

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Русак Александры Андреевны «Фазовые отношения и распределение редких элементов между фазами в высокофтористой модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H при высоких TP -параметрах», представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

Актуальность работы заключается в получении новых экспериментальных данных, необходимых для построения количественных моделей поведения редких элементов, реализующихся при формировании соответствующих месторождений.

Цель работы состояла в экспериментальном изучении фазовых отношений и распределения редкоземельных элементов, скандия и иттрия в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H между алюмосиликатным и щелочно-алюмофторидным солевым расплавами и водным флюидом в широком интервале TP – параметров ($T = 400\text{--}1250^\circ\text{C}$ и $P = 1\text{--}2$ кбар) и разным содержании воды (от 0 до 50 мас. %), а также изучение поведения лития в данной системе.

Для реализации поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Экспериментальное изучение влияния температуры, давления и содержания воды на фазовые отношения в гранитной Li-F-содержащей системе.
2. Исследование распределения редкоземельных элементов, скандия, иттрия и лития между алюмофторидным солевым и алюмосиликатным расплавами, а

также водным флюидом в гранитной системе с целью выявления фазы-концентратора редкоземельных элементов.

3. Сопоставление взаимоотношений минералов и их состава в редкометальных криолитсодержащих гранитах трех месторождений Восточной Сибири (Улуг-Танзекское, Зашихинское и Катугинское) с фазовыми отношениями и составом фаз, полученными в экспериментах, с целью доказательства положения о важной роли солевых расплавов в концентрировании редких элементов при формировании редкометальных месторождений.

Научная новизна состоит в следующем:

1. Впервые получены экспериментальные результаты по фазовым отношениям в Li-содержащей модельной гранитной системе в условиях насыщения водой и фтором при температурах от 400 до 1250°C при давлении 1 кбар в ликвидусной и субликвидусной частях системы.

2. Показано, что при 800°C и 1 и 2 кбар в системе проявляются ликвационные отношения между алюмосиликатным и солевым расплавами. При понижении температуры и кристаллизации системы, из алюмосиликатного расплава образуются полилитинит, кварц, ортоклаз и криолит, а из алюмофторидного расплава кристаллизуются Na и KNa-криолит. Закалочными фазами являются фториды Li и REE.

3. Впервые получены экспериментальные результаты по распределению редкоземельных элементов, Y и Sc и Li между тремя фазами: алюмосиликатным, солевым расплавами и водным флюидом при 800°C и 1 и 2 кбар, а также при 700-500°C и 1 кбар между алюмосиликатным и алюмофторидными расплавами. Показано, что указанные элементы предпочтительно накапливаются в солевом щелочно-алюмофторидном

расплаве, в значительно меньшей концентрации находятся в равновесном алюмосиликатном расплаве и на порядок меньшем содержании – во флюидной фазе. Показано, что литий играет определяющую роль в концентрировании редкоземельных элементов, Y и Sc в солевых расплавах.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что изученная экспериментальная гранитная система с фтором, литием и редкими элементами может служить моделью формирования криолитсодержащих редкометальных гранитов.

Объем и структура работы

Диссертационная работа Русак А.А. изложена на 202 страницах печатного текста и состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы.

Защищаемые положения:

- (1) При давлении 1 кбар и температурах 1250 и 1000°C в модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H происходит полное плавление. С понижением температуры до 800°C в системе стабилизируются два несмешиваемых расплава, алюмосиликатный и солевой. При 700°C из солевого расплава начинается кристаллизация щелочных алюмофторидов состава K-Na криолита, которая продолжается вплоть до 400°C. С понижением температуры от 600 до 500°C из алюмосиликатного расплава кристаллизуется кварц, Li-слюда (поилитионит), щелочной полевой шпат и K-Na криолит – главные породообразующие минералы, характерные для редкометальных криолитсодержащих гранитов.

Обоснованию и доказательствам **1-го защищаемого положения** посвящены главы 1 (литературный обзор), 2 (методика работы), 3 (результаты

работы). В литературном обзоре автор внимательно рассмотрела имеющиеся многочисленные публикации по плавлению и кристаллизации алюмосиликатных и солевых расплавов как в сухих, так и системах, насыщенных водой. Детально освещены вопросы поведения редких и редкоземельных элементов в процессе эволюции магматических расплавов. Показаны основные проблемы в решении вопроса генезиса месторождений и поставлена одна из главных задач - найти фазы в гранитной флюидонасыщенной системе, способные концентрировать рудные элементы.

