

УДК 552.111; 550.42; 550.423

Т.И. Щекина¹, А.А. Русак², Я.О. Алферьева³, Е.Н. Граменицкий⁴,
В.А. Хвостиков⁵, А.Р. Котельников⁶, А.Ю. Бычков⁷, Н.Г. Зиновьева⁸

ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЯ В ЛИКВИДУСНОЙ ЧАСТИ ВЫСОКОФТОРИСТОЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ДАВЛЕНИИ ОТ 10 ДО 50 МПа

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

Институт геохимии и аналитической химии РАН имени В.И. Вернадского, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19

Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,

142432, Московская область, Черноголовка, ул. акад. Осипьяна, д. 4

Институт экспериментальной минералогии РАН имени Д.С. Коржинского,

142432, Московская область, Черноголовка, ул. Академ. Осипьяна, д. 4

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, 119991, Moscow, Kosygin str., 19

Institute of Microelectronics Technology and Ultrahigh-Purity Materials RAS,

142432, Moscow oblast, Chernogolovka, Akademika Osipyan str., 6

Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy (IEM) RAS, 142432, Moscow oblast, Chernogolovka, Akademika Osipyan str., 4

Экспериментально изучено распределение лития между алюмосиликатным и щелочно-алюмофторидным солевым расплавами в гранитной системе с предельным содержанием воды и фтора при температуре 700–800 °С и давлении 10–50 МПа. Показано, что литий распределяется в пользу солевого расплава при всех условиях. Повышение содержания воды в системе более 20% и давления от 10 до 50 МПа приводит к понижению значений коэффициента разделения лития между солевым и алюмосиликатным расплавами в 2–4 раза.

Ключевые слова: несмешиваемые алюмосиликатные и солевые расплавы, коэффициент разделения, содержание воды и лития, давление.

The distribution of lithium between aluminosilicate and alkali-alumina-fluoride salt melts in a granite system with the limiting contents of water and fluorine at temperatures of 700–800 °C and pressures of 10–50 MPa has been experimentally studied. It is shown that lithium is distributed in favor of the salt melt under all conditions. An increase in the water content in the system by more than 20 wt.% and a pressure from 10 to 50 MPa leads to a decrease in the partition coefficients of lithium between the salt and aluminosilicate melts by 2–4 times.

Key words: immiscible aluminosilicate and salt melts, partition coefficient, water and lithium content, pressure.

Введение. Литий считается одним из наиболее востребованных в мире редких металлов. В связи со своими уникальными свойствами он применяется в промышленности высоких технологий. Литий — один из важнейших редких элементов лейкократовых горных пород. Кларк лития в Земной коре составляет 32 г/т.

В нефелиновых сиенитах, редкометалльных литий-фтористых и щелочных гранитах и связанных с ними пегматитах количество лития нередко

превышает 1%, приобретая значение породообразующего элемента [Сырицо, 2002]. Он входит в состав слюд, амфиболов, литиевых силикатов (сподумена, петалита и др.), фосфатов и фторидов щелочных элементов.

Работа посвящена изучению поведению лития в силикатно-солевой системе Si–Al–Na–K–Li–F–O–H с высоким содержанием фтора и воды, при котором в равновесии с силикатным расплавом существуют солевая фторидная и во-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, вед. науч. с., канд. геол.- минер. н.; e-mail: t-shchekina@mail.ru

² Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, мл. науч. с., аспирант; e-mail: aleks7975@yandex.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, ст. науч. с., канд. геол.- минер. н.; e-mail: YanaAlf@ya.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, гл. науч. с., профессор, докт. геол.-минер. н.; e-mail: engramen@geol.msu.ru

⁵ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, ст. науч. с., канд. физ.- мат. н.; e-mail: vkhvostikov@mail.ru

⁶ Институт экспериментальной минералогии РАН, гл. науч. с., докт. геол.-минер. н.; e-mail: kotelnik@iem.ac.ru

⁷ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, профессор, докт. геол.- минер. н.; e-mail: andrewbychkov@rambler.ru

⁸ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, зав. лабораторией, докт. геол.-минер. н.; e-mail: nzinov@mail.ru

дная флюидная фазы. Система — модельная для гранитных расплавов, из которых в природе образуются онгониты, эльваны, Li–F- и криолит-содержащие граниты и их пегматиты. Внимание к пегматитовым месторождениям обусловлено их огромным научным и практическим значением. Они служат источником комплексного редкометалльного сырья (Li, Rb, Cs, Ta, Nb, Be, Sn, U, TR). Все эти породы обогащены фтором и нередко литием — несовместимыми элементами, которые накапливаются в процессе дифференциации пород и проявляются на ее последних стадиях, образуя собственные фазы. Особенно важным представляется исследование влияния *PT*-параметров на поведение силикатно-солевых систем в присутствии воды.

Предшествующие эксперименты [Граменицкий и др., 2005; Veksler et al., 2005], проведенные в присутствии до 10 масс.% воды и с предельным содержанием фтора в алюмосиликатном расплаве, привели к построению фазовой диаграммы изучаемой системы при температуре 800 °C и давлении 10 МПа. Важный результат исследований — выявление в ней обширной области несмешиваемости между алюмосиликатным и щелочно-алюмофторидным (солевым) расплавами. Реальность существования солевых расплавов в природе подтверждается многочисленными работами по исследованию расплавных включений в породах кислого состава [Соловова и др., 2007; Перетяжко, Савина, 2010; Баданина и др., 2010; Thomas et al., 2005].

Область несмешиваемости распространяется как на кварц-, так и на нефелин-нормативные области составов. Существование жидкостной несмешиваемости связано с входением в систему лития в количестве более 1 масс.% [Алферьева и др., 2011]. Щелочно-алюмофторидный (солевой) расплав, имеет переменный состав в зависимости от соотношения главных компонентов системы Si–Al–Na–K–Li–F–O–H. Отношение Al:Na в нем колеблется от 20:80 до 40:60. В части системы, близкой по составу к граниту, состав солевого расплава отвечает по стехиометрии Li–K–Na алюмофторидам (криолиту, криолитиониту, симмонситу). В нем практически не содержится кремний. Было показано, что литий преимущественно распределяется в пользу солевого расплава. Важная особенность солевого расплава, обусловленная именно входением лития в систему — его способность к концентрированию многих редких элементов, как установлено в работах [Граменицкий и др., 2005; Граменицкий, Шекина, 2005; Алферьева и др., 2011; Шекина др., 2020]. Кроме того, изучена растворимость воды в силикатном и солевом расплавах и показано, что увеличение содержания воды в системе ведет к повышению предельной концентрации фтора в силикатном расплаве и увеличению растворимости солевого

расплава [Алферьева и др., 2018] в алюмосиликатном. Эти результаты получены при температуре 800 °C и давлении 10 МПа. Нами продолжено изучение гранитной системы для выяснения влияния температуры, давления и высокого содержания воды в системе на фазовые отношения и характер распределения лития между алюмосиликатным и солевыми расплавами.

Генезис силикатно-солевых систем с явлениями жидкостной несмешиваемости тесно связан с режимом декомпрессии при формировании магматических пород в коллизионных зонах земной коры. Этот аспект поведения флюидно-магматических систем обсуждался в работах [Котельников и др., 2019; Шаповалов и др., 2019], где рассмотрены и экспериментально смоделированы различные механизмы реализации жидкостной несмешиваемости при снижении давления (при декомпрессии) флюидно-магматических систем. Силикатно-солевые системы в присутствии воды представляют собой системы PQ-типа, для которых характерна сильная зависимость фазовых соотношений от давления, именно поэтому мы решили провести исследование в широком интервале давления — от 10 до 50 МПа.

Материалы и методы исследований. *Исходные материалы.* Эксперименты были проведены с единым исходным составом, представляющим собой смесь реактивов, необходимых для получения алюмосиликатного расплава, насыщенного фторидными фазами (табл. 1). Его состав был близок к составу гранитной эвтектики при 10 МПа H₂O, 1 масс.% F и содержал ~1,5 масс.% Li. Соотношение атомных количеств главных элементов в исходном составе предполагаемого силикатного расплава составляло Si:Al:(Na+K+Li)=70:15:15. Соотношение щелочных элементов Na:K:Li соответствовало 7,5:2,5:5.

