увеличиваются коэффициенты разделения редкоземельных элементов между щёлочно-алюмофторидной и алюмосиликатной фазами, как при 700 °С, так и при 800 °С и 1 кбар. При сопоставлении экспериментальных результатов в модельной гранитной системе с природными данными по редкометалльным гранитам Катугинского месторождения получено, что криолит в редкометалльных гранитах мог образоваться на поздней магматической стадии формирования крупного гранитного массива в результате отделения от магмы силикатно-солевых расплавов, богатых фтором, литием и редкоземельными элементами, при температуре 700–800 °С. Формирование редкометалльного Катугинского месторождения в парагенезисе с криолитом следует относить к магматической стадии. Для понимания процесса формирования криолитсодержащих редкометалльных гранитов в данной работе представлена модель М. И. Швадуса, в которой показана взаимосвязь силикатно-солевой несмесимости (флюид/расплав) и образования криолита во фтор-редкометалльных месторождениях.

Ключевые слова: механизм образования криолитсодержащих гранитов, криолит, редкоземельные элементы, гранит, фтор-редкометалльные месторождения, силикатно-солевая несмесимость.

Для цитирования: Казакова А. А. Возможная гипотеза формирования редкометалльных криолитсодержащих гранитов. Руды и металлы. 2026. № 3. С. 34–57. DOI: 10.47765/0869-5997-2026-10013.

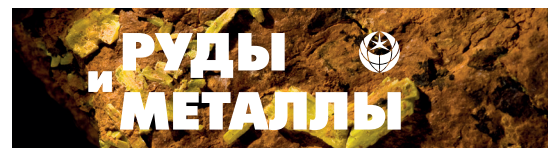
A possible hypothesis for the formation of rare-metal cryolite-containing granites**Kazakova A. A.**

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russia

Abstract. In the studied model granite system at 700–800°C, 1 kbar, and water content 2–50 wt. %, a liquid immiscibility is consistently observed between the aluminosilicate and salt melts. In the experiments at 700°C and 1 kbar, large cryolite crystals (more than 70 µm) crystallize from a salt alkali-alumino-fluoride melt. The coefficients of separation of rare earth elements between the alkali-alumino-fluoride and aluminosilicate phases increase with increasing the water content of the melt both at 700 and 800°C and 1 kbar. When comparing the experimental results in the model granite system with natural data on rare-metal granites of the Katugino ore deposit, it was found that cryolite in the rare-metal granites could have formed at the late magmatic stage of formation of a large granite massif as a result of separation of silicate-salt melts rich in fluorine, lithium and rare earth elements from the magma at a temperature of 700–800°C. The formation of the rare-metal Katugino deposit in paragenesis with cryolite should be attributed to the magmatic stage. To understand the process of formation of the cryolite-containing rare-metal granites, this work presents the model by M.I. Schvadus, that demonstrates the relationship between silicate-salt immiscibility (fluid-melt) and cryolite formation in fluorine-rare metal ore deposits.

Keywords: mechanism of formation of cryolite-containing granites, cryolite, rare earth elements, granite, fluorine-rare metal deposits, silicate-salt immiscibility.

For citation: Kazakova A. A. A possible hypothesis for the formation of rare-metal cryolite-containing granites. Ores and metals. 2026. No. 3. pp. 34–57. DOI: 10.47765/0869-5997-2026-10013.



Введение

Редкометалльными гранитоидами считаются породы гранитного состава, содержащие повышенные концентрации редких элементов (лития, рубидия, цезия, ниобия, тантала, циркония, гафния, иттрия, скандия, редкоземельных элементов, олова и др.) по сравнению со средними содержаниями в кислых интрузивных породах [23]. Метасоматическими аналогами являются апограниты [8]. Происхождение редкометалльных гранитов до сих пор остаётся дискуссионным.

История изучения гранитоидов связана с известными учёными-геологами Ф. Р. Апелциным, В. В. Архангельской, А. А. Беусом, А. И. Гинзбургом, А. М. Гребенниковым, В. И. Коваленко, О. Д. Левицким, А. А. Ситниным, Л. В. Тугариновым, А. Г. Фельдманом, С. М. Бескиным, О. К. Гречищевым и др. Каждый из них рассматривал определённую модель формирования гранитов. Существует несколько гипотез формирования редкометалльных гранитов: метасоматическая [6, 8], магматическая с метасоматозом на поздних стадиях развития [7, 16], магматическая с участием остаточных солевых расплавов, которые накапливают редкоземельные элементы (РЗЭ) [19, 23, 32, 33, 35, 38–40].

В работе [11] было предложено выделить три типа рудоносных месторождений (по ведущему рудному компоненту): 1) танталовые (колумбит, танталит, микролит, стрюверит, касситерит, литиевые слюды, вольфрамит); 2) тантал-ниобиевые (колумбит; пироклор; фергусонит; циркон, богатый гафнием; гагаринит; флюоцерит; фторкарбонаты редких земель, например бастнезит; гадолинит; криолит; рибекит; арфведсонит; эгирин; астрофиллит); 3) вольфрам-бериллиевые, содержащие молибденит (весьма характерно наличие мусковита). Ниже представлены рудные минералы, характерные для редкометалльных, в частности тантал-ниобиевых, вольфрам-бериллиевых криолитсодержащих месторождений, по данным работ [11, 32, 33, 35] (табл. 1).

В связи с возросшим интересом к редкометалльным гранитам как к источнику РЗЭ было решено представить возможный механизм фор-

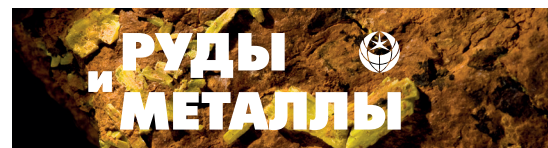
мирования криолитсодержащих гранитов по модели, предложенной в работе М. И. Швадуса «Петрология материнских гранитоидов фтор-редкометалльных месторождений Западного Забайкалья» [41] и развивавшейся в то время Л. В. Таусоном и В. И. Коваленко. В работе М. И. Швадуса предлагаются три модели образования рудоносных гранитоидов: 1) апогранитная; 2) магматическая; 3) пегматитовая. Сторонники первой модели предполагали, что рудоносные образования формируются путём послемагматической метасоматической переработки гранитов, из которых происходит мобилизация рудного вещества, перенос и накопление в апикальных частях массива. Сторонники второй модели предполагали кристаллизацию гранитоидов из расплава, обогащённого летучими (вода, фтор), редкими и редкоземельными элементами. Благодаря Н. И. Коваленко [24] эта теория была подкреплена экспериментально. Сторонники третьей модели пытались объединить основные положения магматической и апогранитной гипотез. В работе М. И. Швадуса [41] отмечено, что образование такого рода пород возможно на глубине 1–4 км. Считается, что расплавы, из которых образовались рудоносные граниты, не могли образоваться *in situ*, что указывает на глубинный материнский очаг их формирования. Предполагается [20], что такие расплавы выплавлялись из материала сиалической оболочки земной коры. В таком случае итоговые составы рудоносных гранитов зависят от исходного вещества, а также от глубинных флюидов, которые могли изменять щёлочность расплава. Расплавы, обогащённые водой, щелочами, фтором и рудными элементами, могут формироваться в зонах палингенного магомобразования, а также в апикальных частях гранитного массива в результате кристаллизационной дифференциации [23, 37].

Редкометалльные граниты, содержащие криолит, как правило, связаны с щелочными анорогенными гранитами, формирующимися в обстановке внутриконтинентального растяжения, т. е. такого рода обстановки подразумевают тектонические нарушения, что приводит к снижению давления в массиве. По таким

Табл. 1. Наиболее часто встречаемые на редкометалльных тантал-ниобиевых, вольфрам-бериллиевых криолитсодержащих месторождениях минералы, содержащие редкие элементы (по [11, 32, 33, 35]; формулы минералов преимущественно взяты из [42])

Table 1. Rare elements-containing minerals the most common in tantalum-niobium and tungsten-beryllium cryolite-bearing rare-metal deposits (according to [11, 32, 33, 35]; the mineral formulas are mainly taken from [42])

Минерал	Формула
Колумбит	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, Nb>Ta
Танталит	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$, Ta>Nb
Микролит	$(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$
Стрюверит	$(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Fe})\text{O}_2$
Касситерит	SnO_2
Вольфрамит	$(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$
Пирохлор	$(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F}, \text{O})$
Плюмбопирохлор	$(\text{Pb}, \dots)(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH})$
Фергусонит-(Y)	YNbO_4
Циркон (с примесью Hf)	ZrSiO_4
Гагаринит	$\text{NaCaY}(\text{F}, \text{Cl})_6$
Флюоцерит	$(\text{Ce}, \text{La})\text{F}_3$
Твейтит	$\text{Ca}_{1-x}(\text{Y}, \text{TR})_x\text{F}_{2-x}$, где $x \sim 0,3$
Бастнезит	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})\text{CO}_3\text{F}$
Веберит	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{AlF}_7)$
Гадолинит	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
Криолит	Na_3AlF_6
Ральстонит	$\text{Na}_x\text{Mg}_x\text{Al}_{2-x}(\text{F}, \text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $x \sim 0,5$
Флюорит+Y-флюорит	CaF_2 +примесь YF_3
Прозопит	$\text{CaAl}_2(\text{F}, \text{OH})_8$
Томсенолит	$\text{CaNa}(\text{AlF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Геарксутит	$\text{CaAl}(\text{OH})\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Молибденит	MoS_2
Торит	ThSiO_4
Торианит	ThO_2
Бафертисит	$\text{Ba}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_2\text{TiSi}_2\text{O}_7(\text{O}, \text{OH})_2$
Ферберит	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{WO}_4$
Церианит-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{Th})\text{O}_2$
Сфалерит	ZnS
Ксенотим	YPO_4
Ильменит	FeTiO_3
Монацит	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$



ослабленным зонам расплавы стремятся вверх во вмещающие породы и в раскристаллизованные граниты предыдущих фаз. Таким образом, верхние зоны магматического тела обогащаются щелочами, летучими и редкими элементами. Считается, что снижение давления является главным фактором дифференциации и отделения флюидной фазы от кристаллизующегося расплава. Из расплавов при содержании $K > Na$ флюидная фаза отделяется в течение всего процесса кристаллизации, а из расплавов при $Na > K$ – только за счёт остаточных растворов после кристаллизации породы [41].

Согласно модели, предложенной Л. В. Таусоном [36] и развивавшейся В. И. Коваленко [23], в процессе эволюции расплав последовательно обогащается щелочами, летучими (фтором, хлором, водой) и рудными компонентами, концентрирующимися в апикальных частях гранитных тел. Это приводит к уменьшению вязкости, понижению температуры расплава и накоплению в нём рудных элементов. В зависимости от количества летучих в интрузии может быть два механизма кристаллизации расплава (рис. 1) [41].

В первом механизме мы наблюдаем, что при внедрении родоначальной магмы сначала кристаллизуется зона закалки. При этом в апикальной части формируется очаг низкотемпературного расплава. При таком порядке последующая кристаллизация магмы будет проходить в более глубоких участках камеры («зона начальной кристаллизации»), формируя некий кристаллический барьер. Этот барьер обеспечивает выделение летучих в глубинные части интрузии, и там образуется вторая область низкотемпературного расплава.

Во втором механизме кристаллизации гипабиссальных интрузий с низким уровнем содержания летучих видно зону закалки, и к ней примыкает приконтактная зона. Летучие, находящиеся в кровле интрузии, отжимаются вглубь тела и остаются в верхнем очаге низкотемпературного расплава. Дальнейшая кристаллизация происходит по тому же сценарию, что и было представлено выше. Таким

образом, второй вариант отличается от первого, во-первых, наличием приконтактной зоны и, во-вторых, глубиной залегания очагов низкотемпературных расплавов внутри интрузии.

Для того, чтобы более детально представить физический механизм поведения фаз в процессе плавления и кристаллизации богатого солевыми и летучими компонентами гранита, нужно прибегнуть к экспериментальным работам, моделирующим условия образования криолитсодержащих редкометалльных гранитов, богатых солевыми и летучими компонентами.

Впервые в работе академика Л. Н. Когарко была изучена область несмесимости между силикатным и фторидным расплавами в системе $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-NaF$. Фторидный расплав приближался по составу к криолиту (Na_3AlF_6) [25]. В этой работе было высказано предположение, что наличие жидкостной несмесимости говорит о возможности при накоплении фтора на последних стадиях дифференциации гранитных магм отделения фторидных расплавов и образования криолитовых тел ряда месторождений, например, Ивигтут (Южная Гренландия).