Для решения этой задачи был использован метод экспериментального моделирования. Детали метода подробно изложены в разделе «методика работы». Исходный состав силикатно-солевой смеси готовился из смесей реактивов: SiO_2 , LiF , K_2SiF_6 , NaF , AlF_3 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3 , так, чтобы ожидаемый в продуктах опытов алюмосиликатный расплав, был близок к составам криолитсодержащих гранитов. Содержание воды варьировали от 0 до 50 мас. %. Опыты проводили в Pt ампулах. Длительность эксперимента была 6 - 7 суток.

В гл. 3 представлены результаты экспериментов по силикатно-солевой несмесимости при 1250 – 600°C, $P=1-2$ кбар и кристаллизации алюмосиликатного и солевого расплавов при 600 – 400°C, $P=1-2$ кбар с подробным описанием продуктов опытов. Анализ продуктов опытов на электронном сканирующем микроскопе (ЭСМ) позволил Русак А.А. определить составы стекол, солевых глобулей, минеральных фаз, установить фазовые отношения в системе $\text{Si-Al-Na-K-Li-F-O-H}$, оценить Т-Р параметры области несмесимости между алюмосиликатным и солевым расплавами. Показано, что литий расширяет область несмесимости и снижает температуру начала кристаллизации алюмосиликатного расплава.

Таким образом, материал, полученный в ходе экспериментальных, аналитических, топологических и минералогических исследований, в достаточной мере обосновывает 1-е защищаемое положение.

- (2) Редкоземельные элементы, скандий, иттрий и литий распределяются преимущественно в щелочно-алюмофторидный солевой расплав с высокими коэффициентами разделения (при 800°C и 1 кбар $KD_{La}(LF/L)=73$; при 700°C и 1 кбар $KD_{Ce}(LF/L)=85$) в диапазоне температур от 800 до 500°C, давлении 1 кбар и содержании воды от 3 до 50 мас. %. Коэффициент разделения лития между солевым и алюмосиликатным расплавами уменьшается при понижении температуры (при 700°C $KD_{Li}(LF/L)$ уменьшается от 8,85 до 3,35), увеличении давления (при 800°C и 1 кбар $KD_{Li}=9,23-13,24$ и при 2 кбар $KD_{Li}=1,7-7,86$) и увеличении содержания воды в системе (при 800°C и 1 кбар от 12 до 6,5 и при 700°C и 2 кбар от 7,8 до 2,9). Водный флюид является самой обедненной фазой по содержанию редкоземельных элементов, скандия, иттрия и лития (при 800°C и 2 кбар $KD_{Li}(Fl/L)=0,0009-0,04$; $KD_{REE,Y}$ в силикатной фазе превышают содержания во флюидной фазе в тысячи раз, для скандия в сотни раз).

В опытах по распределению редкоземельных элементов (РЗЭ) и лития между алюмосиликатным и солевым фторидным расплавами РЗЭ вводились в виде оксидов по 0,5 мас. %. Были использованы как общие смеси (всех РЗЭ), так и отдельные группы элементов (гл. 2 - методика работы). Анализ содержания РЗЭ в продуктах опытов проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (гл. 2.3. - аналитические методы). Твердые образцы изначально переводились в раствор, разложением в агрессивной среде, или переводом его микроколичества в газовую фазу, методом лазерной

абляции. Результаты экспериментов и их детальное обсуждение представлены в гл. 4. Автором проведен анализ большого количества аналитических количественных данных, на их основе оценены коэффициенты разделения породообразующих, RЗЭ и Li между сосуществующими алюмосиликатным и солевым фторидным расплавами, продуктами их кристаллизации в диапазоне температур от 500 до 800°C, давлений 1-2 кбар и содержании воды от 0 до 50 мас. %. Полученные данные указывают на преимущественное накопление RЗЭ в солевой фторидной фазе, обогащенной литием. Представленный в гл. 4 материал в полностью доказывает 2-е защищаемое положение.

- (3) Экспериментально установленные фазовые отношения при температурах 500-1000°C и давлении 1 кбар в гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H сопоставимы с парагенезисами, структурами пород и составами породообразующих и рудных минералов в природных редкометальных криолитсодержащих гранитах. Криолит, полученный в эксперименте и найденный в образцах гранитов, является индикаторным минералом редкометально-редкоземельной минерализации.