Таблица 1

Исходный состав силикатно-солевой смеси

Единицы измерения	Элементы							Сумма
	Si	Al	Na	K	Li	F	O	
Масс.%	23,76	9,19	5,74	7,37	1,54	20,40	32,00	100,00
Ат.%	17,24	6,92	5,07	3,84	4,46	21,82	40,65	100,00

Для насыщения этого силикатного расплава алюмофторидными фазами в исходную шихту вводили смесь солевых компонентов, отвечающую по стехиометрии соединению (Na,K,Li)₃AlF₆ в количестве, равном 1/2 массы алюмосиликатной смеси. Соотношение Na:K:Li в алюмофторидной фазе составляло 1:1:1; содержание воды в системе — от 2 до 50 масс.%. В табл. 1 приведено содержание элементов без учета воды, содержащейся в системе. В качестве исходных материалов для приготовления шихты использовали: высушенный гель SiO₂, NaF, LiF, AlF₃, Al₂O₃, K₂SiF₆. В шихту большинства опытов, кроме № 4, 6 и 7, вводили

редкоземельные элементы. Все исходные вещества смешивали в яшмовой ступке.

Аппаратура и методика экспериментов. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления с внутренним нагревом при температуре 800 °С и давлении 10, 20, 30 и 50 МПа. Погрешность измерения температуры составляла ± 5 °С, давления $\pm 0,1$ МПа. Летучесть кислорода в опытах отвечала создаваемой буфером NNO. Закалку проводили изобарически. Скорость закалки на установке составляла 150–200 °С/мин. Несколько опытов (№ 4, 6, 7 в табл. 2) были проведены с применением быстрой закалки (~200 °С/с). Длительность опытов составляла 5–7 сут. В качестве контейнеров для вещества опытов использовали платиновые ампулы диаметром 3 мм, с толщиной стенки 0,2 мм и высотой 25–30 мм. Смеси исходных твердых веществ загружали в ампулы, заливали туда дистиллированную воду в количестве от 2 до 50 масс.% от массы навески шихты. Ампулы заваривали с помощью электродуговой сварки. Опыт считался успешно проведенным, если разница массы ампулы до и после опыта не превышала 0,001 г.

После опыта ампулы вскрывали и вместе с содержимым помещали в специальные пробирки, куда заливали дистиллированную воду в количестве 40–50 мл. Пробирки выдерживали в ультразвуковой ванне для лучшего отделения кристаллических фаз и продуктов закалки флюида от стенок ампул. Затем из этих пробирок отбирали аликвоту в количестве 10 мл, пропускали этот раствор через специальный тонкий фильтр в пробирку меньшего размера. Отфильтрованный раствор заливали смесью кислот HNO_3 и HCl , затем анализировали с помощью метода ICP MS и получали данные о составе флюида. Из твердой части продуктов опытов, как правило, представлявших собой столбик стекла, часто распавшегося на фрагменты, изготавливали аншлифы на основе эпоксидной смолы, которые в дальнейшем изучали методами электронно-зондового микроанализа и лазерной абляции.

Методы электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа. Изучение фазовых отношений и химического состава твердых продуктов опытов проводили в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Электронные изображения получены в режиме отраженных электронов (BSE). Анализы главных элементов Si, Al, Na, K, O и F в фазах проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» (Япония) с энерго-дисперсионным «Oxford X-Max^N» и кристалл-дифракционным «INCA Wave-500» (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометрами. Условия съемки: напряжение 20 кВ, ток 0,7 нА. Точность оценки

главных элементов в составе синтезированных фаз составляла 2–5 отн.%. Ряд образцов изучали с помощью электронно-зондового микроанализатора «Superprobe JXA-8230» (Япония). Для предотвращения разрушения стекол анализы проводили в режиме расфокусированного пучка (до 10 μm) при ускоряющем напряжении 10 кВ и силе тока 10 нА. При времени измерения интенсивности пика и фона (30/15 с) дисперсия измерения Si, Al и O составляла (отн. %) 0,8; K — 1,5; Na — 2; F — 2,0.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. Определение Si, Al, Na, K и Li в алюмосиликатном стекле и в солевой фазе в полированных образцах проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (La-ICP MS) в Аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ 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) при следующих рабочих параметрах: масс-спектрометр — выходная мощность ВЧ-генератора составляла 1200 Вт, расход плазмообразующего потока аргона — 13 л/мин, вспомогательного — 0,90 л/мин, расход несущего газа He составлял 0,6 л/мин с последующим смешиванием с Ar (0,6 л/мин), разрешение 0,4 и 0,8 М; приставка для лазерной абляции — длина волны лазера 266 нм, частота повторения импульсов 10 Гц, энергия импульса 3 мДж, длительность импульса 4 нс, диаметр кратера 60 мкм. Время одного измерения составляло 10 с.

Если размеры образца позволяли, лазерный луч сканировали по поверхности со скоростью 20 мкм/с, в противном случае использовали режим абляции «в точке». На каждом образце проводили до 5 измерений (в зависимости от размеров образца), затем результаты усредняли. При этом значения, резко отличающиеся от других из той же выборки, отбрасывали в соответствии с критерием Смирнова–Граббса (с доверительной вероятностью 90%). Аналитическая ошибка для большинства элементов составляла <10% от измеренного значения. Внешнюю калибровку проводили с помощью стандартных образцов силикатного стекла NIST SRM-610–616. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний. Кроме того, проводили дополнительную коррекцию матрицы, учитывая, что элементы основы фазы стекла находятся в ней в форме оксидов, а солевой фазы — в виде фторидов.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (для анализа микроэлементов из силикатных образцов и флюида). Определение Li в флюидной фазе проводили на масс-спектрометре

Таблица 2

Средние составы закаленных алюмосиликатных (L) и алюмофторидных (LF) расплавов (масс.%) и значения коэффициента разделения элементов $KD^{(LF/L)}$ между ними при температуре 700, 800 °С, давлении 10, 20, 30, 50 МПа и различном содержании воды в системе

Номер опыта	Фазы L, LF, KD ^(LF/L)	Элементы							Масс.%H ₂ O
		Si	Al	Na	K	Li	F	O	
800 °C, 10 МПа									
1	L	27,54	6,43	3,62	6,71	0,44	15,28	39,98	2,1
	LF	0,68	16,15	15,65	6,64	5,31	51,87	3,70	
	KD 1	0,02	2,51	4,32	0,99	11,95	3,40	0,09	
2	L	24,53	6,29	4,12	6,67	0,64	19,29	38,45	5,1
	LF (+L)	5,23	14,49	15,99	7,31	2,62	52,28	2,07	
	KD 2	0,21	2,30	3,88	1,10	4,08	2,71	0,05	
3	L	26,12	6,57	4,17	6,58	0,58	17,44	38,54	9,3
	LF	1,22	15,04	15,37	5,99	5,41	53,94	3,03	
	KD 3	0,05	2,29	3,69	0,91	9,29	3,09	0,08	
4*	L	25,77	4,94	4,65	9,90	0,46	16,00	38,29	10
	LF	4,78	11,52	14,85	7,30	5,55	54,00	2,00	
	Kd 4	0,19	2,33	3,20	0,74	12,07	3,38	0,05	
5	L	26,10	6,67	3,73	6,24	0,51	17,59	39,16	13,3
	LF	1,85	12,47	13,30	4,87	4,83	56,87	5,81	
	KD 5	0,07	1,87	3,56	0,78	9,55	3,23	0,15	
6*	L	28,86	6,04	3,00	6,70	0,27	10,45	44,67	20
	LF (+L)	18,07	12,98	10,34	7,45	2,85	45,21	3,11	
	KD 6	0,63	2,15	3,44	1,11	10,59	4,32	0,07	
7*	L	22,99	6,51	5,97	9,82	0,85	11,00	42,86	50
	LF (+L)	11,27	11,78	11,43	7,64	5,31	50,00	2,57	
	KD 7	0,49	1,81	1,92	0,78	6,22	4,55	0,06	
800 °C, 20 МПа									
8	L	27,58	5,99	3,74	6,77	0,44	14,88	40,60	2,4
	LF (+L)	20,37	12,32	10,08	8,08	2,20	43,62	3,32	
	KD 8	0,74	2,06	2,70	1,19	5,04	2,93	0,08	
9	L	27,77	6,80	3,55	6,80	0,52	13,27	41,29	4,9
	LF (+L)	10,59	14,18	12,43	7,72	3,83	48,05	3,20	
	KD 9	0,38	2,09	3,50	1,14	7,37	3,62	0,08	
10	L	25,23	7,05	4,39	6,46	0,67	18,55	37,64	11,1
	LF	0,75	15,34	15,58	5,67	6,15	52,86	3,67	
	KD 10	0,03	2,17	3,55	0,88	9,20	2,85	0,10	
11	L	26,65	6,02	4,03	6,15	0,57	17,12	39,46	12,9
	LF	0,99	14,68	14,77	5,74	6,31	54,19	3,31	
	KD 11	0,04	2,44	3,66	0,93	11,02	3,17	0,08	
800 °C, 30 МПа									
12	L	28,73	9,50	4,53	7,68	0,57	6,00	42,99	5,52
	LF (+L)	26,91	11,10	8,23	9,78	1,15	42,13	0,70	
	KD 12	0,94	1,17	1,82	1,27	2,02	7,02	0,02	
13	L	24,18	8,35	5,76	6,42	0,98	5,94	48,37	11,13
	LF	0,84	8,25	17,37	5,96	2,59	61,00	3,97	
	KD 13	0,03	0,99	3,02	0,93	2,64	10,27	0,08	
14	L	26,00	6,99	4,94	6,65	1,27	5,39	48,76	50
	LF	0,96	3,96	17,52	3,86	3,88	65,74	4,09	
	KD 14	0,04	0,57	3,54	0,58	3,06	12,20	0,08	
800 °C, 50 МПа									
15	L cl	27,63	9,87	5,67	8,45	0,91	2,12	45,34	29,98
	LF (+L)	13,50	14,77	8,58	5,50	2,24	52,63	2,78	
	KD 15	0,49	1,50	1,51	0,65	2,47	24,82	0,06	