Силикатно-солевая жидкостная несмесимость в различных алюмосиликатных системах экспериментально получена для сечений $MF-SiO_2$, $MF-MF_2-SiO_2$, $MF_2-Al_2O_3-SiO_2$ [21, 31]; для сечений альбит – криолит, альбит – виллиомит [4, 5, 12, 25, 30]; для сечения кварц – виллиомит [9]; для сечений нефелин – виллиомит, нефелин – криолит [18, 26]; для системы $Si-Al-Na-O-F$ [1, 15, 18]; для сухих [47, 49] и водных [48] систем кварц – криолит, кварц – альбит – криолит и кварц – топаз – криолит. Были обнаружены области жидкостной несмесимости в изученных системах альбит – фторид лития, альбит – хлорид натрия, альбит – хлорид калия [18].

Экспериментальные исследования искусственных систем силикат – соль фторидного состава [26, 27] и гранит – фториды щелочей – H_2O [12, 23, 24] показали, что процесс кристаллизации гранитного расплава сопровождается

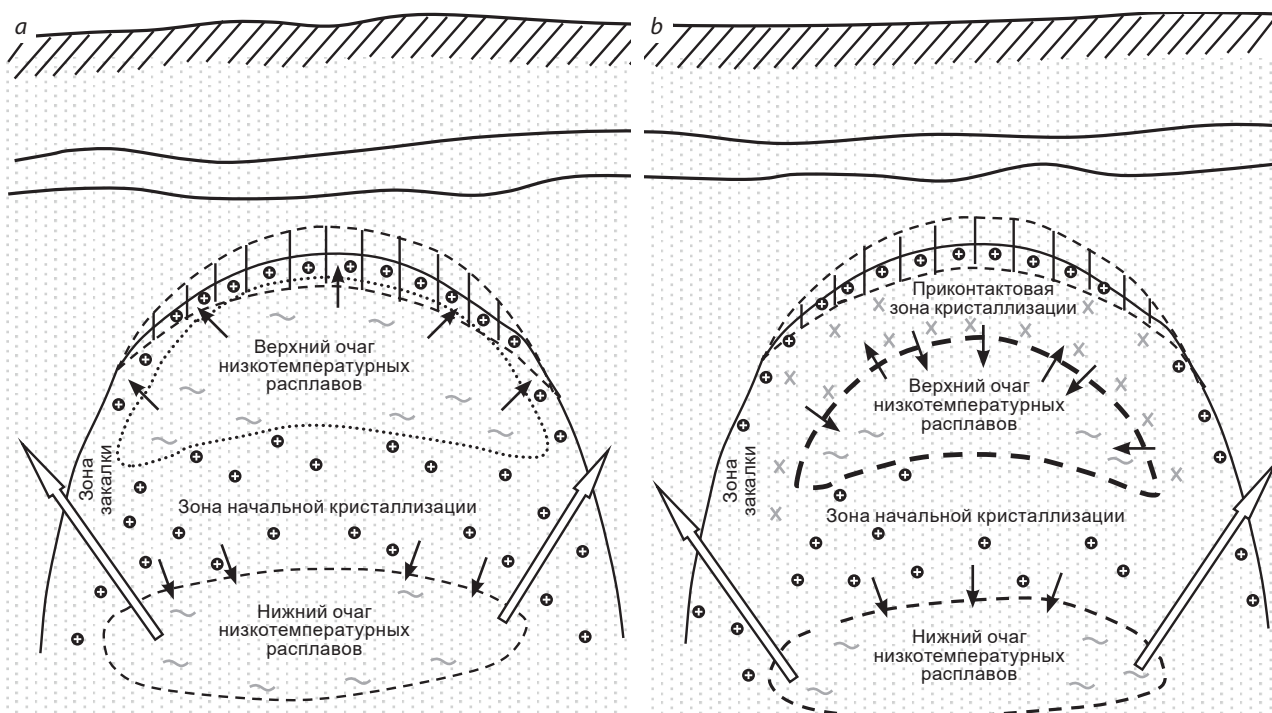


Рис. 1. Схематичная зарисовка кристаллизации гипабиссальных интрузий с высоким (а) и низким (б) уровнем содержания летучих по моделям [36, 41] с изменениями в ограничении модели

Fig. 1. Schematic sketch of crystallization of hypabyssal intrusions with (a) high and (b) low volatile content, according to the models [36, 41], with modified model constraints

проявлением жидкостной несмешиваемости между алюмосиликатным и солевым фторидным расплавами.

Фазовые равновесия во фторсодержащей модельной гранитной системе при температурах 700–800 °С и 1 кбар были изучены группой исследователей кафедры петрологии и вулканологии МГУ им. М. В. Ломоносова Е. Н. Граменицким, Т. И. Щекиной, Я. О. Алферьевой, В. Н. Девятовой [15]. В результате экспериментов им удалось оконтурить область равновесия высокофтористых минералов с алюмосиликатным и солевым щелочно-алюмофторидным расплавами [15, 44].

Экспериментально было доказано, что при высокой концентрации фтора в лейкократовых алюмосиликатных расплавах на ликвидусе происходит кристаллизация фторидных фаз – виллиомита (NaF), криолита (Na_3AlF_6) и топаза ($\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$). Положение границы полей равновесия этих минералов с

алюмосиликатным расплавом определяется кремнекислотностью, агпаитностью и соотношением щелочных компонентов в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--F--H}_2\text{O}$. Каждый из этих минералов имеет вполне определённое поле кристаллизации по соотношению главных породообразующих компонентов, причём поле топаза не соединяется с полем виллиомита (рис. 2).

На диаграмме (рис. 2) обозначены границы областей равновесия алюмосиликатного расплава с фторидными фазами (солевой расплав LF, криолит, топаз, виллиомит) в системах $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--F}$ и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--LiO}_2\text{--F}$. Поля расположены в порядке увеличения агпаитности ($(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$) (повышения щёлочности) в модельной гранитной системе.

По диаграмме видно, что добавление лития в систему приводит к изменениям фазовых отношений, а именно появлению широкой области несмешиваемости между алюмосиликатным

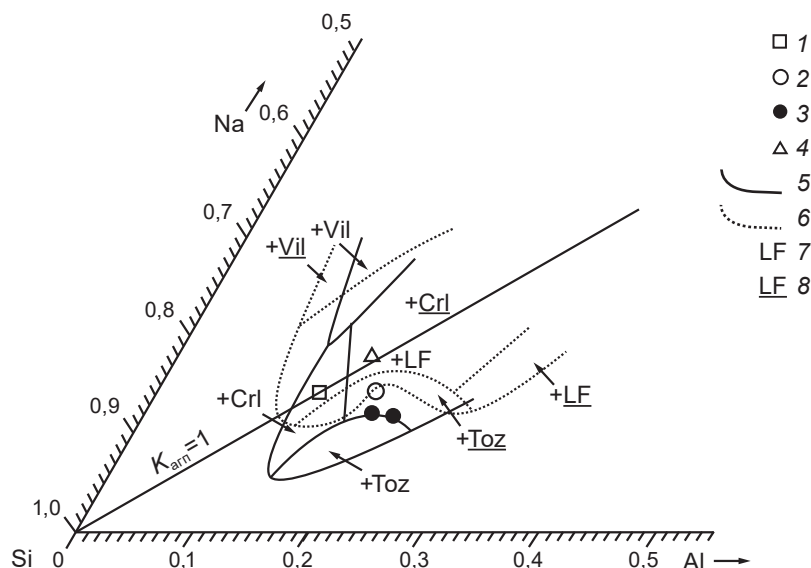


Рис. 2. Сопоставление областей равновесия алюмосиликатного расплава с фторидными фазами на диаграммах в литиевой и безлитиевой частях системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Li}_2\text{O--F}$ при $T=800^\circ\text{C}$, $P=1$ кбар [1, 15, 17, 43]:

Проекция призмы $\text{SiO}_2\text{--AlO}_{1.5}\text{--NaO}_{0.5}\text{--SiF}_4\text{--AlF}_3\text{--NaF}$ на основание Si-Al-Na составов алюмосиликатного расплава L (в ат. % элементов от суммы Si+Al+Na), равновесного с виллиомитом (Vil), криолитом (CrI), топазом (Toz), щёлочно-алюмофторидным солевым расплавом (LF); прямая линия на графике отвечает составам системы с $K_{\text{арн}}=1$. 1–4 – составы силикатных стёкол, равновесных с фторидными фазами, по литературным данным: 1 – равновесие L+CrI+водный флюид при 800°C и 1 кбар, 2 – L+Toz при 750°C и 800°C и 1 кбар, 3 – L+Toz при 750°C и 2 кбар, 4 – L+LF при 1100°C и 1 атм.; 5, 6 – границы полей устойчивости алюмосиликатного расплава, равновесного с фторидными фазами: 5 – в литиевой части системы, 6 – в безлитиевой; 7, 8 – поля стабильности алюмосиликатного расплава, равновесного с соответствующей фторидной фазой: 7 – в литиевой части системы, 8 – в безлитиевой (подчёркнуты символы фторидных фаз)

Fig. 2. Comparison between equilibrium domains of aluminosilicate melt (L) with fluoride phases on the diagrams for the lithium-bearing and lithium-free portions of the $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Li}_2\text{O--F}$ system at $T=800^\circ\text{C}$ and $P=1$ kbar [1, 15, 17, 43]:

Projection of the $\text{SiO}_2\text{--AlO}_{1.5}\text{--NaO}_{0.5}\text{--SiF}_4\text{--AlF}_3\text{--NaF}$ prism onto the Si-Al-Na base, showing compositions of aluminosilicate melt L (in at. % of elements relative to the sum Si+Al+Na) in equilibrium with villiaumite (Vil), cryolite (CrI), topaz (Toz), and alkali-alumino fluoride salt melt (LF); the direct line in the graph corresponds to compositions of the system with $K_{\text{арн}}=1$. 1–4 – compositions of silicate glasses in equilibrium with fluoride phases, based on literature data: 1 – equilibrium L+CrI+aqueous fluid at 800°C and 1 kbar; 2 – L+Toz at 750°C and 800°C and 1 kbar; 3 – L+Toz at 750°C and 2 kbar; 4 – L+LF at 1100°C and 1 atm. 5, 6 – boundaries of the stability fields for aluminosilicate melt in equilibrium with fluoride phases: 5 – in the lithium-bearing portion of the system, 6 – in the lithium-free portion; 7, 8 – stability fields of aluminosilicate melt in equilibrium with the corresponding fluoride phase: 7 – in the lithium-bearing portion of the system, 8 – in the lithium-free portion (symbols of the fluoride phases are underlined)

(L) и щёлочно-алюмофторидным солевым (LF) расплавами. При этом сужается поле равновесия расплава с криолитом. Изменения фазовых отношений при введении в систему калия и лития рассматриваются в монографии [15] и работах [1, 2].

Экспериментально была доказана способность фторидных солевых расплавов концентрировать редкие и редкоземельные элементы, в т. ч. Li, Nb, Hf, Sc, Y, Th и др., что позволяет связать высокофтористые магмы с редкометалльными месторождениями и рудной

минерализацией [13–15, 17, 27]. В большинстве этих работ авторами впервые были получены коэффициенты разделения редких элементов между алюмосиликатным расплавом и фторидными фазами, а именно Na-, K-Na- и K-криолитом в системе без лития и фторидным солевым расплавом в присутствии лития в системе; показаны различия коэффициентов разделения от состава системы. Подобные эксперименты проводились также группой зарубежных исследователей [52]. Ими были получены коэффициенты разделения РЗЭ в гранитной системе между силикатными и фторидными расплавами в гранитной системе в сухих условиях при 1100 и 1200 °С и в присутствии 10 мас. % H₂O.

Полученные экспериментально коэффициенты разделения (*KD*) РЗЭ минерал/расплав и флюид/расплав почти для всех породообразующих минералов меньше единицы, то есть редкоземельные элементы и иттрий предпочитают идти в расплав, а не в минералы или во флюид [44]. Наличие солевой составляющей во флюидах приводит к увеличению коэффициентов разделения. Считается, что при температурах выше 650 °С *KD* флюид/расплав всегда меньше единицы. При более низких температурах во флюиде возможно образование фторидных комплексов, что может изменить *KD*.

В то же время доказывается [14], что характер распределения редкоземельных элементов может измениться в связи с гетерогенностью флюида и возникновением концентрированных солевых растворов или расплавов, которые являются концентраторами ряда редких элементов и всех РЗЭ. Их коэффициенты разделения солевой/силикатный расплав существенно выше единицы. Таким образом, отделение фторидного расплава приводит к накоплению РЗЭ и Y в алюмосиликатном расплаве и действует в том же направлении, что и кристаллизационная дифференциация, которая признаётся главным механизмом накопления редкоземельных и редких элементов в гранитах.

