

На правах рукописи

АЛФЕРЬЕВА Яна Олеговна

**Явления силикатно-солевой жидкостной несмесимости в модельной
гранитной и нефелин-сиенитовой системе Si-Al-Na-Li-H-F-O**

Специальность 25.00.04 – петрология, вулканология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва-2012

Работа выполнена на кафедре петрологии геологического факультета Московского государственного университета имени Ломоносова (МГУ)

Научный руководитель:

доктор геолого-минералогических наук
Граменицкий Евгений Николаевич

Официальные оппоненты:

Котельников Алексей Рэдович
доктор геолого-минералогических наук,
заведующий лабораторией Радиоэкологии
Института экспериментальной минералогии
РАН

Бычков Андрей Юрьевич
кандидат геолого-минералогических наук,
доцент геологического факультета МГУ

Ведущая организация:

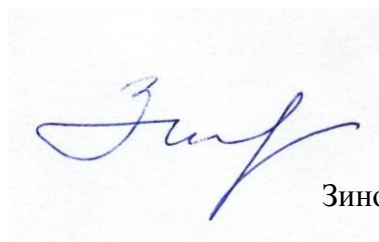
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии РАН
(ИГЕМ РАН)

Защита состоится «5» октября 2012 г. в 14:30 час. в ауд. 415 на заседании диссертационного совета Д 501.001.62 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, Геологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Отдела диссертаций Фундаментальной библиотеки Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., 27).

Автореферат разослан «3» сентября 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук



Зиновьева Н.Г.

Общая характеристика работы

Актуальность изучения явлений силикатно-солевой жидкостной несмесимости определяется важной ролью глубоко эволюционированных, богатых солевыми компонентами, магматических расплавов в процессах концентрирования рудного вещества и формирования эндогенных месторождений редких металлов и необходимостью количественной и качественной характеристики физико-химических равновесий в высокофтористых магматических системах.

Цель работы – установление фазовых отношений в субликвидусной области экспериментальной системы Si-Al-Na-Li-H-F-O при температуре $T=800^{\circ}\text{C}$ и давлении $P=1\text{кбар}$, соответствующих условиям зарождения и существования гранитных и нефелин-сиенитовых магм в земной коре. Изучение явления несмесимости алюмосиликатного и алюмофторидного расплавов.

Задачи исследования. 1) Систематическое изучение фазовых отношений в системе при заданных параметрах эксперимента. Оконтурирование поля сосуществования алюмосиликатного и алюмофторидного расплавов. 2) Изучение распределения элементов между двумя расплавами. 3) Определение содержания фтора в алюмосиликатном расплаве различного состава, равновесном с богатыми фтором фазами: криолитом, топазом и алюмофторидным расплавом. 4) Сопоставление полученных экспериментальных данных с данными по топаз- и криолитсодержащим гранитам.

Научная новизна. Впервые установлены фазовые отношения и построена соответствующая фазовая диаграмма для кварцнормативной части экспериментальной системы Si-Al-Na-Li-H-F-O при температуре $T=800^{\circ}\text{C}$ и давлении $P=1\text{кбар}$. Оконтурировано поле сосуществования алюмосиликатного и алюмофторидного солевого расплавов. Показано значительное влияние лития на границы области стабильности алюмофторидного расплава. Проведено изучение максимальных значений содержания фтора в алюмосиликатном расплаве, находящемся в равновесии с топазом, криолитом или алюмофторидным расплавом. Экспериментально доказана возможность существования силикатно-солевой жидкостной несмесимости в расплавах природных высокодифференцированных пород. Установлено, что кварцнормативный алюмосиликатный расплав, находящийся в равновесии с алюмофторидным, имеет широкие вариации составов, по соотношениям главных компонентов близкий к составам топаз- и криолитсодержащих гранитов. Нефелиннормативный алюмосиликатный расплав при параметрах эксперимента имеет высокие содержания фтора, не реализующиеся в природных системах.

Установлены значения коэффициентов разделения тантала и ниобия между двумя сосуществующими расплавами. Показана роль алюмофторидного расплава в увеличении содержания тантала относительно ниобия в конечных дифференциатах магмы.

Впервые проведена примерная оценка содержания воды в солевом алюмофторидном расплаве.