Окончание табл. 2

Номер опыта	Фазы L, LF, KD ^(LF/L)	Элементы							Масс.%H ₂ O
		Si	Al	Na	K	Li	F	O	
800 °C, 50 МПа									
16	L	29,79	11,77	3,72	6,47	0,60	10,10	37,56	49,77
	LF (+L)	26,17	11,63	4,82	6,88	1,08	46,36	3,05	
	KD 16	0,88	0,99	1,30	1,06	1,80	4,59	0,08	
700 °C, 10 МПа									
17	L	24,11	7,88	5,38	7,21	0,63	9,60	45,20	9,18
	LF (+L)	11,11	13,01	11,52	8,21	2,15	51,03	2,97	
	KD 17	0,46	1,65	2,14	1,14	3,43	5,31	0,07	
18	L (+LF)	17,53	9,85	8,05	8,10	2,18	10,32	43,97	41
	LF	5,79	12,67	12,87	7,31	3,01	54,48	3,87	
	KD 18	0,33	1,29	1,60	0,90	1,38	5,28	0,09	
700 °C, 20 МПа									
19	L	28,01	6,21	3,63	7,21	0,40	10,80	43,73	3
	LF	0,52	11,12	15,24	5,59	3,03	62,07	2,43	
	KD 19	0,02	1,79	4,20	0,77	7,58	5,75	0,06	
20	L	26,51	7,56	4,02	6,62	0,47	11,03	43,79	7,46
	LF (+L)	10,61	9,59	11,90	7,26	2,08	55,57	2,99	
	KD 20	0,40	1,27	2,96	1,10	4,45	5,04	0,07	
21	L	28,09	7,76	2,38	7,38	1,10	10,72	42,57	29,85
	LF	0,33	8,55	14,45	4,66	3,54	64,97	3,50	
	KD 21	0,01	1,10	6,07	0,63	3,22	6,06	0,08	
22	L	28,37	8,60	4,53	8,31	0,67	6,83	42,70	49
	LF (+L)	3,14	17,85	16,31	5,83	1,82	52,78	2,25	
	KD 22	0,11	2,08	3,60	0,70	2,74	7,73	0,05	

Примечания. * Опыты с быстрой закалкой; L (+LF) — определение содержания элемента в стекле с частичным захватом солевой фазы; LF (+L) — определение содержания элемента в солевой фазе с частичным захватом стекла. Средняя относительная погрешность определения содержания Li в фазах составляла 7–8 отн.%; соответственно, средняя относительная погрешность расчета коэффициента разделения Li ($KD_{Li}^{(LF/L)}$) составляла 8,7 отн.%. Определения Si, Al, Na, K, Li приведены по данным метода La-ICP MS, определения F и O — по данным электронно-зондового микроанализа. Суммы пересчитаны на 100%.

с ионизацией в индуктивно-связанной плазме с двойной фокусировкой «Element-2» в лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Пределы обнаружения элементов составляли от 0,01 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов с возрастанием до 1 нг/г для легких элементов.

Результаты исследований и их обсуждение.

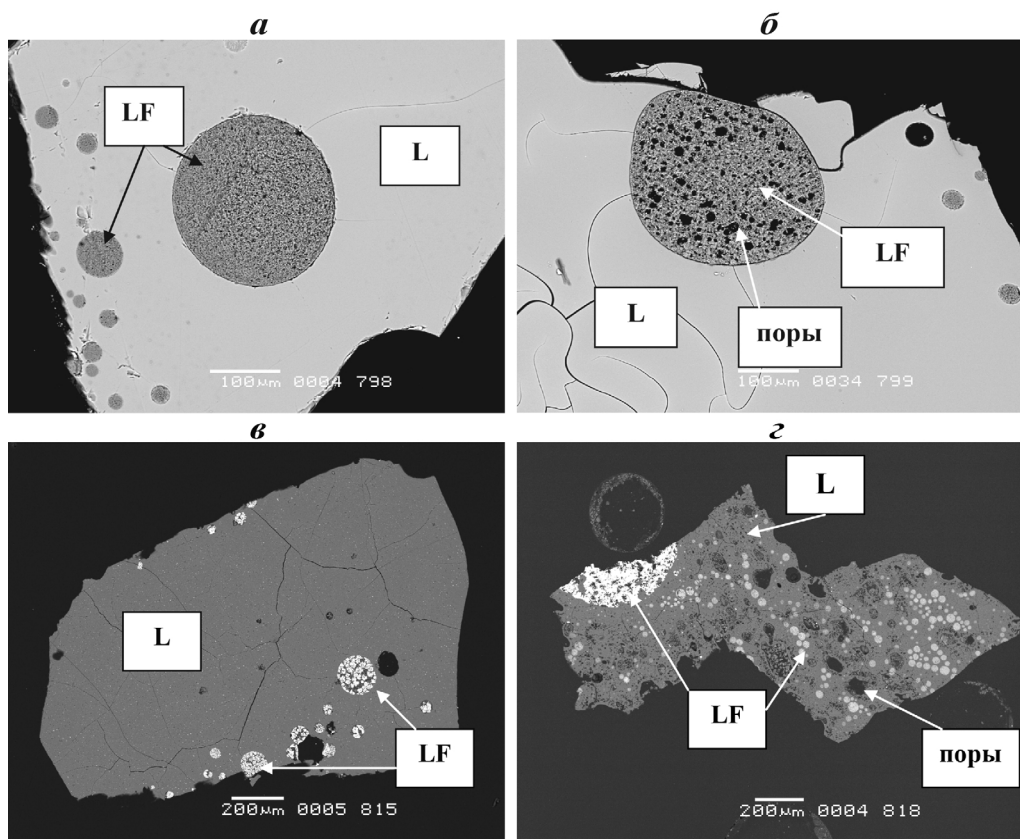
Поведение лития рассматривается по результатам опытов с одним и тем же исходным составом в отношении петрогенных компонентов Si, Al, Na, K, F и Li, но проведенных при разных температуре, давлении и содержании воды. В серии опытов при 800 °C применялось давление 10, 20, 30 и 50 МПа, в серии при 700 °C — 10 и 20 МПа (табл. 2). Содержание воды, введенное в систему в этих сериях опытов, составляло ~2,5; 10; 20; 30 и 50 масс.%. Во всех приведенных экспериментах (рис. 1) наблюдались две главные фазы — стекло, представляющее собой закаленный алюмосиликатный расплав (L), составляющий матрицу образца, а также погруженные в стекло глобулы щелочно-алюмофторидного состава, в условиях эксперимента представлявшие собой солевой расплав (LF).