Исследования, выполненные на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8230 (Jeol, Япония) в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ (см. гл. 3), позволили автору получить представление о минеральных фазах, их составе и морфологических особенностях. Огромный объем информации, полученный в опытах при 400-1000°C, и давлении 1-2 кбар и разном содержании воды, дал основание для утверждения, что криолит является продуктом закалки солевого алюмофторидного расплава. Кристаллы криолита имеют характерные признаки, отличающие его от продуктов закалки алюмофторидного расплава. Т.к. ранее (Граменицкий и др., 2005) было

установлено, что при значениях коэффициента агпаитности $(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$ алюмосиликатного расплава (без Li) близких к единице (как в агпаитовой, так и плюмазитовой области), он сосуществует с криолитом, основное внимание уделено рассмотрению парагенетическим особенностям криолитсодержащих редкометальных гранитов (гл. 5). Фактически, гл. 5 является геологическим приложением экспериментальных и минералогических данных, полученных автором. В качестве главных объектов исследования выбраны три месторождения Восточной Сибири: Улуг-Танзекское, Зашихинское и Катугинское. Детально исследованы представительные образцы, предоставленные музеем ВИМС. В результате петрологического изучения определены минеральные парагенезисы криолитсодержащих редкометальных гранитов. Установлена пространственная связь ассоциаций алюмофторидов (криолита и томсенолита) как с главными породообразующими, так и с рудными и акцессорными минералами. На основании чего, сделан вывод, об их образовании в ходе единого процесса дифференциации богатого фтором и литием гранитного расплава. Таким образом, показано, что криолит, найденный в природных образцах, может служить индикаторным минералом редкометально-редкоземельной минерализации.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

При выполнении работы автором использовались различные современные методы исследований для получения надежных результатов, обоснования выводов и рекомендаций, были критически проанализированы известные достижения и теоретические положения других авторов по геохимии месторождений в криолитсодержащих редкометальных гранитах. Содержание диссертации изложено на 202 страницах, список использованной литературы содержит 154 наименования. Работа хорошо иллюстрирована графическими

материалами, иллюстрациями и таблицами. Выводы и результаты, полученные диссертантом, обоснованы и достоверны, так как опираются на прецизионные экспериментальные данные, хорошо известные методы исследований, на результаты анализа обширного геологического материала.

Оценка новизны и достоверности. Представленная к защите работа выполнена по хорошо зарекомендованным методикам и схемам исследования, разработанным на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова д.г.-м.н. Граменицким Евгением Николаевичем и к.г.-м.н. Щекиной Татьяной Игоревной. Научные результаты являются продолжением исследований влияния различных факторов на поведение порообразующих и редких элементов в процессах дифференциации и кристаллизации гранитоидных расплавов, и отличаются **научной новизной**. В диссертационной работе **решена научная задача** о влиянии Т-Р условий и состава системы на распределение редких элементов между расплавом и высокофтористым раствором в системах, наиболее приближенных к природным. Работа Русак А. А. – достойный вклад в развитие проблемы генезиса редкоземельных месторождений, связанных с криолит-содержащими гранитоидами.

Однако, несмотря на имеющиеся многочисленные достоинства работы, в ней обнаруживаются и отдельные недостатки, которые серьёзно не влияют на представленные выводы и результаты.

- 1) С. 80. 3,5 суток достаточно ли при 600°C для достижения равновесия при кристаллизации стекла в минеральную матрицу?
- 2) С. 92. Заниженные суммы в анализах солевых фаз, скорее всего, связаны с высокой пористостью фаз, неоднородностью состава и высокими

содержаниями фтора (40-60 мас. %), *не столь точно определенным в солевой алюмофторидной фазе на микрозонде*, как остальные главные компоненты. А как на счет LiF (Редькин и др., 2021ГРМ, с.326)?

- 3) С.94-95. Минимум по церию, может быть связан, либо с меньшим количеством введенного его количества в шихту, либо такое его поведение может быть связано с окислительно-восстановительными условиями, *хотя мы считаем, что буфер системы создает установка высокого газового давления, который соответствует NNO*. При Ni-NiO буфере устойчив оксид CeO_2 !!!
- 4) В таблицы, где представлены коэффициенты разделения породообразующих и рудных элементов необходимо добавить определения KD.

Отмеченные недостатки не снижают высокого качества исследования, они не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации, описанные выше, и характеризуют соискателя как вполне сложившегося исследователя, умеющего самостоятельно ставить и решать сложные геохимические задачи.

Подводя общий итог, необходимо заключить, новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для российской науки и практики в области минералогии, геохимии, геохимических методов поиска редкометальных месторождений.

Автореферат отражает основное содержание диссертации, содержит обоснованные выводы и рекомендации, отвечает требованиям ВАК РФ.