Практическая значимость. Полученные в диссертации результаты могут найти широкое применение при изучении условий эндогенного рудообразования в высокодифференцированных разностях гранитов и нефелиновых сиенитов; при интерпретации парагенезисов минералов и составов расплавных включений. Данные могут быть использованы при численном моделировании процессов кристаллизации богатых фтором алюмосиликатных расплавов. Результаты работы внедряются в учебный процесс и используются при проведении курса «Экспериментальная и техническая петрография» на кафедре петрологии геологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.

Фактический материал и методы исследования. Основу работы составляют результаты изучения продуктов 72 оригинальных экспериментов. Эксперименты проводились на установке высокого давления УВД в лаборатории экспериментальной и технической петрографии кафедры петрологии геологического факультета МГУ им. Ломоносова и в Институте экспериментальной минералогии РАН (г.Черноголовка). Продукты экспериментов исследовались методами энерго-дисперсионного микроанализа (каф. петрологии МГУ), лазерной абляции (ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург), вторично-ионной масс-спектрометрии (ЯФ ФТИАН, Ярославль), рамановской спектроскопии (Потсдам, Германия), рентгено-фазового анализа (каф. кристаллографии МГУ).

Основные защищаемые положения.

1. В модельной системе Si-Al-Na-Li-H-F-O при температуре 800°C и давлении 1 кбар установлены фазовые отношения, в том числе оконтурена область жидкостной несмесимости, которая распространяется как на нефелин-, так и, частично, на кварцнормативные области составов алюмосиликатного расплава. Существование области несмесимости обусловлено вхождением лития в систему.
2. При образовании несмешивающегося с алюмосиликатным фторидного расплава тантал и ниобий распределяются в силикатный расплав. При этом в силу различных коэффициентов разделения отношения тантала к ниобию в алюмосиликатном расплаве возрастают, что соответствует увеличению значения этого геохимического индикатора в остаточном гранитном расплаве.
3. Экспериментально полученные фазовые отношения в общих чертах воспроизводят составы природных топаз- и криолитсодержащих гранитов. В природных системах на заключительных стадиях кристаллизационной дифференциации доказана возможность образования солевых жидкостей в равновесии с алюмосиликатными расплавами.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 16 работ. Из них две статьи в рецензируемых журналах, два доклада на международных

конференциях: 33 IGC, 2008 (Осло, Норвегия) и Hutton VI, 2007 (Стелленбос, ЮАР). В разные годы материалы диссертации докладывались на Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле» (РГГРУ), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (МГУ), Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ЕСМПГ (ГЕОХИ РАН), Ломоносовских чтениях, секция: геология (МГУ), Всероссийском петрографическом совещании (Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург), Всероссийском совещании по экспериментальной минералогии (ИЭМ РАН, Черногоровка).

Структура и объем работы. Работа состоит из четырех глав, одна из которых содержит 7 разделов, двух приложений и списка библиографии. В работе содержится 43 рисунка и 10 таблиц. Общий объем составляет 140 страниц. Список литературы включает 136 наименований.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю Граменицкому Евгению Николаевичу за постановку задачи исследования, чуткое руководство и необходимую помощь в работе.

Автор признательна В.О.Япаскурту, Н.Н.Коротаевой, Е.В.Гусевой за помощь в проведении микрозондовых исследований. Особую благодарность выражаю Т.И.Щекиной, П.Ю.Плечову, а также всем сотрудникам кафедр петрологии и геохимии, которые принимали участие в обсуждении отдельных аспектов работы.

Глава 1 Литературный обзор и постановка задачи.

К породам фтористого профиля относятся породы, которые в качестве аксессуарных, а иногда и породообразующих, содержат различные богатые фтором минералы. В гранитах такими минералами являются топаз, криолит, хиолит, эльпасолит и др., в щелочных агпаитовых породах – виллиомит. Слюды и амфиболы этих пород также характеризуются высоким содержанием фтора. Помимо минералогических признаков в составе расплавных включений в минералах этих пород отмечаются повышенные, гораздо выше кларковых, концентрации фтора.