После закалки это был мелкозернистый агрегат (Li, K, Na) алюмофторидов — литийсодержащего криолита Na_3AlF_6 , криолитионита $Li_3Na_3Al_2F_{12}$ и симмонсита Na_2LiAlF_6 , а также фторида лития грайсайта LiF.

На электронных фотографиях (рис. 1), сделанных в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE), видно, что увеличение содержания воды в системе способствует существенному увеличению пористости и увеличению размеров пор. Особенно заметно это в солевых глобулах при 10 МПа (рис. 1, а, б) и в силикатном стекле при 50 МПа (рис. 1, в, г). Повышение давления до 50 МПа приводит к более однородному распределению закалочных фаз в глобулах. Содержание Li в силикатной фазе составляло от ~0,27 до 1,27 масс.%, а солевой — от 1,1 до 6,3 масс.% (табл. 2). Литий во всех опытах накапливался в солевой фазе (LF).

Значения коэффициента разделения лития между солевым и силикатным расплавами $KD_{Li}^{(LF/L)}$ при содержании воды в системе от 2 до 20 масс.% в большинстве опытов при температуре 800 °C находятся в интервале от 9 до 12 (табл. 2, рис. 2). Из этой группы выпадает лишь одно определение Li в опыте с 5% воды (опыт № 2),

Рис. 1. Фазовые отношения в модельной гранитной системе при температуре 800 °С, давлении 10, 20 и 30 МПа при разном содержании воды. L — алюмосиликатный расплав (стекло); LF — алюмофторидный расплав (полифазные солевые глобулы): а — 10 МПа, 20% H₂O; б — 10 МПа, 40% H₂O; в — 3 МПа, 5,5% H₂O; г — 3 МПа, 50% H₂O. Светло-серый цвет глобулей на рис. в, г обусловлен присутствием в них тяжелых редкоземельных фаз



$KD_{Li}^{(LF/L)}$ которого равен 4. Причина уменьшения $KD_{Li}^{(LF/L)}$ в этом опыте заключается, скорее всего, в захвате солевой фазы подстилающего стекла при анализе методом La-абляции, судя по повышенному содержанию кремния и калия. При наиболее высоком содержании воды (50 масс.%) $KD_{Li}^{(LF/L)}$ уменьшается до 6. В опытах, проведенных при 20 МПа при той же температуре и содержании воды в системе 11–13%, значения $KD_{Li}^{(LF/L)}$ близки величинам, полученным при 10 МПа (рис. 2). При содержании воды от 2,5 до 5% они не превышают 7. Отметим, что при 20 МПа во всем интервале содержания воды от 2 до 13% выявлена тенденция к повышению $KD_{Li}^{(LF/L)}$ при увеличении содержания воды в системе, причину которой пока трудно объяснить. Данных для более высокого содержания воды, чем 12,9% при 20 МПа, пока нет.

В целом значения $KD_{Li}^{(LF/L)}$ при 800 °С, 10 и 20 МПа составляют не ниже 4–6 при любом содержании воды в системе. При увеличении давления до 30 и 50 МПа коэффициент разделения лития уменьшается до величин, близких к 2 (табл. 2, рис. 2). При давлении 30 МПа наблюдается слабая тенденция к увеличению $KD_{Li}^{(LF/L)}$ при возрастании количества воды (от 1,77 при 5% H₂O до 1,83% при 50% H₂O). При 50 МПа имеются данные только для высоких значений содержания воды. Значения $KD_{Li}^{(LF/L)}$ уменьшаются от 2,5 до 1,8 при увеличении содержания воды от 30 до 50%.

Значения коэффициента разделения лития для опытов, проведенных при 700 °С при давлении 10, 20 МПа и содержании воды до 10 масс.%,

достаточно высоки — от ~4 до ~8, но ниже, чем $KD_{Li}^{(LF/L)}$ при 800 °С; в тех же условиях, но при более высоком содержании воды (30 и 50%) они уменьшаются от 3,2 до 2,7. При сравнении значений коэффициента разделения лития при температуре 700 и 800 °С наблюдаются относительно близкие значения $KD_{Li}^{(LF/L)}$ в опытах с небольшим содержанием воды. При высокой концентрации воды происходит существенное уменьшение $KD_{Li}^{(LF/L)}$ при обоих значениях температуры как при давлении 10, так и при 20 МПа.

Влияние давления на коэффициент разделения лития наглядно представлено на графике (рис. 3). Хорошо видно, что наиболее высокие значения $KD_{Li}^{(LF/L)}$ характерны для опытов, проведенных при 800 °С и 10 МПа, более низкие — для опытов при 800 °С и 20 МПа и самые низкие для опытов при 800 °С и 30 и 50 МПа. Линии на рис. 3 представляют собой изолинии, соединяющие точки значений $KD_{Li}^{(LF/L)}$ при 800 °С и 10, 20 и 30 МПа в опытах при 10% воды (пунктир) и точки значений $KD_{Li}^{(LF/L)}$ при 800 °С и 10, 30 и 50 МПа при 50% воды (сплошные линии). Данные для опытов, проведенных при 700 °С, имеются только для двух значений давления. Они подтверждают выявленную тенденцию, хотя при 20 МПа наблюдается небольшое перекрытие в области значений $KD_{Li}^{(LF/L)}=5\div8$ с данными при 800 °С. На рис. 3 видно, что $KD_{Li}^{(LF/L)}$ большинства опытов, проведенных при 700 °С, 10 и 20 МПа ниже, чем в при тех же значениях давления в опытах при 800 °С.

Рис. 2. Зависимость значений коэффициента разделения Li ($KD_{Li}^{(LF/L)}$) от содержания воды в системе в масс. %. 800 °C: 1 — 10 МПа; 2 — 20 МПа; 3 — 30 МПа; 4 — 50 МПа; 700 °C: 5 — 10 МПа; 6 — 20 МПа