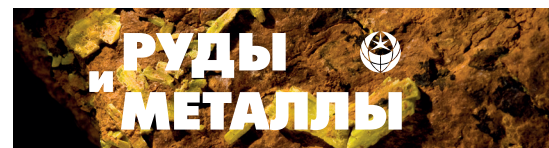
Процессы магматической дифференциации в период формирования крупных редкоме-

талльных гранитных интрузий сопровождаются увеличением содержаний редких и летучих элементов в гранитах от ранних к поздним фазам внедрения. При этом обычно происходит снижение концентраций всех лантаноидов, уменьшается отношение суммарных концентраций лёгких РЗЭ к тяжёлым [34]. Однако в наиболее дифференцированных редкометалльных Li-F, топазсодержащих гранитах, онгонитах, гранитных пегматитах и других обогащённых фтором породах и расплавных включениях в них обнаружено накопление РЗЭ в поздних дифференциатах редкометалльных гранитоидных расплавов. Этот вывод согласуется с ранее высказанным предположением, сделанным на основании экспериментальных работ [1, 15], о том, что на конечном этапе кристаллизационной дифференциации возникает жидкостная несмешиваемость между алюмосиликатным и солевым расплавами, способными концентрировать РЗЭ.

Интенсивное изучение гранитных массивов в России проводилось в 1970–2000-е годы, однако материалы по ним публиковались недостаточно полно, поскольку до недавнего времени, например, Катугинское месторождение являлось закрытым объектом. В последние годы стало появляться всё больше статей по редкометалльным месторождениям [10, 19, 32, 33, 40 и др.] в связи с актуальностью поисков и разработки месторождений стратегически важных рудных металлов, которыми богаты эти месторождения. Они всё активнее используются в высокотехнологичных отраслях промышленности.

Чаще всего криолитсодержащие граниты образуют небольшие интрузивные массивы штокообразной формы площадью от нескольких метров до 2 км. Большинство месторождений, содержащих криолит, имеют различный возраст от докембрия до мезозоя [43].

В связи с вышесказанным целью данной работы является рассмотрение взаимосвязи силикатно-солевой несмешиваемости в гранитном расплаве и образования криолита во фтор-редкометалльных месторождениях, а также сопоставление природных и экспериментальных данных по равновесию алюмосиликатный рас-



плав – флюидный солевой расплав во фтор-содержащей гранитной системе Si–Al–Na–K–Li–F–O–H с моделью формирования редко-металльных гранитов по работе М. И. Швадуса «Петрология материнских гранитоидов фтор-редкометалльных месторождений Западного Забайкалья» [41].

Экспериментальные исследования в модельной гранитной системе Si–Al–Na–K–Li–F–O–H

Методика работы. Эксперименты проводились в модельной гранитной системе, в которой алюмосиликатный расплав соответствовал гранитной эвтектике Qz–Ab–Ort при $T=690\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=1$ кбар при содержании 1 мас. % F [51] и 1,5 мас. % Li. В качестве солевой составляющей системы использовался состав соединения $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_3\text{AlF}_6$, близкий по стехиометрии к природному криолиту (Crl). 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. 2. В качестве исходной шихты использовались следующие реактивы: высушенный гель SiO_2 , LiF, K_2SiF_6 , NaF, AlF_3 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3 .

В серии экспериментов при 700 и 800 $^{\circ}\text{C}$, 1 кбар в силикатно-солевую смесь добавлялся весь ряд РЗЭ от La до Lu, а также Sc и Y по 0,5 мас. % каждого элемента в виде оксидов и дистиллированная вода в количестве от 2 до 50 мас. % (табл. 3).

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 2 до 50 мас. %) дистиллированной воды. Масса добавленной воды зависела от массы навески. Масса навески варьировала от 0,1 до 0,15 г. 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.

Эксперименты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом («газовая бомба») в Институте экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН при температурах 700–800 $^{\circ}\text{C}$ и давлении 1 кбар. Погрешность измерения температуры равна $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, погрешность давления ± 10 бар. Летучесть кислорода в экспериментах соответствовала буферу NNO [46]. Длительность эксперимента составляла от шести до семи суток. Критериями равновесия являлись воспроизводимость продуктов опытов при повторном проведении экспериментов разной продолжительности и постоянство состава фаз. Скорость закалки на «газовой бомбе» составляла 150–200 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. После окончания опыта реактор закаливался, ампула взвешивалась и вскрывалась.

Продукты экспериментов представляли собой молочно-белое или прозрачное стекло, внутрь которого погружены округлые мелкие (~20–200 мкм) глобулы белого цвета. Образцы помещали в шашки диаметром 25 мм и заливали смесью из эпоксидной смолы и отвердителя. Отполированные образцы исследовали на сканирующем электронном микроскопе, выявляли фазы, получившиеся в опыте, изучали их морфологические особенности и затем на электронно-зондовом микроанализаторе исследовали их состав.

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 энергодисперсионным спектрометром Oxford X-Max^N (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 0,7 нА. Стёкла экспериментальных образцов анализировались по площади не менее $7,5 \times 7,0$ 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 определения содержания РЗЭ, Y и Sc алюмосиликатные стёкла и солевые фазы дополнительно анализировались на электронно-

Табл. 2. Исходный состав силикатно-солевой смеси для всех серий опытов

Table 2. Initial composition of the silicate-salt mixture for all series of the experiments

Единицы измерения	Элементы							Сумма
	Si	Al	Na	K	Li	F	O	
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

Табл. 3. Условия проведения опытов и фазовый состав их продуктов

Table 3. Experimental conditions and phase composition of the products

T, °C	P, кбар	H ₂ O, мас. % в системе	Наличие РЗЭ	Фазы
800	1	2–13	РЗЭ, Sc, Y	L+LF+FP+Fl
700	1	3–50	РЗЭ, Sc, Y, кроме Sm	L+LF+Crl+FP+Fl

Примечание. L – алюмосиликатный расплав, LF – щёлочно-алюмофторидный солевой расплав, FP – закалочные фазы, Fl – водный флюид, Crl – криолит.

зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Jeol, Япония) в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Для предотвращения миграции щелочных элементов в стёклах анализы проводились в режиме расфокусированного пучка (до 10 мкм) при ускоряющем напряжении 15 кВ и силе тока 10 нА. Чтобы избежать занижения содержания РЗЭ, образцы были также проанализированы при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе 50 нА [22]. Для главных элементов время накопления импульсов на пике составляло 30 с, на фоне – 15 с. В этих условиях величина дисперсии при измерении Si, Al и O не превышала 0,8 отн. %, K – 1,5 отн. %, Na – 2 отн. %, F – 2 отн. %. Для малых элементов время измерения интенсивности пика и фона (пик/фон) подбиралось в зависимости от концентрации элемента, чтобы обеспечить предел его обнаружения не ниже 0,01 мас. %.

Изучение валового состава алюмосиликатного и солевого закалённых расплавов, содержащих Li, РЗЭ, Y и Sc, проводили на масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с двойной фокусиров-

кой Element-2 кафедры геохимии МГУ им. М. В. Ломоносова. Пределы обнаружения элементов составляли от 0,01 нг/г для тяжёлых и средних по массе элементов с возрастанием до 1 нг/г для лёгких элементов. Погрешность измерения составляла 1–3 отн. % [44, 45].

Определения содержаний Li и РЗЭ в экспериментальных образцах также были выполнены в аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых 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 [22].

Результаты работы. В экспериментах при 800 °C и 1 кбар и содержании воды 2–15 мас. % в изучаемой системе стабильно проявляется жидкостная несмесимость между алюмосиликатным и соевым расплавами. Продукты

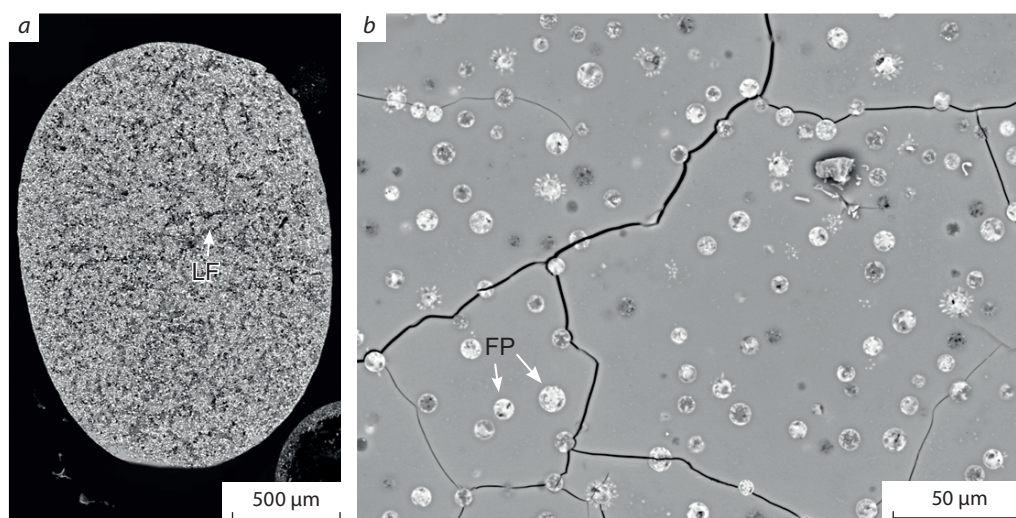


Рис. 3. Отдельный солевой глобуль (LF) размером больше 1000 мкм (а), мелкие закалочные фазы (FP) в алюмосиликатном стекле, почти не содержащем пузырей (b). Параметры эксперимента: $T=800^{\circ}\text{C}$, $P=1$ кбар, $\text{CH}_2\text{O}=2$ мас. %

Fig. 3. A single salt globule (LF) larger than 1000 μm in size (a); small quenching phases (FP) in aluminosilicate glass containing almost no bubbles (b). Experimental parameters: $T=800^{\circ}\text{C}$, $P=1$ kbar, $\text{CH}_2\text{O}=2$ wt. %

эксперимента представлены алюмосиликатным стеклом, в матрице которого находятся крупные округлые солевые глобулы или глобулы, находящиеся отдельно от силикатного стекла (рис. 3, а), состоящие из смеси закалочных солевых фаз: алюмофторидов натрия, калия, лития (криолита Na_3AlF_6 , криолитионита $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{LiF}_4)_3$, симмонсита $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$, фторида лития – грайссита LiF), а также фторидов РЗЭ (аналоги флюоцерита $(\text{Ce},\text{La})\text{F}_3$ и гагаринита NaYCaF_6 и другие).

В алюмосиликатном стекле находятся мелкие закалочные фазы (FP) меньше 10 мкм в диаметре, которые выпали из расплава во время закалки опыта, а в условиях эксперимента были растворены в расплаве (рис. 3, b). Согласно исследованиям [1, 15], крупные глобулы трактуются как выделения щёлочно-алюмофторидного солевого расплава, появившегося в системе в результате жидкостной силикатно-солевой несмешиваемости и закалившегося в виде агрегата мелких фторидных фаз. Мелкие глобулы имеют также подобный солевой состав (FP), но являются неравновесными фазами, выделившимися при закалке силикатного расплава. При анализе образца

мы определяли валовой состав стекла по большим площадям с захватом этих мелких глобул (L+FP). Подробная таблица составов алюмосиликатного и солевого расплавов представлена в статьях [32, 44].

Внутри глобул и по их границе с матрицей стекла наблюдаются мелкие выделения белого цвета, в которых концентрируются редкоземельные элементы. Они представляют собой мелкие кристаллы фторидов РЗЭ, содержащих в своём составе Na и K, точно проанализировать которые не представляется возможным из-за малого размера фаз. Содержания РЗЭ в солевой фазе определялись по максимально большой площади (4000–250 000 μm^2). В алюмосиликатном стекле наблюдается незначительно малое содержание редкоземельных элементов или их полное отсутствие. Содержания РЗЭ (ppm) в алюмосиликатной и солевой фазах представлены в табл. 4.