Диссертация **Русак Александры Андреевны** полностью соответствует требованиям, установленным в п. 9–14 Постановления правительства РФ "О порядке присуждения учёных степеней" № 842 от 24.09.2013 в действующей редакции (с изменениями в редакции постановлений правительства Российской Федерации № 335 от 21.04.2016г., № 748 от 02.08.2016г., № 650 от 29.05.2017г., № 1024 от 28.08.2017г., № 1168 от 01.10.2018г., № 1786 от 26.10.2023г., № 62 от 25.01.2024г.), паспорту специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых», а именно пунктам 2–4, 8, 13–15, 18, 19, 21, и ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Оппонент

Редькин Александр Федорович, кандидат химических наук (специальность 04.00.02 – геохимия), ведущий научный сотрудник лаборатории моделей рудных месторождений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института экспериментальной минералогии имени академика Д. С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН)

Почтовый адрес: 142432, г. Черноголовка, Московской обл., ул. Академика Осипьяна, 4, Институт экспериментальной минералогии имени академика Д. С. Коржинского Российской академии наук

<http://www.iem.ac.ru/>

Тел.: +7 (496) 522 58 52,

e-mail: redkin@iem.ac.ru

Я, Редькин Александр Федорович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«31» октября 2024 г.

А.Ф. Редькин

/А.Ф. Редькин/

Подпись Редькина ЗАВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИЭМ РАН
Е.А. Тихомирова Е.А. ТИХОМИРОВА



Сведения об официальном оппоненте

Я, Редькин Александр Федорович, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Русак Александры Андреевны на тему «ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕЖДУ ФАЗАМИ В ВЫСОКОФТОРИСТОЙ МОДЕЛЬНОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ Si-Al-Na-K-Li-F-O-H ПРИ ВЫСОКИХ ТР-ПАРАМЕТРАХ» по специальности 1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых», представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

О себе сообщаю:

Фамилия, имя, отчество: Редькин Александр Федорович

Ученая степень, ученое звание: кандидат химических наук

Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация: 04.00.02 – Геохимия «Экспериментальное и термодинамическое изучение реакций, контролирующих условия образования окорудных березитов»

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д. С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН)

Должность, структурное подразделение: ведущий научный сотрудник лаборатории моделей рудных месторождений ИЭМ РАН

Адрес организации: 142432, Российская Федерация, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4

Телефон организации: +7(49652)44425, +7(49652)49687

e-mail: redkin@iem.ac.ru

Список основных публикаций по теме рецензируемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

Akinfiyev N. N., Korzhinskaya V. S., Kotova N. P., Redkin A. F., Zotov A. V. Niobium and tantalum in hydrothermal fluids: Thermodynamic description of hydroxide and hydroxofluoride complexes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2020. — Vol. 280. — P. 102–115. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.04.009>

Редькин А. Ф., Величкин В. И. Исследование поведения урана, ниобия и тантала в системе гранитный расплав – хлоридный флюид при 750°C, 1000 бар // *Геология рудных месторождений*. — 2020. — Т. 62, № 5. — С. 414–425. <https://doi.org/10.31857/S001677702005007X>

Редькин А. Ф., Величкин В. И., Шаповалов Ю. Б. Исследование поведения урана, ниобия и тантала в системе гранитный расплав – фторидный флюид при 800–950°C, 2300 бар // *Геология рудных месторождений*. — 2021. — Т. 63, № 4. — С. 311–335. <https://doi.org/10.31857/S0016777021040079>

Редькин А. Ф., Котова Н. П., Шаповалов Ю. Б. Растворимость пирохлора в растворах NaF при 800°C и 170-230 МПа // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. — 2022. — Т. 507, № 1. — С. 42–45. <https://doi.org/10.31857/S2686739722601405>

Редькин А. Ф., Котова Н. П., Шаповалов Ю. Б., Некрасов А. Н. Исследование растворимости ромеита в области флюидной несмесимости системы NaF–H₂O при 800°C, 200 МПа // Геохимия. — 2024. — Т. 71, № 4. — С. 384–392. <https://doi.org/10.31857/S0016752524040064>

Redkin A. F., Ionov A. M., Nekrasov A. N., Podobrazhnykh A. D., Mozhchil R. N. Interaction of platinum with antimony-bearing compounds in NaF fluids at 800°C and 200 MPa // Physics and Chemistry of Minerals. — 2024. — Vol. 51, No 40, — P. 1-14. <https://doi.org/10.1007/s00269-024-01299-0>

Я, Редькин Александр Федорович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку, в том числе на размещение сведений на сайте ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.

Редькин А. Ф.

30.10.2024

Дата

Подпись А. Ф. Редькина удостоверяю:

*Зав. кафедрой
и ин. РАН Редькин
(Э. В. Редькин)*