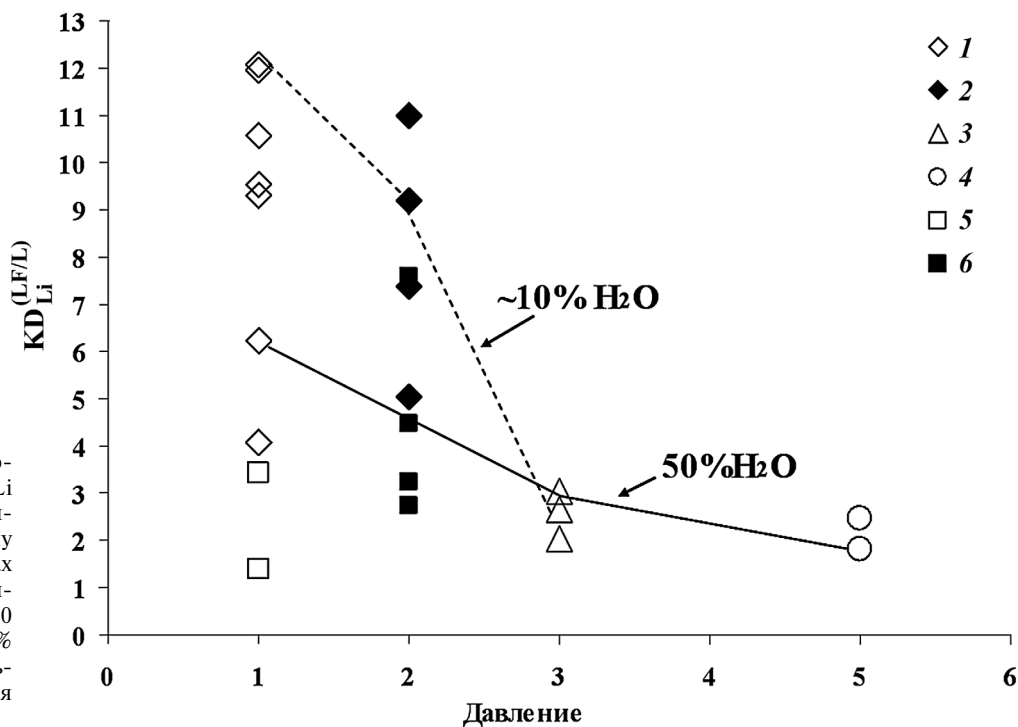
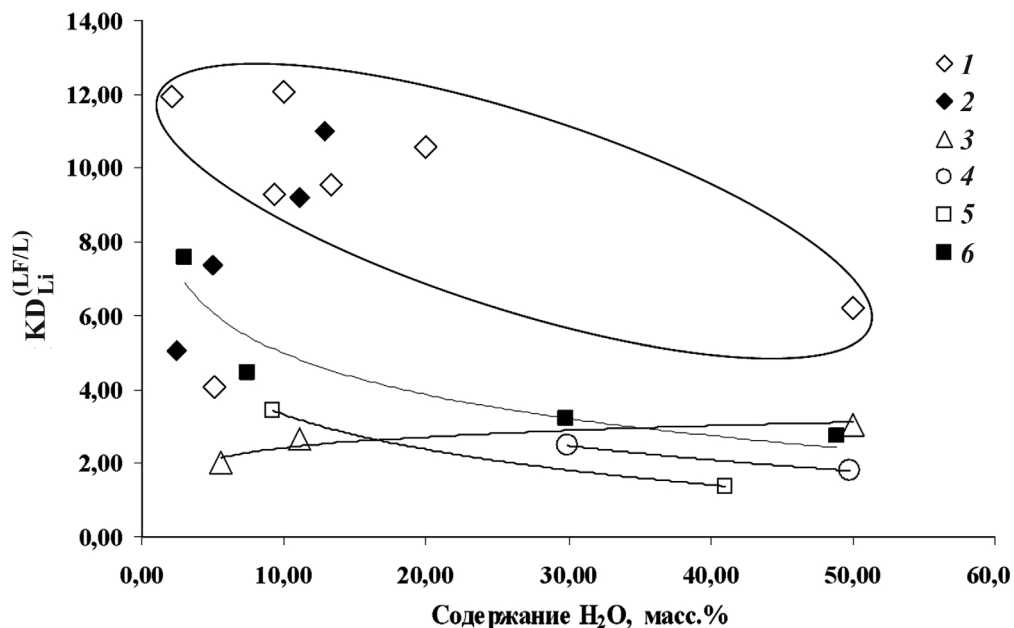


Рис. 3. Зависимость коэффициентов разделения Li ($KD_{Li}^{(LF/L)}$) от давления. Линии соответствуют равному содержанию воды в опытах при 800 °C: пунктирная линия — ~10 масс.% при 10, 20 и 30 МПа; сплошная — 50% при 10, 30 и 50 МПа. Остальные условные обозначения см. на рис. 2

Графики, представленные на рис. 4, демонстрируют связь значений коэффициента разделения лития с содержанием лития относительно суммы щелочей $C_{Li}/(C_{Li}+C_{Na}+C_K)$ в алюмосиликатном стекле (рис. 4, а) и солевой фазе (рис. 4, б). Очевидно, что $KD_{Li}^{(LF/L)}$ увеличивается при возрастании относительного содержания Li в солевой фазе (рис. 4, а) и убывает в алюмосиликатной (рис. 4, б). На рис. 4 видно, что данные разбиваются на две области. Зависимость $KD_{Li}^{(LF/L)}$ от относительной доли Li в солевой фазе LF (рис. 4, а) очень слабо выражена при невысоком относительном содержании лития в солевой фазе от 0,05 до 0,15. При увеличении относительного содержания лития до 0,25 наблюдается значи-

тельное увеличение $KD_{Li}^{(LF/L)}$. Обратная картина видна при повышении доли Li в силикатной фазе L (рис. 4, б). При низком относительном содержании лития в стекле коэффициент разделения лития $KD_{Li}^{(LF/L)}$ имеет самые высокие значения. С увеличением относительного содержания лития до ~0,5 в алюмосиликатном стекле происходит резкое уменьшение коэффициента разделения Li, а затем $KD_{Li}^{(LF/L)}$ остается стабильно низким, практически не зависит от изменения доли лития в стекле. Значения $KD_{Li}^{(LF/L)}$ при 700 °C частично попадают в область значений, полученных в опытах при 800 °C, 10, 20 МПа и 30, 50 МПа, иногда между ними. Обычно они существенно ниже, чем в опытах при 800 °C.

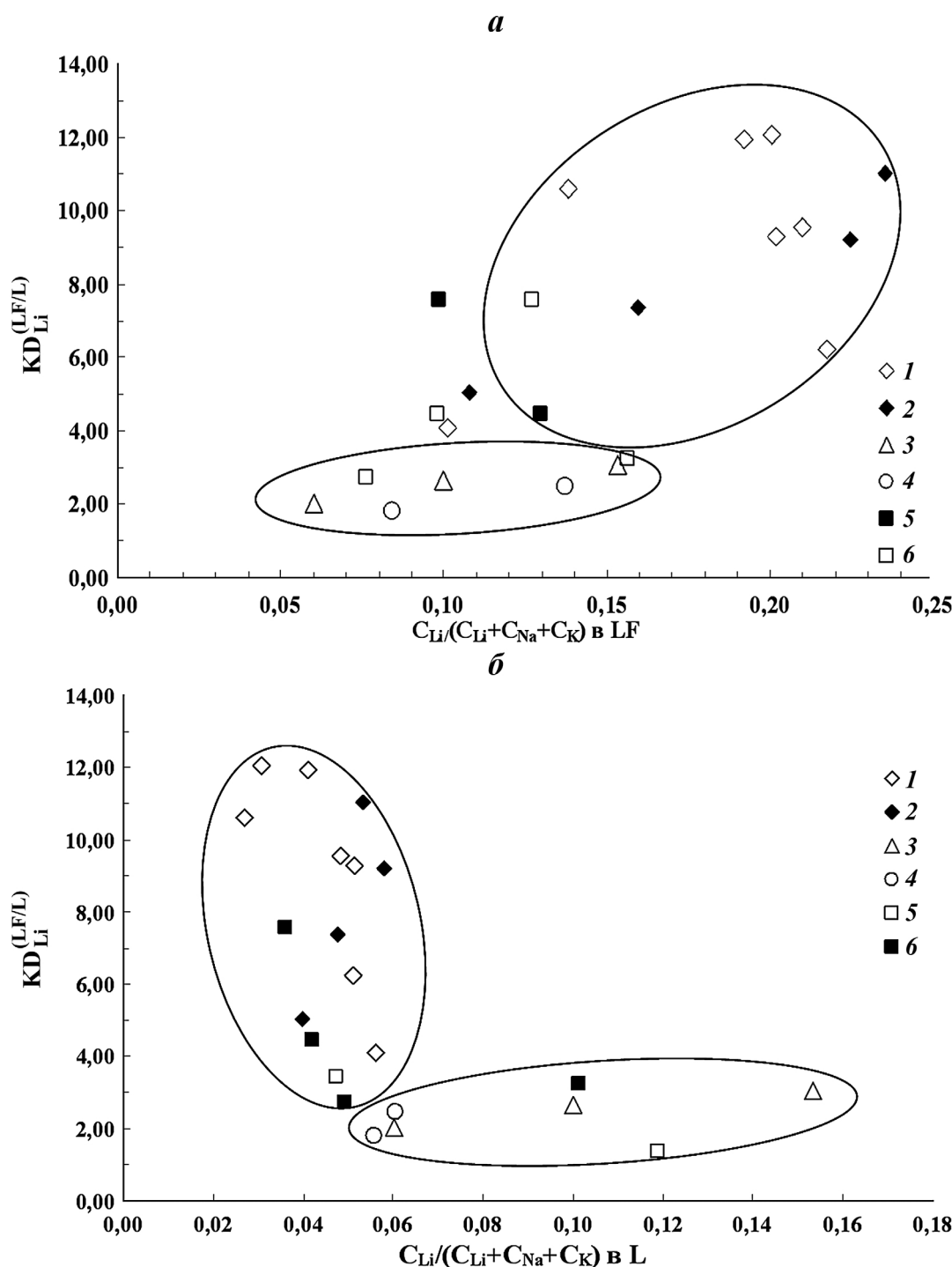


Рис. 4. Зависимость значений коэффициента разделения лития $KD_{Li}^{(LF/L)}$ от его относительного содержания $C_{Li}/C_{(Li+Na+K)}$ в солевой фазе LF (а) и алюмосиликатном стекле L (б). Остальные условные обозначения см. на рис. 2

Указанное свидетельствует о некотором радикальном изменении соотношения Li в сосуществующих фазах, приводящем, соответственно, и к изменению $KD_{Li}^{(LF/L)}$. Эти явления связаны прежде всего с изменением давления. Можно полагать, что повышение давления более 10–20 МПа препятствует вхождению Li в состав солевого расплава и способствует его большему вхождению в алюмосиликатный расплав. Увеличение содержания воды действует в том же направлении, что и давление, о чем можно судить по результатам серии опытов при 800 °С, 10 МПа и при 700 °С, 20 МПа, при содержании воды от 5 до 50%.