Иногда можно наблюдать каплю алюмосиликатного стекла (рис. 4), захваченного соевым глобулем, что свидетельствует о равновесности солевого и алюмосиликатного расплавов в условиях эксперимента. Также на рис. 4 видно, что вокруг этой капли происходит

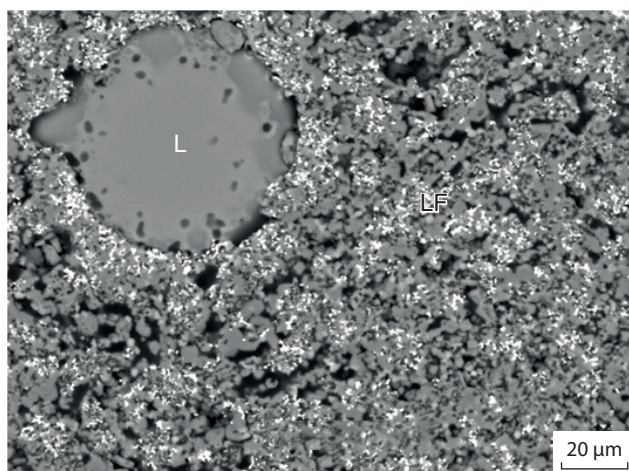


Рис. 4. Стекло (L), захваченное солевым глобулем (LF). Параметры эксперимента: $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ кбар}$, $\text{CH}_2\text{O}=2\text{ мас. \%}$

Fig. 4. Trapped glass (L) in a salt globule (LF). Experimental parameters: $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ kbar}$, $\text{CH}_2\text{O}=2\text{ wt. \%}$

сгущение фторидов редкоземельных элементов в виде мелких кристаллов белого цвета; они выделяются на границе двух сред L–LF. В пределах солевого глобуля фториды РЗЭ выделяются среди мелких кристаллов алюмофторидов серого цвета.

Увеличение содержания воды никак не сказывается на фазовых отношениях системы, но играет роль в размерах пор (увеличение содержания воды в системе прямо пропорционально размеру пор). В образце образовалось много пор до 0,4 мм, однако в области, где растут скелетные кристаллы, пор не наблюдается (рис. 5). Вокруг скелетных кристаллов стекло обеднено фтором и щелочами. Выделение этих кристаллов связано с закалкой опыта. Закалочные фазы равномерно распределены по алюмосиликатному стеклу.

В экспериментах при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1 кбар и концентрации воды от 3 до ~50 мас. % основу образцов составляет алюмосиликатное стекло (закалённый расплав), в которое погружены солевые глобули размером от 100 до 1000 мкм, представляющие собой закалённый солевой щёлочно-алюмофторидный расплав. Стекло представлено однородным веществом серого цвета с мелкими закалочными выделениями Li-Na-K-алюмофторидных фаз (наподобие

рис. 3, б). Анализ стекла на микрозонде проводили по большим площадям, включающим эти закалочные фазы, как было сделано ранее для предыдущих опытов при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1 кбар, чтобы уменьшить ошибку в определении щелочных элементов, в первую очередь высокоподвижного натрия. Такие фрагменты стекла с мелкими фторидными фазами, представляющие собой, с одной стороны, валовой состав алюмосиликатного расплава и, с другой стороны, крупные солевые глобули, отражающие безводный валовой состав солевого расплава, отбирали под бинокляром для анализа на РЗЭ методом ICP MS.

Солевые глобули помимо щелочей алюмофторидов богаты фторидами РЗЭ, Y и Sc, образующимися при закалке солевого расплава (табл. 4). Фториды редкоземельных элементов равномерно распределены в объёме солевых глобулей, однако довольно часто группируются в агрегаты кристаллов до первых десятков микрометров в их краевых частях. Поры размером менее 3 мкм в этих глобулях распределены равномерно между фазами.

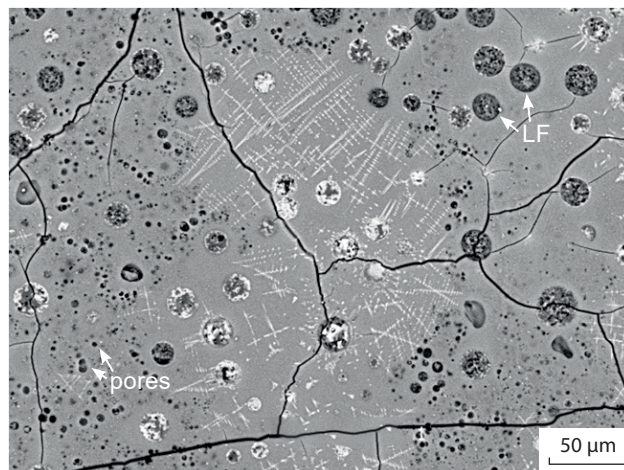


Рис. 5. Шарообразные выделения алюмофторидного расплава (LF) с редкими элементами, скелетные кристаллы алюмофторидов и поры (pores) в алюмосиликатном стекле. Изображение в обратно-рассеянных электронах

Fig. 5. Spherical segregations of aluminofluoride melt (LF) with rare elements, skeletal crystals of aluminofluorides, and pores in aluminosilicate glass. BSE image



Табл. 4. Содержания редкоземельных элементов, Sc и Y в алюмосиликатном и алюмофторидном солевом расплаве и коэффициенты разделения, полученные при разных содержаниях воды, ppm

Table 4. Contents of rare earth elements, Sc and Y in aluminosilicate and aluminofluoride salt melts and separation coefficients obtained at different water contents, ppm

Элементы	T; P																	
	700 °C; 1 кбар									800 °C; 1 кбар								
	CH ₂ O, мас. %																	
	10			30			50			2			5			10		
	L	LF	KD	L	LF	KD	L	LF	KD	L	LF	KD	L	LF	KD	L	LF	KD
La	734	5204	7	12	976	83	26	13 075	505	0,00	0,14	45,80	0,00	0,20	48,48	0,00	0,20	70,40
Ce	877	6414	7	14	1185	82	35	15 834	449	0,00	0,08	39,54	0,00	0,11	37,34	0,00	0,12	53,62
Pr	797	5588	7	13	1043	79	34	14 069	411	0,00	0,13	38,50	0,00	0,18	40,62	0,00	0,18	50,84
Nd	750	5111	7	13	999	78	34	13 481	394	0,00	0,13	37,92	0,00	0,18	38,93	0,00	0,18	48,29
Pm	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
Sm	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	0,00	0,15	34,65	0,01	0,21	35,95	0,00	0,21	42,19
Eu	899	6181	7	16	1165	72	47	15 599	330	0,00	0,15	33,88	0,01	0,20	33,95	0,01	0,21	41,21
Gd	883	5976	7	16	1140	72	45	15 383	340	0,00	0,14	34,77	0,01	0,19	34,91	0,00	0,19	42,49
Tb	923	6234	7	17	1186	70	55	15 825	287	0,00	0,15	31,23	0,01	0,21	31,42	0,01	0,21	36,39
Dy	914	6154	7	17	1179	68	61	15 796	258	0,01	0,15	28,75	0,01	0,21	28,76	0,01	0,21	32,38
Ho	980	6379	7	19	1210	65	67	16 129	241	0,00	0,14	28,21	0,01	0,19	27,52	0,01	0,19	31,56
Er	918	6152	7	19	1156	61	71	15 608	219	0,01	0,17	25,74	0,01	0,23	25,97	0,01	0,23	29,15
Tm	953	6147	6	20	1151	57	86	15 544	181	0,01	0,15	24,02	0,01	0,21	23,96	0,01	0,21	26,75
Yb	938	6032	6	21	1136	54	95	15 266	161	0,01	0,14	22,65	0,01	0,18	22,12	0,01	0,18	24,00
Lu	867	5418	6	20	1033	52	93	13 952	150	0,01	0,14	22,21	0,01	0,19	21,54	0,01	0,19	23,65
Y	836	5870	7	15	1114	74	51	14 893	292	0,01	0,18	32,12	0,01	0,24	31,73	0,01	0,25	40,60
Sc	652	3235	5	32	533	16	306	8028	26	0,01	0,14	14,33	0,01	0,19	14,37	0,01	0,19	14,77

Примечание. L – алюмосиликатная фаза, LF – щёлочно-алюмофторидная солевая фаза, $KD_i = C_i^{LF} / C_i^L$ – коэффициент разделения между солевой и алюмосиликатной фазами, н/д – нет данных. В опыты при 700 °C и 1 кбар Sm не вводился в систему. Pm практически не существует в природе, у него нет стабильных изотопов. Pm имеет короткий период полураспада, поэтому данные в таблице не представлены и обозначены н/д.

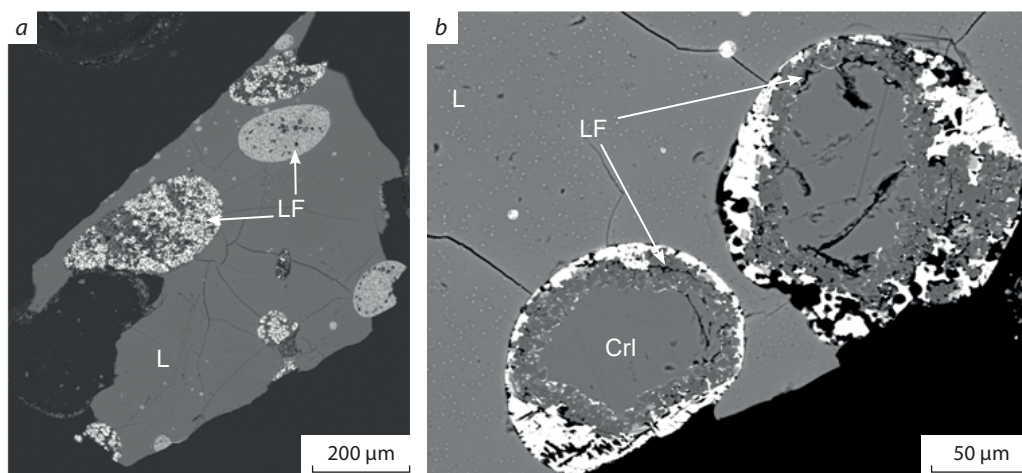


Рис. 6. Фазовые отношения в модельной гранитной системе при $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1$ кбар, $\text{CH}_2\text{O} = 10$ мас. %:

a – общий вид фрагментов образца; в матрице алюмосиликатного стекла (L) находятся крупные глобулы солевого состава (LF) первого и второго типов; *b* – солевые глобулы диаметром до 150 мкм; в центре образовались кристаллы алюмофторидной фазы (CrI), окружённые закалённым солевым расплавом (LF) с редкоземельными фторидами, расположенными в краевой части глобул на границе с алюмосиликатным расплавом

Fig. 6. Phase relationships in the model granite system at $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1$ kbar, $\text{CH}_2\text{O} = 10$ wt. %:

a – general view of the sample fragments: large globules of salt composition (LF) of types 1 and 2 are located in the aluminosilicate glass matrix; *b* – salt globules up to 150 μm in diameter; in their centers, crystals of the aluminofluoride phase (CrI) formed, surrounded by quenched salt melt (LF) with rare-earth fluorides located in the edge parts of the globules, at the boundary with the aluminosilicate melt

В опытах при 700 $^{\circ}\text{C}$ и 1 кбар мы выделяем три типа глобул по разнице в размерах фторидных фаз, а именно криолита и фторидов РЗЭ [33] (рис. 6, *a*), из которых особый интерес представляет третий тип (рис. 6, *b*). Монокристалл К-На-алюмофторида образуется по чёткой границе, отороченной мельчайшими кристаллами редкоземельных фторидов белого цвета. Его состав близок к составу криолито-подобной фазы, в которой содержание $\text{Na} \gg \text{K}$. Большие агрегаты кристаллов фторидов РЗЭ оттесняются к краю глобул к границе с алюмосиликатным расплавом (рис. 6, *b*).

В алюмосиликатных стёклах образцов почти нет пор, в отличие от солевых глобул. В крупных глобулах поры достигают 10 мкм, их количество доходит до 10 мас. %. В опыте, в который было добавлено 30 мас. % воды, проявлены закономерности в увеличении размеров глобул (600–700 мкм в длину) и изменении их морфологии.

Из данных табл. 4 можно наблюдать, что при увеличении содержания воды в расплаве коэффициенты разделения РЗЭ между щелочно-алюмофторидной и алюмосиликатной фазами увеличиваются как при 700 $^{\circ}\text{C}$, так и при 800 $^{\circ}\text{C}$. При 800 $^{\circ}\text{C}$ KD РЗЭ, Sc и Y существенно ниже, чем при 700 $^{\circ}\text{C}$. В опытах при 700 $^{\circ}\text{C}$ при 50 мас. % воды KD для La достигает 505. Независимо от условий эксперимента все РЗЭ, Sc и Y накапливаются в солевой фазе.

Исследование редкометалльных криолитсодержащих гранитов Катугинского месторождения

Для сопоставления экспериментальных результатов с природными редкометалльными гранитами были отобраны криолитсодержащие граниты Катугинского месторождения из коллекций Т. Н. Шуриги и В. В. Архангельской в музее Всероссийского научно-исследо-

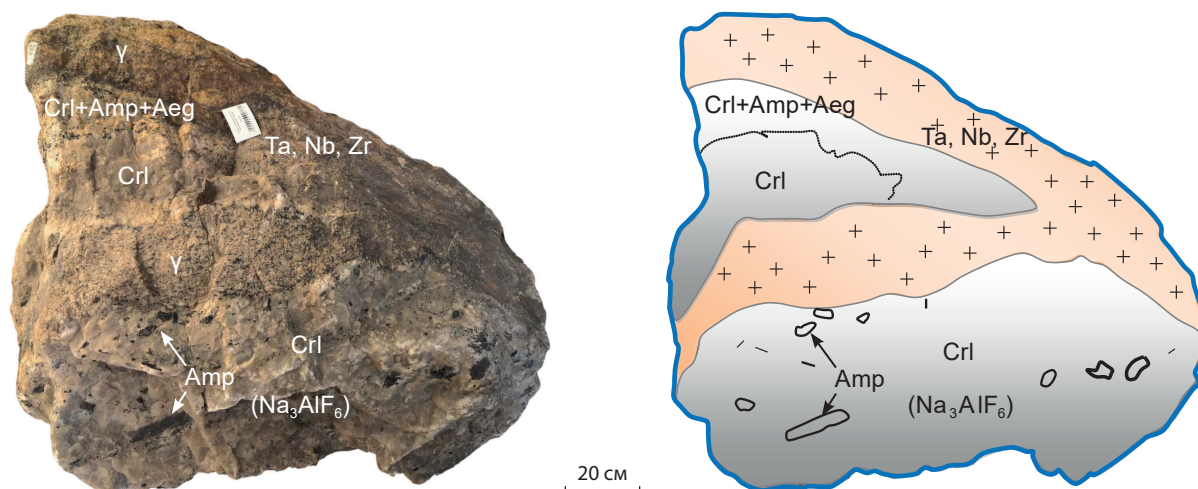


Рис. 7. Блоковый криолит, содержащий арфведсонит и эгирин, на контакте с жильным гранитным телом с тантал-ниобий-циркониевой минерализацией (Катугинское месторождение, Забайкальский край) – коллекционный образец № 591л с витрины музея ВИМС:

Crl – криолит, Amp – амфибол (арфведсонит), Aeg – эгирин, γ – гранит

Fig. 7. Cryolite block containing arfvedsonite and aegirine, at the contact with a veined granite body with tantalum-niobium-zirconium mineralization (Katugino ore deposit, Transbaikalia Territory). Collection sample № 591л from the display case of the museum of FSBI "VIMS":

Crl – cryolite, Amp – amphibole (arfvedsonite), Aeg – aegirine, γ – granite

вательского института минерального сырья им. Н. М. Федоровского (ВИМС). Для определения химического состава минералов на сканирующем электронном микроскопе изготавливались прозрачно-полированные шлифы в МГУ им. М. В. Ломоносова и в ГЕОХИ им. В. И. Вернадского РАН.

Катугинское месторождение – крупнейшее докембрийское месторождение в России по запасам тантала, ниобия, иттрия, редких земель, циркония и криолита, находящееся в Каларском районе на севере Забайкальского края. Почти все породы массива содержат акцессорные редкометалльные минералы, однако крупные проявления криолита и редкометалльной минерализации проявлены только в восточной части массива [39]. Детальное геологическое и геотектоническое строение представлено в работах [28, 35 и др.]. Более подробно данные о главных породообразующих минералах редкометалльных гранитов Катугинского месторождения, выделяемых группах гранитов, их возрасте изложены в статьях [19, 29, 32, 33].

Главными породообразующими минералами являются калиевый полевой шпат, альбит, кварц, эгирин, арфведсонит и биотит (арфведсонит преобладает над биотитом). В исследуемых образцах гранитов наблюдаются высокие содержания криолита, образующего прожилково-вкрапленные и гнездовые обособления. В качестве акцессорных минералов встречаются гагаринит, бастнезит, ильменит, колумбит, циркон и барит (с церием до 13 мас. %). Вторичные преобразования представлены оксидами и гидроксидами железа и слоистыми минералами, которые чаще всего образуются по калиевому полевому шпату. В музее ВИМС представлен образец блокового криолита, содержащий арфведсонит и эгирин, на контакте с жильным гранитным телом с Ta-Nb-Zr минерализацией размером ~60×70 см (рис. 7), несомненно представляющий большой интерес с точки зрения генезиса данного месторождения.

Помимо криолита (Na_3AlF_6) в гранитах встречаются различные фториды и фторкарбонаты, в т. ч. редких элементов: томсенолит,

бастнезит, прозопит, ральстонит, иттрофлюорит, в котором до 15 мас. % Са замещено Y. Химические формулы минералов представлены в табл. 1. По петрографическому и минералогическому описанию исследуемые образцы Катугинского месторождения можно отнести к арфведсонитовым, эгирин-арфведсонитовым и эгириновым редкометалльным гранитам [19].

Обсуждение

В работе [39] на примере Катугинского месторождения (Забайкальский край) показано, что важную роль в формировании редкометалльных гранитов играли процессы разделения родоначального для них обогащённого фтором гомогенного расплава на алюмосиликатный и щёлочно-фторидный солевой расплавы.

Сравнивая породы криолитсодержащих редкометалльных гранитов Катугинского месторождения с экспериментами во фтор-литийсодержащей модельной гранитной системе, можно предположить, что причиной формирования крупных линзовидных образований на контакте с гранитным телом является алюмосиликатно-солевая несмешимость. Небольшие округлые солевые образования могли отделяться от гранитного расплава в интервале температур от 700–800 °С и формировать линзы и жилы [32]. По данным [39], минимальная температура, при которой протекала ликвация в первичном расплаве, составляла 760 ± 25 °С, что совпадает с температурой гомогенизации расплавных включений в кристаллах циркона из редкометалльных гранитов Катугинского месторождения, составляющей 760 ± 10 °С, а также сопоставимо с оценкой температуры кристаллизации циркона по Титермометру (785 ± 76 °С). Это доказывает практически одновременное разделение двух расплавов и массовую кристаллизацию циркона из расплава. По нашим экспериментальным данным, криолит кристаллизуется из алюмосиликатного и солевого расплава в интервале 700–800 °С и 1 кбар. Мы видим отчётливые кристаллы криолита от 60 до 100 мкм при 700 °С, 1 кбар, 10 мас. % воды [33]. Таким

образом, криолит в редкометалльных гранитах Катугинского месторождения мог образоваться на поздней магматической стадии формирования крупного гранитного массива в результате отделения от магмы силикатно-солевых расплавов, богатых фтором, литием и РЗЭ, при температуре 700–800 °С. Формирование редкометалльного Катугинского месторождения в парагенезисе с криолитом следует относить к магматической стадии. Присутствие томсенолита, ральстонита и прозопита, а также оксидов и гидроксидов железа может говорить о дальнейших метасоматических и вторичных преобразованиях редкометалльных гранитов.

Важно, что в глубинных частях интрузии в условиях пересыщения низкотемпературного расплава летучими возникают несмешивающиеся с расплавом флюиды, обуславливающие в дальнейшем формирование рудоносных гидротерм, что и показывается в наших экспериментах, и такое происходит при довольно высоких температурах 700–800 °С [15, 32, 33, 44, 45].

Теперь, если вернуться к предложенной модели М. И. Швадуса и сопоставить экспериментальные данные в модельной фтор-содержащей гранитной системе с природными криолитсодержащими гранитами Катугинского месторождения, а именно с блоковым криолитом, содержащим арфведсонит и эгирин, на контакте с гранитным телом с тантал-ниобий-циркониевой минерализацией, можно выделить ряд ограничений:

1. По условиям модели М. И. Швадуса исходной магмой должна быть аляскитовая (без цветных минералов), насыщенная по воде и по фтору (0,4–0,5 %), что для экспериментальной части работы является положительной стороной.

2. Кристаллизация протекает в условиях сосуществования силикатного и более лёгкого щёлочно-алюмофторидного расплава и флюида.

3. В ходе кристаллизации фтор переходит во флюидную фазу и перемещается с пузырьками флюида в верхние горизонты магматического тела.

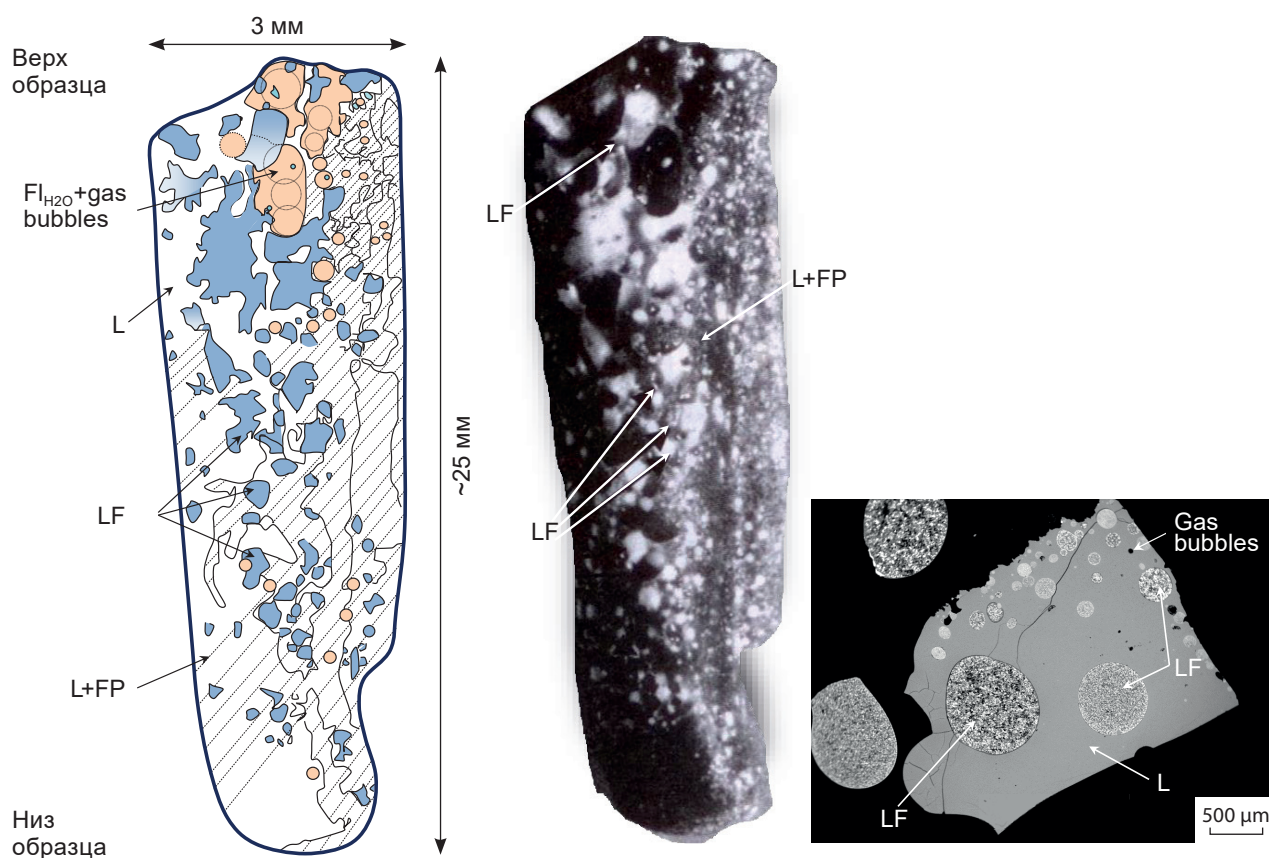


Рис. 8. Комплексное изображение экспериментального образца (из [15]):

L – алюмосиликатное стекло; LF – щёлочно-алюмофторидная криолитоподобная солевая фаза; FP – закалочные фазы; $Fl_{H_2O}+gas$ bubbles – водный флюид и пузырьки газа; видна дифференциация глобулей по вертикали (чем выше, тем больше размер солевых глобулей) и всплывание более крупных из них вместе с пузырьками пара

Fig. 8. Complex image of the experimental sample, showing vertical differentiation of the globules (the higher the salt globules, the larger their size) and floating of larger globules together with steam bubbles (from [15]):

L – aluminosilicate glass; LF – alkali-alumino-fluoride cryolite-like salt phase; FP – quenching phase; $Fl_{H_2O}+gas$ bubbles – aqueous fluid and gas bubbles

4. Образовавшийся таким способом флюид и, вероятно, щёлочно-алюмофторидный расплав могут скапливаться в апикальных частях интрузий. Эта гипотеза нашла своё отражение при изучении рудоносных массивов Восточного Забайкалья, Монголии, а также в результатах экспериментальных исследований систем гранит – вода – фториды [3] и системы ортоклаз – альбит – кварц – вода [41, 50].