Таким образом, значения коэффициента разделения, как видно на рис. 5, образуют две группы, одна из которых характеризуется преобладающими значениями $KD_{Li}^{(LF/L)}$ от 4 до 12, а другая — от 2 до 4. Они отвечают выявленным выше группам, одна из которых соответствует опытам при 800 °С, 10 и 20 МПа, и другая — при 30–50 МПа. Точки, отвечающие опытам при 700 °С, 10 и 20 МПа, попадают в обе области.

Одной из задач эксперимента была оценка того, какое количество лития содержится во флюидной фазе, присутствовавшей в тех опытах, где исходное содержание воды превышало 10 масс.%. Водная фаза была видна при вскрытии ампул. Ее

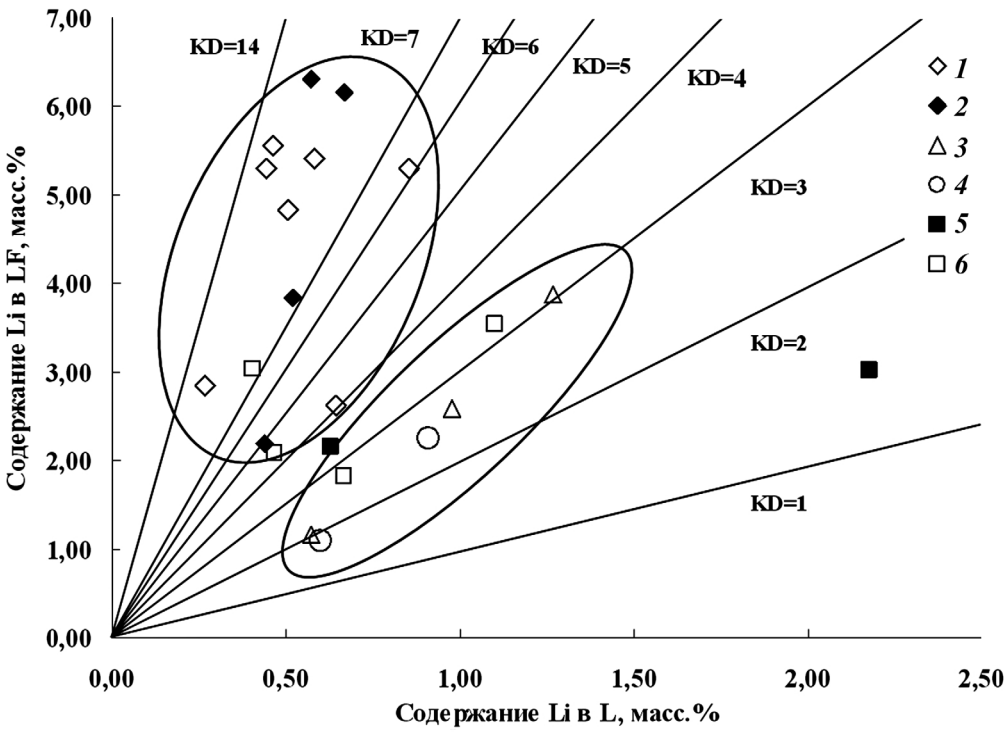


Рис. 5. Распределение Li между щелочноалюмофторидным LF и алюмосиликатным L расплавами при $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=10\text{--}50\text{ МПа}$. Условные обозначения см. на рис. 2

собрали и проанализировали по методике ICP MS, описанной выше. Разумеется, полученная жидкая (закалочная) фаза не могла отвечать по составу флюиду, равновесному с силикатным и солевым расплавами, существовавшими в условиях проведения опытов. Но ее состав дает представление о содержании Li и других элементов в закалочном флюиде (табл. 3), оно значительно ниже, чем содержание в твердых фазах (табл. 2). По-видимому, определенное нами содержание лития во флюиде меньше, чем оно было в условиях эксперимента. Об этом отчасти можно судить по ограниченным данным о растворимости фторидных фаз в воде.

Для криолита растворимость при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $0,13\text{ г/100 г}$, для грейсита при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $0,135\text{ г/100 г}$ раствора [Волков, Жарский, 2005]. Известно, что в интервале от 0 до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворимость этих соединений увеличивается с повышением температуры. Потеря содержания Li могла произойти при оседании осадка на стенках ампулы и твердом образце при охлаждении флюида. Данных о растворимости этих соединений и других Li-содержащих фаз при более высоких значениях температуры не удалось найти.

Разумно предположить, что из алюмосиликатного стекла литий труднее переходит в раствор,

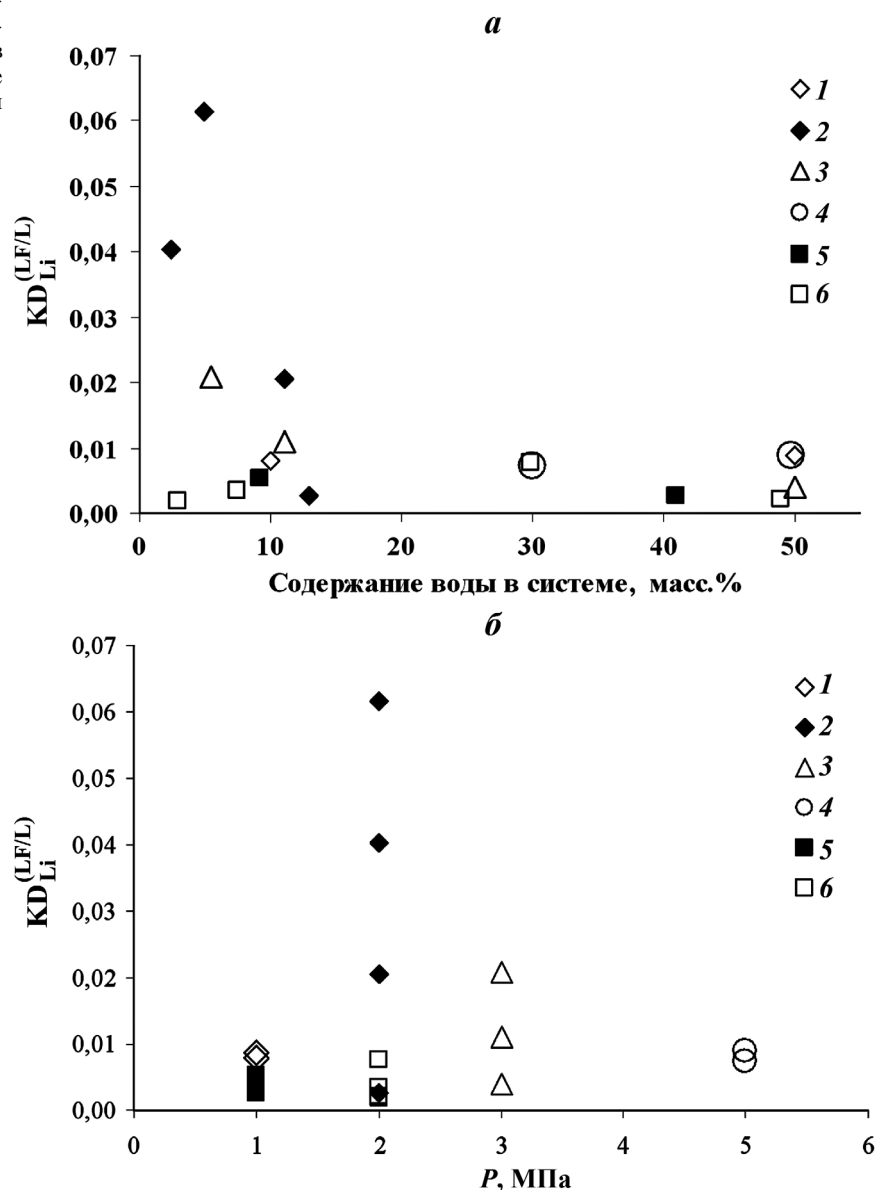
Таблица 3

Распределение Li между закаленными флюидом (FL) и алюмосиликатным стеклом (L)