Непосредственно проявление ограничения 3 характерно для экспериментов, прове-

дённых Е. Н. Граменицким, Т. И. Щекиной и В. Н. Девятовой. В монографии [15] представлен образец после проведённого эксперимента, в котором наглядно видно всплывание более крупных глобул вместе с пузырьками пара, что доказывает их жидкое состояние на момент эксперимента, а также объясняет механизм формирования крупных солевых тел в гранитных массивах (рис. 8).

Согласно проведённым экспериментам [32, 33, 45] в Li-F-содержащей гранитной системе

именно F и Li играют важную роль в образовании флюидного расплава и концентрировании ряда редких элементов в соответствующих гранитных расплавах. Таким образом, по описанию криолитсодержащих гранитов Катугинского месторождения и по модели М. И. Швадуса мы имеем дело, возможно, с единым механизмом формирования, который характеризуется глубокой степенью фракционирования исходных магм и заключается в образовании на поздних стадиях дифференциации высокофлюидного расплава, обогащённого F, Li и редкими элементами, из которого формируются редкометалльные, в частности, криолитсодержащие месторождения.

Заключение

Модель, представленная в работе М. И. Швадуса, является рабочей для объяснения фор-

мирования фтор-редкометалльных гранитов, в которой показана роль несмесимости (флюид-расплав) и дальнейшее концентрирование рудных элементов в расплаве, что показывают и наши эксперименты, а также данные по природным объектам.

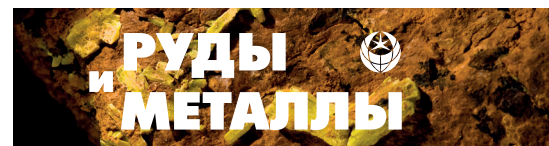
Экспериментально доказана роль несмесимости и дальнейшее концентрирование редкоземельных элементов во фтор-литийсодержащей гранитной системе. Модель, представленная в работе М. И. Швадуса, может быть использована для объяснения формирования криолитсодержащих редкометалльных гранитов с учётом ряда ограничений.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского.

Автор статьи благодарит рецензентов за замечания и внесённые исправления.

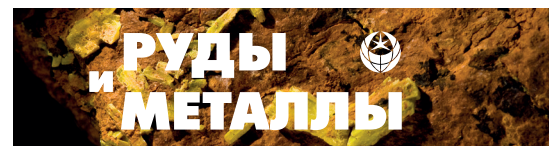
Список литературы

1. Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И. Экспериментальное изучение фазовых соотношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе // Геохимия. – 2011. – № 7. – С. 713–728.
2. Алферьева Я. О. Явление силикатно-солевой жидкостной несмесимости в модельной гранитной и нефелин-сиенитовой системе Si–Al–Na–K–Li–H–F–O : автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – М., 2012. – 23 с.
3. Анфилов В. Н., Абрамов В. А., Коваленко В. И., Огородникова В. Я. Фазовые отношения в агпаитовой области системы $\text{Na}_2\text{O}–\text{K}_2\text{O}–\text{Al}_2\text{O}_3–\text{SiO}_2–\text{H}_2\text{O}$ при давлении 1000 кг/см² // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 204, № 4. – С. 1174–1178.
4. Анфилов В. Н., Бобылев И. Б., Анфилова Г. И., Зюзева Н. А. Строение и свойства силикатно-галогенидных расплавов. – М. : Наука, 1990. – 110 с.
5. Анфилов В. Н., Глюк Д. С., Труфанова Л. Г. Фазовые отношения в системе гранит – HF–H₂O при давлении 1000 атм. // Ежегодник по работам 1970 г. – Иркутск : Ин-т геохимии Сиб. отд. АН СССР, 1971. – С. 349–351.
6. Архангельская В. В. Минералы редких земель в приразломных редкометалльных метасоматитах // Минералогия рудных месторождений. – М. : Наука, 1983. – С. 25–29.
7. Бескин С. М. Геология и индикаторная геохимия тантал-ниобиевых месторождений России (редкометалльные граниты). – М. : Научный мир, 2014. – 112 с.
8. Беус А. А., Северов В. А., Ситнин А. А., Субботин К. Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – 196 с.
9. Брагина Г. И., Анфилов В. Н. Фазовые отношения в стеклообразующих системах $\text{Na}_2\text{O}–\text{SiO}_2–\text{NaF}$, $\text{Na}_2\text{O}–\text{SiO}_2–\text{NaCl}$ // Физика и химия стекла. – 1977. – Т. 3, № 5. – С. 476–479.
10. Владыкин Н. В., Алымова Н. В., Перфильев В. В. Геохимические особенности редкометалльных гранитов Зашихинского массива, Восточный Саян // Петрология. – 2016. – Т. 24, № 5. – С. 554–568. – doi: 10.7868/S086959031605006X.
11. Гинзбург А. И. Проблемы редкометалльных гранитов // Редкометалльные граниты и проблемы магматической дифференциации. – М. : Недра, 1972. – С. 7–27.
12. Глюк Д. С., Труфанова Л. Г. Плавление в системе гранит – H₂O с добавками HF, HCl, фторидов, хлоридов и гидроокислов лития, натрия и калия при давлении 1000 кг/см² // Геохимия. – 1977. – Т. 7. – С. 1003–1011.



13. Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И. К геохимии тантала, ниобия, циркония и гафния в гранитах и щелочных породах фтористого профиля по экспериментальным данным // Геохимия. – 2001. – № 6. – С. 621–635.
14. Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И. Поведение редкоземельных элементов и иттрия на заключительных этапах дифференциации фторсодержащих магм // Геохимия. – 2004. – № 11. – С. 1–15.
15. Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И., Девятова В. Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). – М. : ГЕОС, 2005. – 188 с.
16. Гречищев О. К., Жмодик С. М., Щербов Б. Л. Редкометалльное месторождение Улуг-Танзек (Тува, Россия) / науч. ред. А. С. Борисенко. – Новосибирск : Академическое изд-во «Гео», 2010. – 195 с.
17. Девятова В. Н., Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах при 800 °С и 1 кбар // Петрология. – 2007. – Т. 15, № 1. – С. 21–36.
18. Делицын Л. М., Мелентьев Б. Н. Сосуществование жидких фаз при высоких температурах. Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{KCl}$ // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 202, № 5. – С. 1114–1116.
19. 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. Происхождение палеопротерозойских редкометалльных гранитов Катугинского массива // Петрология. – 2018. – Т. 26, № 1. – С. 52–71. – doi: 10.7868/S086959031801003X. – EDN: YMJWFD.
20. Дубов Р. И. К теории температурных полей локальных источников тепла в земной коре // Ежегодник по работам 1969 г. – Иркутск : Ин-т геохимии Сиб. отд. АН СССР, 1970. – С. 278–283.
21. Ершова З. Я., Ольшанский Я. И. Равновесие двух жидких фаз во фтор-силикатных системах, содержащих щелочные металлы // Геохимия. – 1958. – № 2. – С. 147–148.
22. Зиновьева Н. Г., Щекина Т. И., Русак А. А., Хвостиков А. А., Котельников А. Р., Бычков А. Ю., Алферьева Я. О. Опыт применения нескольких типов анализа вещества при изучении силикатных и фторидных фаз в системе $\text{Si}-\text{Al}-\text{Na}-\text{K}-\text{Li}-\text{F}-\text{O}-\text{H}$, содержащей редкоземельные элементы // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2022). – М. : ГЕОХИ РАН, 2022. – С. 400–405.
23. Коваленко В. И. Петрология и геохимия редкометалльных гранитоидов. – Новосибирск : Наука, 1977. – 206 с.
24. Коваленко Н. И. Экспериментальное исследование образования редкометалльных литий-фтористых гранитов. – М. : Наука, 1979. – 152 с.
25. Когарко Л. Н. Область расслоения в расплавах системы $\text{Si}, \text{Al}, \text{Na}, \text{O}, \text{F}$ // Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 176, № 4. – С. 918–920.
26. Когарко Л. Н., Кригман Л. Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. – М. : Наука, 1981. – 126 с.
27. Котельников А. Р., Сук Н. И., Котельникова З. А., Янев Й., Енчева С., Ананьев В. А. Жидкостная несмешимость во флюидно-магматических системах (экспериментальное исследование) // Петрология. – 2019. – Т. 27, № 2. – С. 206–224. – doi: 10.31857/S0869-5903272206-224. – EDN: ZCDVQT.
28. Котов А. Б., Владыкин Н. В., Ларин А. М., Гладкочуб Д. П., Сальникова Е. Б., Скляров Е. В., Толмачева Е. В., Донская Т. В., Великославинский С. Д., Яковлева С. З. Новые данные о возрасте оруденения уникального Катугинского редкометалльного месторождения (Алданский щит) // ДАН. – 2015. – Т. 463, № 2. – С. 187–191. – doi: 10.7868/S0869565215200189.
29. Ларин А. М., Котов А. Б., Сальникова Е. Б., Коваленко В. И., Ковач В. П., Яковлева С. З., Бережная Н. Г., Иванов В. Э. О возрасте Катугинского $\text{Ta}-\text{Nb}$ месторождения (Алдано-Становой щит): к проблеме выделения новой глобальной редкометалльной металлогенической эпохи // ДАН. – 2002. – Т. 383, № 6. – С. 807–811. – EDN: XLYSUS.
30. Мелентьев Б. Н., Делицын Л. М., Мелентьев Г. Б. Сосуществование двух жидких фаз при высоких температурах. Система фтористый литий – альбитовое стекло // Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 175, № 1. – С. 199–201.
31. Ольшанский Я. И. Равновесие двух жидких фаз в простейших фтор-силикатных системах // Доклады АН СССР. – 1957. – Т. 114, № 6. – С. 1246–1249.

32. Русак А. А., Щекина Т. И., Зиновьева Н. Г. Образование криолита в гранитах Катугинского месторождения с позиции результатов экспериментов во фтор-литийсодержащей гранитной системе // Петрология. – 2025. – Т. 33, № 5. – С. 40–57. – doi: 10.7868/S3034585525050037.
33. Русак А. А., Щекина Т. И., Зиновьева Н. Г., Бычков А. Ю., Луканин О. А. Криолит как реперный минерал редкометальной минерализации (экспериментальное исследование) // Геохимия. – 2024. – Т. 69, № 7. – С. 579–595. – doi: 10.31857/S0016752524070013.
34. Перетяжко И. С., Савина Е. А. Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах // Петрология. – 2010. – Т. 18, № 5. – С. 536–566.
35. Скларов Е. В., Гладкочуб Д. П., Котов А. Б., Старикова А. Е., Шарыгин В. В., Великославинский С. Д., Ларин А. М., Мазукабзов А. М., Толмачева Е. В., Хромова Е. А. Генезис Катугинского редкометального месторождения: магматизм против метасоматоза // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т. 35, № 3. – С. 9–22. – EDN: VZCEON.
36. Таусон Л. В. О механизме кристаллизации гипабиссальных интрузий // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 204, № 2. – С. 447–451.
37. Таусон Л. В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. – М. : Наука, 1977. – 280 с.
38. Толмачева Е. В., Великославинский С. Д. Несмесимость фторидно-натриевого и алюмосиликатного расплавов в щелочных гранитах Катугинского массива (Алданский щит): петрологические и металлогенические следствия // Труды к 90-летию ИГЕМ РАН. Научно-электронное издание. – М. : ИГЕМ РАН, 2020. – С. 226–230.
39. Толмачева Е. В., Великославинский С. Д., Котов А. Б., Ларин А. М., Скларов Е. В., Гладкочуб Д. П., Донская Т. В., Сквитина Т. М., Ковач В. П., Галанкина О. Л. Роль ликвации в формировании редкометальных гранитов Катугинского массива, Алданский щит // Петрология. – 2024. – Т. 32, № 5. – С. 625–644. – doi: 10.31857/S0869590324050044.
40. Шаповалов М. А., Алымова Н. В. Геохимические особенности и рудоносность редкометальных гранитов Зашихинского массива, Восточный Саян // Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике. Материалы VI Всероссийской ... памяти академика Н. Л. Добрецова. – Улан-Удэ : БНЦ СО РАН, 2021. – С. 135–137. – doi: 10.31554/978-5-7925-0604-6-2021-135-137.
41. Швадус М. И. Петрология материнских гранитоидов фтор-редкометальных месторождений Западного Забайкалья. – Новосибирск : Наука, 1980. – 72 с.
42. Штрюбель Г., Циммер З. Х. Минералогический словарь. – М. : Недра, 1987. – 494 с.
43. Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Алферьева Я. О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения // Петрология. – 2013. – Т. 21, № 5. – С. 499–516. – doi: 10.7868/S0869590313040079.
44. Щекина Т. И., Русак А. А., Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Котельников А. Р., Зиновьева Н. Г., Бычков А. Ю., Бычкова Я. В., Хвостиков В. А. Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды // Геохимия. – 2020. – Т. 65, № 4. – С. 343–361. – doi: 10.31857/S001675252004010X.
45. Щекина Т. И., Русак А. А., Алферьева Я. О., Граменицкий Е. Н., Хвостиков В. А., Котельников А. Р., Бычков А. Ю., Зиновьева Н. Г. Поведение лития в ликвидусной части высокофтористой гранитной системы при давлении от 10 до 50 МПа // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. – 2021. – № 3. – С. 76–88. – doi: 10.33623/0579-9406-2021-3-76-88.
46. Berndt J., Koepke J., Holtz F. An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 MPa // Journal of Petrology. – 2005. – V. 46. – P. 135–167. – doi: 10.1093/petrology/egh066.
47. Dolejš D., Baker D. R. Liquidus equilibria in the system $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-F_2O_{-1}-H_2O$ to 100 MPa: I. Silicate-fluoride liquid immiscibility in anhydrous systems // Journal of Petrology. – 2007. – V. 48. – P. 785–806. – doi: 10.1093/petrology/egm001.
48. Dolejš D., Baker D. R. Liquidus equilibria in the system $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-F_2O_{-1}-H_2O$ to 100 MPa: II. Differentiation paths of fluorosilicic magmas in hydrous systems // Journal of Petro-



logy. – 2007. – V. 48. – P. 807–828. – doi: 10.1093/petrology/egm002.

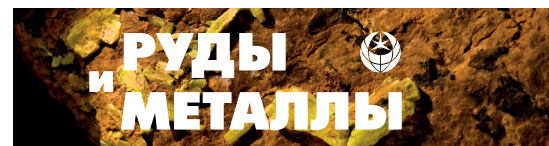
49. Holtz F., Johannes W., Tamic N., Behrens H. Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: a reevaluation and implications // *Lithos*. – 2001. – V. 56, No 1. – P. 1–14. – doi: 10.1016/S0024-4937(00)00056-6.
50. Luth W. G., Jahns R. H., Tuttle O. F. The granite system at pressure of 4 to 10 kilobars // *Journal of Geophysical Research*. – 1964. – V. 69, No 4. – P. 759–773.

51. Manning D. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz–Ab–Or with excess water at 1 kb // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1981. – V. 76. – P. 206–215.
52. Veksler I. V., Dorfman A. M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D. B. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – V. 69, No 11. – P. 2847–2860. – doi: 10.1016/j.gca.2004.08.007.

References

1. Alfer'eva Ya. O., Gramenitskii E. N., Shchekina T. I. Eksperimental'noe izuchenie fazovykh otnoshenii v litiisoderzhashchei bogatoi ftorom gaplogranitnoi i nefelinsienitovoi sisteme [Experimental study of phase relations in a lithium-bearing fluorine-rich haplogranite and nepheline-syenite system], *Geokhimiya [Geochemistry International]*, 2011, No 7, pp. 713–728. (In Russ.)
2. Alfer'eva Ya. O. Yavlenie silikatno-solevoi zhidkostnoi nesmesimosti v model'noi granitnoi i nefelin-sienitovoi sisteme Si–Al–Na–K–Li–H–F–O [Phenomenon of silicate-salt liquid immiscibility in a model granite and nepheline-syenite system Si–Al–Na–K–Li–H–F–O], abstract of PhD dissertation, Moscow, 2012, 23 p.
3. Anfilogov V. N., Abramov V. A., Kovalenko V. I., Ogorodnikova V. Ya. Fazovye otnosheniya v agpaitovoi oblasti sistemy Na_2O – K_2O – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O pri davlenii 1000 kg/cm² [Phase relationships in the agpaitic region of the Na_2O – K_2O – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O system at a pressure of 1000 kg/cm²], *Doklady AN SSSR [Proceedings of the USSR Academy of Sciences]*, 1972, Vol. 204, No 4, pp. 1174–1178. (In Russ.)
4. Anfilogov V. N., Bobylev I. B., Anfilogova G. I., Zyuzeva N. A. Stroenie i svoystva silikatno-galogenidnykh rasplavov [Structure and properties of silicate-halide melts], Moscow, Nauka Publ., 1990, 110 p.
5. Anfilogov V. N., Glyuk D. S., Trufanova L. G. Fazovye otnosheniya v sisteme granit – HF– H_2O pri davlenii 1000 atm. [Phase relationships in the granite – HF– H_2O system at a pressure of 1000 atmospheres], *Ezhegodnik po rabotam 1970 goda* [Yearbook of works in 1970], Irkutsk, Institute of Geochemistry of SBAS USSR, 1971, pp. 349–351.
6. Arkhangel'skaya V. V. Mineraly redkikh zemel' v prirazlomnykh redkometal'nykh metasomatitakh [Rare-earth minerals in fault-line rare-metal metasomatites]. In: *Mineralogiya rudnykh mestorozhdenii* [Mineralogy of ore deposits], Moscow, Nauka Publ., 1983, pp. 25–29.
7. Beskin S. M. Geologiya i indikatornaya geokhimiya tantal-niobievyykh mestorozhdenii Rossii (redkometal'nye granity) [Geology and indicator geochemistry of tantalum-niobium deposits of Russia (rare-metal granites)], Moscow, Nauchnyi Mir Publ., 2014, 112 p.
8. Beus A. A., Severov V. A., Sitnin A. A., Subbotin K. D. Al'bitizirovannye i greizenizirovannye granity (apogranity) [Albitized and greisenized granites (apogranites)], Moscow, USSR Academy of Sciences Publ., 1962, 196 p.
9. Bragina G. I., Anfilogov V. N. Fazovye otnosheniya v stekloobrazuyushchikh sistemakh Na_2O – SiO_2 –NaF, Na_2O – SiO_2 –NaCl [Phase relationships in Na_2O – SiO_2 –NaF, Na_2O – SiO_2 –NaCl glass-forming systems], *Fizika i khimiya stekla [Glass Physics and Chemistry]*, 1977, Vol. 3, No 5, pp. 476–479. (In Russ.)
10. Vladyskin N. V., Alymova N. V., Perfil'ev V. V. Geokhimicheskie osobennosti redkometal'nykh granitov Zashikhinskogo massiva, Vostochnyi Sayan [Geochemical features of rare-metal granites of the Zashikha massif, Eastern Sayan], *Petrologiya [Petrology]*, 2016, Vol. 24, No 5, pp. 554–568. (In Russ.) DOI: 10.7868/S086959031605006X.

11. Ginzburg A. I. Problemy redkometal'nykh granitov [Problems of rare-metal granites]. In: Redkometal'nye granity i problemy magmaticheskoi differentsiatsii [Rare-metal granites and problems of magmatic differentiation], Moscow, Nedra Publ., 1972, pp. 7–27.
12. Glyuk D. S., Trufanova L. G. Plavlenie v sisteme granit – H_2O s dobavkami HF, HCl, ftoridov, khloridov i gidrookislov litiya, natriya i kaliya pri davlenii 1000 kg/sm² [Melting in the granite – H_2O system with additions of HF, HCl, fluorides, chlorides, and hydroxides of lithium, sodium, and potassium at a pressure of 1000 kg/cm²], *Geokhimiya* [Geochemistry International], 1977, Vol. 7, pp. 1003–1011. (In Russ.)
13. Gramenitskii E. N., Shchekina T. I. K geokhimii tantala, niobiya, tsirkoniya i gafniya v granitakh i shchelochnykh porodakh ftoristogo profilya po ehksperimental'nyim dannym [On the geochemistry of tantalum, niobium, zirconium, and hafnium in granites and alkaline rocks with a fluorine profile based on experimental data], *Geokhimiya* [Geochemistry International], 2001, No 6, pp. 621–635. (In Russ.)
14. Gramenitskii E. N., Shchekina T. I. Povedenie redkozemel'nykh ehlementov i ittriya na zaklyuchitel'nykh ehchapakh differentsiatsii ftorsoderzhashchikh magm [Behavior of rare earth elements and yttrium at the final stages of fluorine-bearing magma differentiation], *Geokhimiya* [Geochemistry International], 2004, No 11, pp. 1–15. (In Russ.)
15. Gramenitskii E. N., Shchekina T. I., Devyatova V. N. Fazovye otnosheniya vo ftorsoderzhashchikh granitnoi i nefelin-sienitovoi sistemakh i raspredelenie ehlementov mezhdru fazami (ehksperimental'noe issledovanie) [Phase relationships in fluorine-bearing granite and nepheline-syenite systems and element distribution between phases (experimental study)], Moscow, GEOS Publ., 2005, 188 p.
16. Grechishchev O. K., Zhmodik S. M., Shcherbov B. L. Redkometall'noe mestorozhdenie Ulug-Tanzeke (Tuva, Rossiya) [Ulug-Tanzeke rare metal deposit (Tuva, Russia)], Novosibirsk, Geo Academic Publ., 2010, 195 p.
17. Devyatova V. N., Gramenitskii E. N., Shchekina T. I. Fazovye otnosheniya vo ftorsoderzhashchikh granitnoi i nefelin-sienitovoi sistemakh pri 800 °C i 1 kbar [Phase relationships in fluorine-bearing granite and nepheline-syenite systems at 800 °C and 1 kbar], *Petrologiya* [Petrology], 2007, V. 15, No 1, pp. 21–36. (In Russ.)
18. Delitsyn L. M., Melent'ev B. N. Sosushchestvovanie zhidkikh faz pri vysokikh temperaturakh. Sistema Na_2O-SiO_2-KCl [Coexistence of liquid phases at high temperatures. The Na_2O-SiO_2-KCl system], *Doklady AN SSSR* [Proceedings of the USSR Academy of Sciences], 1972, Vol. 202, No 5, pp. 1114–1116. (In Russ.)
19. Donskaya T. V., Gladkochub D. P., Sklyarov E. V., Kotov A. B., Larin A. M., Starikova A. E., Mazukabzov A. M., Tolmacheva E. V., Velikoslavinskii S. D. Proiskhozhdenie paleoproterozoiskikh redkometal'nykh granitov Katuginskogo massiva [Origin of Paleoproterozoic rare-metal granites of the Katuginsky massif], *Petrologiya* [Petrology], 2018, Vol. 26, No 1, pp. 52–71. (In Russ.) DOI: 10.7868/S086959031801003X, EDN: YMJWFD.
20. Dubov R. I. K teorii temperaturnykh polei lokal'nykh istochnikov tepla v zemnoi kore [On the theory of temperature fields of local heat sources in the earth's crust], *Ezhгодnik po rabotam 1969 goda* [Yearbook of works in 1969], Irkutsk, Institute of Geochemistry of SBAS USSR, 1970, pp. 278–283.
21. Ershova Z. Ya., Ol'shanskii Ya. I. Ravnovesie dvukh zhidkikh faz vo ftor-silikatnykh sistemakh, sodержashchikh shchelochnye metally [Equilibrium of two liquid phases in fluorine-silicate systems containing alkali metals], *Geokhimiya* [Geochemistry International], 1958, No 2, pp. 147–148. (In Russ.)
22. Zinov'eva N. G., Shchekina T. I., Rusak A. A., Khvostikov A. A., Kotelnikov A. R., Bychkov A. Yu., Alfer'eva Ya. O. Opyt primeneniya neskol'kikh tipov analiza veshchestva pri izuchenii silikatnykh i ftoridnykh faz v sisteme $Si-Al-Na-K-Li-F-O-H$, sodержashchei redkozemel'nye ehlementy [Experience in applying several types of substance analysis in the study of $Si-Al-Na-K-Li-F-O-H$ system containing rare earth elements]. In: Trudy Vserossiiskogo ezhegodnogo seminar po ehksperimental'noi mineralogii, petrologii i geokhimii [Proceedings of the All-Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry], Moscow, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, 2022, pp. 400–405.
23. Kovalenko V. I. Petrologiya i geokhimiya redkometal'nykh granitoidov [Petrology and geochemistry of rare-metal granitoids], Novosibirsk, Nauka Publ., 1977, 206 p.
24. Kovalenko N. I. Ehksperimental'noe issledovanie obrazovaniya redkometal'nykh litii-ftoristykh gra-