Показатель	Номер опыта								
	4	7	8	9	10	11	12	13	14
H ₂ O, масс. %	10	50	2,4	4,9	11,1	12,9	5,5	11,1	50
P, МПа	10	10	20	20	20	20	30	30	30
L*	4601	8528	4369	5193	6684	5726	5707	9783	12676
FL**	36,80	75,02	176,48	319,36	137,2	14,55	118,98	107,08	51,64
KD _{Li} ^{(FL/L)***}	0,008	0,009	0,040	0,062	0,021	0,003	0,021	0,011	0,004
Показатель	Номер опыта								
	15	16	17	18	19	20	21	22	
H ₂ O, масс. %	30	49,8	9,2	41	3	7,5	29,9	49	
P, МПа	50	50	10	10	20	20	20	20	
L*	9092	6007	6264	21760	21760	4039	4684	11008	
FL**	65,96	52,99	32,87	55,95	41,05	14,23	35,77	22,55	
KD _{Li} ^{(FL/L)***}	0,007	0,009	0,005	0,003	0,002	0,004	0,008	0,002	

Примечания. $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ — опыты 4–16; $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ — опыты 17–22; * содержание Li в алюмосиликатной фазе L; ** содержание Li во флюидной фазе FL; *** $KD_{Li}^{(FL/L)}$ — коэффициент разделения Li между флюидной (FL) и алюмосиликатной (L) фазами.

Рис. 6. Изменение коэффициента разделения лития между флюидом и алюмосиликатным расплавом (стеклом) $KD_{Li}^{(F/L)}$ в зависимости от содержания воды в системе (а) и давления (б). Условные обозначения см. на рис. 2



чем из солевых фаз глобулей. Коэффициент разделения Li между флюидом и силикатной фазой (табл. 3, рис. 6) очень мал и составляет от 0,002 до 0,006. Хорошо видно (рис. 5, а), что в большинстве опытов $KD_{Li}^{(F/L)}$ практически не зависит ни от первоначального содержания воды в системе (рис. 6, а), ни от давления (рис. 6, б). Лишь в опытах при 800 °С и 20 МПа и при содержании воды в системе меньше 10 масс.% наблюдаются наиболее высокие значения $KD_{Li}^{(F/L)}$ (0,02–0,06). Причина этого максимума пока не установлена.

В предшествующих работах при изучении рассматриваемой системы в условиях 800 °С, 10 МПа [Граменицкий, Шекина, 1993; Граменицкий и др., 2005] и содержании воды в системе 4–12 масс.% был сделан вывод о связи, близкой к линейной, между содержанием лития в силикатной и солевой фазах. Значения коэффициента разделения лития между фазами LF и L составляли 9–14 [Граменицкий и др., 2005]. По новым данным большая часть значений коэффициента разделения $KD_{Li}^{(LF/L)}$

для условий 800 °С, 10 и 20 МПа при содержании 2–20 масс.% воды попадают в тот же интервал и составляют 9–12. Но распределение Li между силикатной и солевой фазами не подчиняется линейной зависимости. Значительно ниже коэффициент разделения лития в опытах при 700 °С, особенно с высоким содержанием воды (30 и 50%). Связь, близкая к линейной, наблюдается в сериях опытов при 800 °С, но при более высоком давлении — 30 и 50 МПа. Однако значения $KD_{Li}^{(LF/L)}$ становятся существенно меньше (2–3).

Рассмотрим зависимость $KD_{Li}^{(LF/L)}$ (табл. 2) от различных факторов: 1) содержания воды в системе; 2) давления; 3) температуры.

Влияние содержания воды в системе. В работах [Граменицкий и др., 2005; Сук, 2017; Holtz et al., 2001] показано, что небольшие добавки воды в силикатно-солевую систему (до ~10 масс.% при давлении 10–20 МПа) практически не влияют на фазовые соотношения в системе, т.е. содержание воды в «недосыщенных по воде» системах, ско-

рее всего, в нашем случае не будет влиять и на величины $KD_{Li}^{(LF/L)}$. Распределение воды между силикатным и алюмофторидным расплавами специально не исследовали, однако и силикатный, и алюмофторидный расплав в присутствии воды относится к системам II (PQ) типа, и в первом приближении можно принять, что содержание воды в обеих фазах близко ($KD_{H_2O}^{(LF/L)} \sim 1$).

Наиболее обширные данные получены для температуры 800 °С. Поэтому мы рассмотрели выборку из опытов, проведенных при 800 °С и давлении 10–20 МПа. Недосыщенными по воде будем считать системы с содержанием воды ~10 масс.% при 10 МПа. Поскольку растворимость воды в силикатном расплаве пропорциональна величине давления в степени 0,5, то при $P=2$ МПа насыщение водой будет равным (масс.% H_2O) $10 \cdot 2^{0,5} = 10 \cdot 1,41 = 14,1$. Итак, из всего массива опытов было выбрано 8 опытов, проведенных в условиях ненасыщенной водой системы, и 3 — с системой, насыщенной водой.

Исследовалась зависимость $\ln(KD_{Li}^{(LF/L)})$ от содержания воды (масс.%) в системе (M_{H_2O}). Получены следующие результаты: для недосыщенной водой системы ($n=8$, $r_{крит}=0,67$ для доверительной вероятности 95%) получено следующее уравнение $\ln(KD_{Li}^{(LF/L)}) = 1,766 + 0,047 \cdot (M_{H_2O})$. Коэффициент корреляции (r) равен 0,48, тогда $r < r_{крит}$ ($r_{крит}$ — табличное значение коэффициента корреляции для определенного числа точек), и значимая корреляция в системе, недосыщенной водой, отсутствует. Это видно на графике (рис. 2). То же самое наблюдается и для насыщенной водой системы ($n=3$, $r_{крит}=0,95$ для доверительной вероятности 95%), полученное уравнение $\ln(KD_{Li}^{(LF/L)}) = 2,525 - 0,013 \cdot (M_{H_2O})$; $r = 0,93$. Корреляция отсутствует (так как $r < r_{крит}$) для доверительной вероятности 0,95. Однако в случае рассмотрения данных для уровня доверительной вероятности 0,90 корреляция становится значимой, так как рассчитанный коэффициент корреляции (0,93) превышает $r_{крит}$ (0,90). В этом случае можно сказать, что имеется тенденция к уменьшению $KD_{Li}^{(LF/L)}$ с увеличением содержания воды в системе при 10 МПа. Для подтверждения этого предположения необходимы дополнительные данные в водонасыщенной части системы при 10 и 20 МПа. Проверка зависимости значений коэффициента разделения от содержания воды для 30 и 50 МПа также не показала значимых зависимостей. Таким образом, можно заключить, что на уровне доверительной вероятности 0,95 содержание воды в системе не влияет на распределение лития между силикатным и алюмофторидным расплавами. Для более низкого уровня доверительной вероятности намечается тенденция к уменьшению $KD_{Li}^{(LF/L)}$ при 10 МПа и 800 °С в области насыщения системы водой. Однако это предположение требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Влияние давления. Зависимости $\ln(KD_{Li}^{(LF/L)})$ от давления (для опытов при 800 °С) описываются уравнением $\ln(KD_{Li}^{(LF/L)}) = 2,582 - 0,404 \cdot P$. Для $n=16$ (использовали данные по всем опытам, так как показано, что содержание воды не оказывает влияния на коэффициент разделения Li) коэффициент корреляции составляет 0,81 (при $r_{крит}=0,48$), среднеквадратическое отклонение $S_x=0,40$, погрешность — 0,22. Влияние давления достаточно велико: при 10 МПа среднее значение $\ln(KD_{Li}^{(LF/L)})$ равно 2,18, при 50 МПа составляет 0,56, т.е. приблизительно в 4 раза меньше. Без логарифмов значения $KD_{Li}^{(LF/L)}$ при 10 МПа в среднем равны ~8,85, при 50 МПа ~1,75 (800 °С), т.е. мы наблюдаем увеличение перераспределения лития в алюмофторидную фазу (относительно алюмосиликатной) при снижении давления.