- nitov [Experimental study of the formation of rare-metal lithium-fluoride granites], Moscow, Nauka Publ., 1979, 152 p.
25. Kogarko L. N. Oblast' rassloeniya v rasplavakh sistema Si, Al, Na, O, F [Stratification region in melts of the Si, Al, Na, O, F system], *Doklady AN SSSR [Proceedings of the USSR Academy of Sciences]*, 1967, Vol. 176, No 4, pp. 918–920. (In Russ.)
26. Kogarko L. N., Krigman L. D. Ftor v silikatnykh rasplavakh i magmakh [Fluorine in silicate melts and magmas], Moscow, Nauka Publ., 1981, 126 p.
27. Kotel'nikov A. R., Suk N. I., Kotel'nikova Z. A., Yanev I., Encheva S., Anan'ev V. A. Zhidkostnaya nesmesimost' vo flyuidno-magmaticheskikh sistemakh (eksperimental'noe issledovanie) [Liquid immiscibility in fluid-magmatic systems (experimental study)], *Petrologiya [Petrology]*, 2019, Vol. 27, No 2, pp. 206–224. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0869-5903272206-224, EDN: ZCDVQT.
28. Kotov A. B., Vladykin N. V., Larin A. M., Gladkochub D. P., Sal'nikova E. B., Sklyarov E. V., Tolmacheva E. V., Donskaya T. V., Velikoslavinskii S. D., Yakovleva S. Z. Novye dannye o vozraste orudneniya unikal'nogo Katuginskogo redkometal'nogo mestorozhdeniya (Aldanskii shchit) [Liquid immiscibility in fluid-magmatic systems (experimental study)], *Doklady RAN [Proceedings of the Russian Academy of Sciences]*, 2015, Vol. 463, No 2, pp. 187–191. (In Russ.) DOI: 10.7868/S0869565215200189.
29. Larin A. M., Kotov A. B., Sal'nikova E. B., Kovalenko V. I., Kovach V. P., Yakovleva S. Z., Berezhnaya N. G., Ivanov V. Eh. O vozraste Katuginskogo Ta-Nb mestorozhdeniya (Aldano-Stanovoi shchit): k probleme vydeleniya novoi global'noi redkometal'noi metallogenicheskoi ehpokhi [On the age of the Katuginskoye Ta-Nb deposit (Aldan-Stanovoy Shield): towards identifying a new global rare-metal metallogenic epoch], *Doklady RAN [Proceedings of the Russian Academy of Sciences]*, 2002, Vol. 383, No 6, pp. 807–811. (In Russ.) EDN: XLYSUS.
30. Melent'ev B. N., Delitsyn L. M., Melent'ev G. B. Sosushchestvovanie dvukh zhidkikh faz pri vysokikh temperaturakh. Sistema fluoristy litii – al'bitovoe steklo [Coexistence of two liquid phases at high temperatures. The lithium fluoride – albite glass system], *Doklady AN SSSR [Proceedings of the USSR Academy of Sciences]*, 1967, Vol. 175, No 1, pp. 199–201. (In Russ.)
31. Ol'shanskii Ya. I. Ravnovesie dvukh zhidkikh faz v prosteishikh fluor-silikatnykh sistemakh [Equilibrium of two liquid phases in the simplest fluorine-silicate systems], *Doklady AN SSSR [Proceedings of the USSR Academy of Sciences]*, 1957, Vol. 114, No 6, pp. 1246–1249. (In Russ.)
32. Rusak A. A., Shchekina T. I., Zinov'eva N. G. Obrazovanie kriolita v granitakh Katuginskogo mestorozhdeniya s pozitsii rezul'tatov ehksperimentov vo fluor-litiisoderzhashchei granitnoi sisteme [Formation of cryolite in granites of the Katuginskoye deposit from the standpoint of the results of experiments in the fluorine-lithium-containing granite system], *Petrologiya [Petrology]*, 2025, Vol. 33, No 5, pp. 40–57. (In Russ.) DOI: 10.7868/S3034585525050037.
33. Rusak A. A., Shchekina T. I., Zinov'eva N. G., Bychkov A. Yu., Lukanin O. A. Kriolit kak reporny mineral redkometal'noi mineralizatsii (eksperimental'noe issledovanie) [Cryolite as a reference mineral of rare-metal mineralization (experimental study)], *Geokhimiya [Geochemistry International]*, 2024, Vol. 69, No 7, pp. 579–595. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0016752524070013.
34. Peretyazhko I. S., Savina E. A. Tetrad-ehffekty v spektrakh raspredeleniya redkozemel'nykh ehlementov granitoidnykh porod kak indikator protsessov fluoridno-silikatnoi zhidkostnoi nesmesimosti v magmaticheskikh sistemakh [Tetrad effects in the rare-earth element distribution spectra of granitoid rocks as an indicator of fluoride-silicate liquid immiscibility processes in igneous systems], *Petrologiya [Petrology]*, 2010, Vol. 18, No 5, pp. 536–566. (In Russ.)
35. Sklyarov E. V., Gladkochub D. P., Kotov A. B., Starikova A. E., Sharygin V. V., Velikoslavinskii S. D., Larin A. M., Mazukabzov A. M., Tolmacheva E. V., Khromova E. A. Genezis Katuginskogo redkometal'nogo mestorozhdeniya: magmatizm protiv metasomatoza [Genesis of the Katuginsky rare-metal deposit: magmatism versus metasomatism], *Tikhookeanskaya geologiya [Russian Journal of Pacific Geology]*, 2016, Vol. 35, No 3, pp. 9–22. (In Russ.) EDN: VZCEON.
36. Tauson L. V. O mekhanizme kristallizatsii gipabisal'nykh intruzii [On the mechanism of crystallization of hypabyssal intrusions], *Doklady AN SSSR [Proceedings of the USSR Academy of Sciences]*, 1972, Vol. 204, No 2, pp. 447–451. (In Russ.)
37. Tauson L. V. Geokhimicheskie tipy i potentsial'naya rudonosnost' granitoidov [Geochemical types

and potential ore content of granitoids], Moscow, Nauka Publ., 1977, 280 p.

38. Tolmacheva E. V., Velikoslavinskii S. D. Nesmesimost' fluoridno-natrievogo i alyumosilikatnogo rasplavov v shchelochnykh granitakh Katuginskogo massiva (Aldanskii shchit): petrologicheskie i metallogenicheskie sledstviya [Immiscibility of sodium fluoride and aluminosilicate melts in alkaline granites of the Katuginsky Massif (Aldan Shield): Petrological and Metallogenetic Implications]. In: Trudy k 90-letiyu IGEM RAN [Proceedings for the 90th Anniversary of IGEM RAS], Moscow, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM) RAS, 2020, p. 226–230.
39. Tolmacheva E. V., Velikoslavinskii S. D., Kotov A. B., Larin A. M., Sklyarov E. V., Gladkochub D. P., Donskaya T. V., Skovitina T. M., Kovach V. P., Galankina O. L. Rol' likvatsii v formirovanii redkometal'nykh granitov Katuginskogo massiva, Aldanskii shchit [The role of segregation in the formation of rare-metal granites of the Katuginsky Massif, Aldan Shield], *Petrologiya* [Petrology], 2024, Vol. 32, No 5, pp. 625–644. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0869590324050044.
40. Shapovalov M. A., Alymova N. V. Geokhimicheskie osobennosti i rudonosnost' redkometal'nykh granitov Zashikhinskogo massiva, Vostochnyi Sayan [Geochemical features and ore potential of rare-metal granites of the Zashikha Massif, Eastern Sayan]. In: Baikal'skaya molodezhnaya nauchnaya konferentsiya po geologii i geofizike. Materialy VI Vserossiiskoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii, posvyashchennoi pamyati akademika N. L. Dobretsova [Baikal Youth Scientific Conference on Geology and Geophysics. Proceedings of the VI All-Russian Scientific Conference dedicated to the memory of Academician N. L. Dobretsov], Ulan-Ude, Buryat Scientific Centre of SB RAS, 2021, pp. 135–137. DOI: 10.31554/978-5-7925-0604-6-2021-135-137.
41. Shvadus M. I. Petrologiya materinskikh granitoidov fluor-redkometal'nykh mestorozhdenii Zapadnogo Zabaikal'ya [Petrology of parent granitoids of fluorine-rare metal deposits in Western Transbaikalia], Novosibirsk, Nauka Publ., 1980, 72 p.
42. Strübel G., Zimmer S. H. Mineralogicheskii slovar' [Mineralogical dictionary], Moscow, Nedra Publ., 1987, 494 p.
43. Shchekina T. I., Gramenitskii E. N., Alfer'eva Ya. O. Leikokratovye magmaticheskie rasplavy s predel'nymi kontsentratsiyami flora: ehksperiment i prirodnye otnosheniya [Leucocratic magmatic melts with limiting fluorine concentrations: experiment and natural relationships], *Petrologiya* [Petrology], 2013, Vol. 21, No 5, pp. 499–516. (In Russ.) DOI: 10.7868/S0869590313040079.
44. Shchekina T. I., Rusak A. A., Alfer'eva Ya. O., Gramenitskii E. N., Kotel'nikov A. R., Zinov'eva N. G., Bychkov A. Yu., Bychkova Ya. V., Khvostikov V. A. Raspredelenie REE, Y, Sc i Li mezhdru alyumosilikatnym i alyumofloridnym rasplavami v model'noi granitnoi sisteme v zavisimosti ot davleniya i sodержaniya vody [Distribution of REE, Y, Sc, and Li between aluminosilicate and aluminofluoride melts in a model granite system depending on pressure and water content], *Geokhimiya* [Geochemistry International], 2020, Vol. 65, No 4, pp. 343–361. (In Russ.) DOI: 10.31857/S001675252004010X.
45. Shchekina T. I., Rusak A. A., Alfer'eva Ya. O., Gramenitskii E. N., Khvostikov V. A., Kotel'nikov A. R., Bychkov A. Yu., Zinov'eva N. G. Povedenie litiya v likvidusnoi chasti vysokofloristoi granitnoi sistemy pri davlenii ot 10 do 50 MPa [Behavior of lithium in the liquidus part of a high-fluorine granite system at pressures from 10 to 50 MPa], *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 4. Geologiya* [Moscow University Bulletin. Series 4. Geology], 2021, No 3, pp. 76–88. (In Russ.) DOI: 10.33623/0579-9406-2021-3-76-88.
46. Berndt J., Koepke J., Holtz F. An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200 MPa, *J. Petrol.*, 2005, Vol. 46, pp. 135–167, DOI: 10.1093/petrology/egh066.
47. Dolejš D., Baker D. R. Liquidus equilibria in the system $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-F_2O_{-1}-H_2O$ to 100 MPa: I. Silicate-fluoride liquid immiscibility in anhydrous systems, *J. Petrol.*, 2007, Vol. 48, pp. 785–806, DOI: 10.1093/petrology/egm001.
48. Dolejš D., Baker D. R. Liquidus equilibria in the system $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-F_2O_{-1}-H_2O$ to 100 MPa: II. Differentiation paths of fluorosilicic magmas in hydrous systems, *J. Petrol.*, 2007, Vol. 48, pp. 807–828, DOI: 10.1093/petrology/egm002.
49. Holtz F., Johannes W., Tamic N., Behrens H. Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: a reevaluation and implications, *Lithos*, 2001, Vol. 56, No 1, pp. 1–14, DOI: 10.1016/S0024-4937(00)00056-6.



50. Luth W. G., Jahns R. H., Tuttle O. F. The granite system at pressure of 4 to 10 kilobars, *J. Geophys. Res.*, 1964, Vol. 69, No 4, pp. 759–773.
51. Manning D. The effect of Fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz–Ab–Or with excess water at 1 kb, *Contrib. Mineral. Petr.*, 1981, Vol. 76, pp. 206–215.
52. Veksler I. V., Dorfman A. M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D. B. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, Vol. 69, No 11, pp. 2847–2860, DOI: 10.1016/j.gca.2004.08.007.

Казакова Александра Андреевна (aleks7975@yandex.ru)

кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва, Россия

Kazakova Aleksandra Andreevna (aleks7975@yandex.ru)

PhD in Geological and Mineralogical Sciences, Researcher

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russia