Отметим, что с увеличением давления возрастает относительное содержание алюминия в алюмосиликатном расплаве, которое мы выразили через уравнение: $Al_{отн}^L = Al/(Al+Si+Na+K+Li)$. Эта величина прямо коррелирует с давлением (P , МПа): $Al_{отн}^L = 0,124 + 0,0161P$; для $n=16$ величина коэффициента корреляции (r) составляет 0,81; среднеквадратичная погрешность (S_x) — 0,015. Еще выше значение корреляции для зависимости атомного количества алюминия в алюмосиликатной фазе расплава: $Al^L = 0,178 + 0,0425P$; $r=0,88$; $S_x=0,03$.

Влияние температуры. Есть возможность сравнить только данные, полученные при давлении 10 МПа для температур 700 и 800 °С. Уменьшение температуры на 100 °С приводит к снижению коэффициента разделения лития ($KD_{Li}^{(LF/L)}$) от 8,85 до 3,35. Это эквивалентно увеличению давления приблизительно на 2,5 МПа.

Зависимость коэффициента разделения лития от давления в системе можно объяснить различными причинами. Изменение фазовых отношений в системе, в частности, при содержании воды в системе выше 10 масс.%, приводит к появлению третьей фазы — свободного флюида, в состав которого должна входить часть лития. Вероятно, тенденция к понижению $KD_{Li}^{(LF/L)}$ при увеличении количества воды, степени насыщения ею силикатного и солевого расплавов на фоне повышения давления связана с перераспределением Li во флюидную фазу. При определенных T и P и в условиях соблюдения равновесия химические потенциалы Li должны быть равны во всех трех фазах — силикатной, солевой и флюидной. Активность Li (и химический потенциал Li) будет меняться в зависимости от давления и растворимости воды в силикатном и солевом расплавах.

Ранее было показано, что в подобной системе с содержанием воды не более 10% [Алферьева и др., 2018], растворимость воды в алюмосиликатной фазе составляет 7–8 масс.% при 800 °С и 10 МПа, а в солевой фазе по расчетным данным — 15–19%.

В опытах, включенных в рассмотрение в статье и содержащих в исходной шихте до 50% воды, пока не определена концентрация воды в алюмосиликатной и солевой фазах. Можно предполагать, что в условиях недосыщенности системы водным флюидом и в условиях ее насыщения возможно изменение значений коэффициента разделения L_i между фазами.

Увеличение давления также может влиять на растворимость воды в обоих расплавах [Baker, Alletti, 2012], а следовательно, и на распределение лития между ними. Известно, что давление влияет не только на фазовые равновесия, но и на распределение компонентов между фазами.

Изменение содержания алюминия в силикатном расплаве (увеличение при повышении давления) может изменять свойства алюмосиликатного расплава и влиять на изменение коэффициента межфазового разделения лития. Таким образом, экспериментальные данные в гранитной системе показывают, что давление существенно влияет на фазовые отношения и распределение компонентов между фазами.

Об этом свидетельствуют и закономерности, выявленные в природе. Например, классификация пегматитов, связанных с редкометалльными гранитами, основана на представлениях о глубинности их формирования. Имеются в виду данные о TP -условиях образования литиевых минералов — сподумена—петалита—эвклипта [London, 2008; Загорский и др., 1997, 2003], служащих индикаторными минералами Li -пегматитов. Литиевые высокофтористые слюды лепидолит и полилит-онит — также характерные реперные минералы редкометалльных пегматитов. Наши данные подтверждают, что вхождение Li в гранитную систему действует в том же направлении, что фтор и вода, обеспечивая уменьшение вязкости расплава и понижение температуры его кристаллизации. Все

эти параметры, по-видимому, существенно воздействуют на характер распределения лития между солевым и силикатным расплавами.

Выводы. 1. В гранитной системе с предельным содержанием воды и фтора, при температуре 700–800 °С и давлении 10–50 МПа литий распределяется в пользу щелочно-алюмофторидного солевого расплава по сравнению с алюмосиликатным расплавом и флюидом.

2. Повышение давления от 10 до 50 МПа приводит к понижению значений коэффициента разделения лития между солевым и алюмосиликатным расплавами в 2–4 раза. При насыщении гранитной системы водой проявляется та же тенденция.

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории Н.Н. Коротаевой, Е.В. Гусевой и В.О. Япаскурту за разработку методики и помощь в проведении анализов. Определение лития проводилось на установке ICP-MS2000 в лаборатории экспериментальной геохимии (кафедра геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и в аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН), за что приносим благодарность сотрудникам этих подразделений.

Финансирование. Аналитические данные получены в лаборатории локальных методов исследования вещества (кафедра петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова) с использованием сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» (Япония) с энерго-дисперсионным спектрометром «Oxford X-Max^N» и электронно-зондового микроанализатора «JEOL JXA-8230», приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Лабораторные исследования поддержаны грантом РФФИ (проект № 16-05-00859).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литий-содержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелин-сиенитовой системе // Геохимия. 2011. № 7. С. 713–728.

Алферьева Я.О., Шекина Т.И., Граменицкий Е.Н. Предельные содержания фтора и воды в гранитных высокоэволюционированных расплавах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 3. С. 70–76.

Андреева И.А., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В. и др. Несмесимость силикатных и солевых (Li , Na , F) расплавов в комендитах проявления Дзарта-Худук (Центральная Монголия): данные изучения расплавных включений // Докл. РАН. 2007. Т. 414, № 4. С. 528–534.

Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В. и др. Состав расплава Li - F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. 2010. Т. 18, № 2. С. 139–167.

Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 163 с.

Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И., Берман И.Б., Попенко Д.П. Концентрирование лития алюмофторидным расплавом в гранитной системе с фтором // Докл. РАН. 1993. Т. 331, № 1. С. 87–90.

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

Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И., Алферьева Я.О., Зубков Е.С. Распределение элементов I и II группы между ликвидусными фазами насыщенной фтором системы Si – Al – Na – K – Li – O – H // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2008. № 6. С. 26–32.

Загорский В.Е., Макагон М.В., Шмакин Б.М. Редкометалльные пегматиты. Новосибирск: Наука, 1997. 285 с.

Загорский В.Е., Макагон В.М., Шмакин Б.М. Систематика гранитных пегматитов // Геология и геофизика. 2003. Т. 44, № 5. С. 422–435.

Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С. и др. Межфазовое разделение редких и редкоземельных

элементов в силикатно-фторидных системах при $T=800-1200$ °C и 1–2 кбар (экспериментальные исследования) // Докл. РАН. 2019. Т. 48, № 5. С. 595–599.

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.

Соловова И.П., Гирнис Ф.А., Коваленко В.И. Жидкостная несмесимость в системе пантеллеритовый расплав–F–Cl // Докл. РАН. 2010. Т. 433, № 3. С. 390–393.

Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. М.: КДУ, Университетская книга, 2017. 238 с.

Сырицо Л.Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002. 360 с.

Шаповалов Ю.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И. и др. Жидкостная несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным) // Петрология. 2019. Т. 27, № 5. С. 577–597.

Baker D.R., Alletti M. Fluid saturation and volatile partitioning between melts and hydrous fluids in crustal

magmatic systems: The contribution of experimental measurements and solubility models // Earth. Sci. Revie. 2012. N 114. P. 298–324.

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, N 1. P. 1–14.

London D. Pegmatites // Canad. Miner. Spec. Public. 2008. Vol. 10. 368 p.

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

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. et Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69, N 11. P. 2847–2860.

Поступила в редакцию 09.11.2020

Поступила с доработки 28.01.2021

Принята к публикации 28.01.2021