Как правило, всем породам, образованным из богатых фтором магм и содержащим в своем составе фториды, сопутствует та или иная редкометальная минерализация. Основным механизмом накопления редких металлов является процесс кристаллизационной дифференциации. В результате остаточные порции расплава обогащаются танталом, ниобием, гафнием, скандием, цезием, ураном, редкоземельными элементами и др., а также водой, фтором, литием. Вследствие ограниченной растворимости воды в расплаве на позднемагматических стадиях происходит отделение флюида, которому приписывается ведущая роль в формировании сопутствующих гидротермальных месторождений олова, вольфрама и молибдена. В равновесии расплав – флюид почти все элементы концентрируются в расплаве и только их небольшие количества перераспределяются во флюид. При таких коэффициентах разделения рудных металлов отделение водного

флюида не может быть решающим фактором в процессе образования месторождений. Наряду с отделением водного флюида естественным процессом продолжения кристаллизационной дифференциации силикатного расплава является образование равновесного солевого расплава. В основе этого явления лежит ограниченная растворимость солевых компонентов в силикатном расплаве. Именно эти расплавы в настоящее время многими исследователями рассматриваются как наиболее реальные фазы-концентраторы большого количества редких металлов (Сперр, 1933; Smith, 1948; Ферсман, 1960; Ермаков, 1960; Долманова, 1966; Рябчиков, 1971; Когарко, Рябчиков, 1978; Когарко, Кригман, 1981; Граменицкий и др., 2005).

Силикатно-солевая жидкостная несмесимость экспериментально получена в работах (Ольшанский, 1957; Ершова, Ольшанский, 1958; Мелентьев и др., 1967; Брагина, Анфилогов, 1977; Делицын, Мелентьев, 1970; Когарко, Кригман, 1970, 1981; Анфилогов и др., 1990; Д.С.Глюк и др. 1977; Римкевич, Маракушев, 1978; Граменицкий и др., 2005; Dolejs & Baker, 2007a и др.). В работе Граменицкого и др. (2005) показано существенное влияние лития на границы области стабильности солевого расплава.

Глава 2. Методика эксперимента.

Опыты проводили при $T=800^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{кбар}$ в платиновых ампулах закалочным методом на гидротермальной установке высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором. В качестве исходных веществ для опытов использовали реактивы SiO_2 , NaAlO_2 , AlF_3 , NaF , LiF , Al_2SiO_5 . В некоторых опытах в состав исходной шихты также вводили в виде оксидов Ta и Nb в количестве 1мас.% каждого в пересчете на металл. Это не приводило к изменению фазовых отношений в системе. Количество воды составляло 10% от массы навески.

Продукты опытов исследовали при помощи микрозондового комплекса на базе растрового электронного микроскопа «Jeol ISM-6480LV» с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа. Содержания Si, Al, Na, F определяли энерго-дисперсионным спектрометром по специальной методике, разработанной в лаборатории. Флюидную фазу не исследовали. Нижний предел определения (в весовых процентах) F составляет 0,05%, Na, Al, Si – 0,02%. Точность определения равна ± 10 отн.% при содержаниях до 1 мас.%; ± 5 отн.% при содержании до 5 мас.%; ± 2 отн.% при содержаниях от 5 мас.%. Содержания лития в фазах определяли методом лазерной абляции во ВСЕГЕИ, г.Санкт Петербург. Содержание воды определяли в институте г. Потсдам (Германия) методом Рамановской спектроскопии. Расчет количества воды в алюмосиликатных стеклах осуществлялся по методу, описанному в работах (Thomas, 2000, 2006). Рентгенофазовый анализ проводили на кафедре кристаллографии и кристаллохимии МГУ на порошковом дифрактометре ДРОН УМ 1.

С целью точного разделения равновесных и закалочных фаз некоторые эксперименты проводились дважды: на установке с воздушной закалкой (каф. петрологии МГУ) и на установке с быстрой закалкой с выбрасыванием ампулы в холодную зону (в институте ИЭМ РАН, г. Черноголовка).

Установка с быстрой закалкой позволяет в течение 1-2 мин. сбросить температуру ампулы с 800 до 130-160°C. Существенное изменение размера зерен и характера их распределения по образцу в зависимости от скорости закалки служило подтверждением их закалочного, неравновесного в условиях эксперимента, происхождения. Если фаза значительно не изменяла свой размер при разных способах закалки, считалось, что она является равновесной в условиях эксперимента.

Глава 3. Результаты экспериментов.

(Обоснование 1-го защищаемого положения)

В качестве продуктов экспериментов при $T=800^{\circ}\text{C}$ и $P=1\text{кбар}$ в разных опытах получены следующие фазы: кварц, корунд, криолит, топаз, продукты закалки алюмофторидного и алюмосиликатного расплава (Рис. 1). Образование алюмофторидных фаз и топаза обусловлено насыщением ими алюмосиликатного расплава в связи с заданным в опытах высоким содержанием фтора.

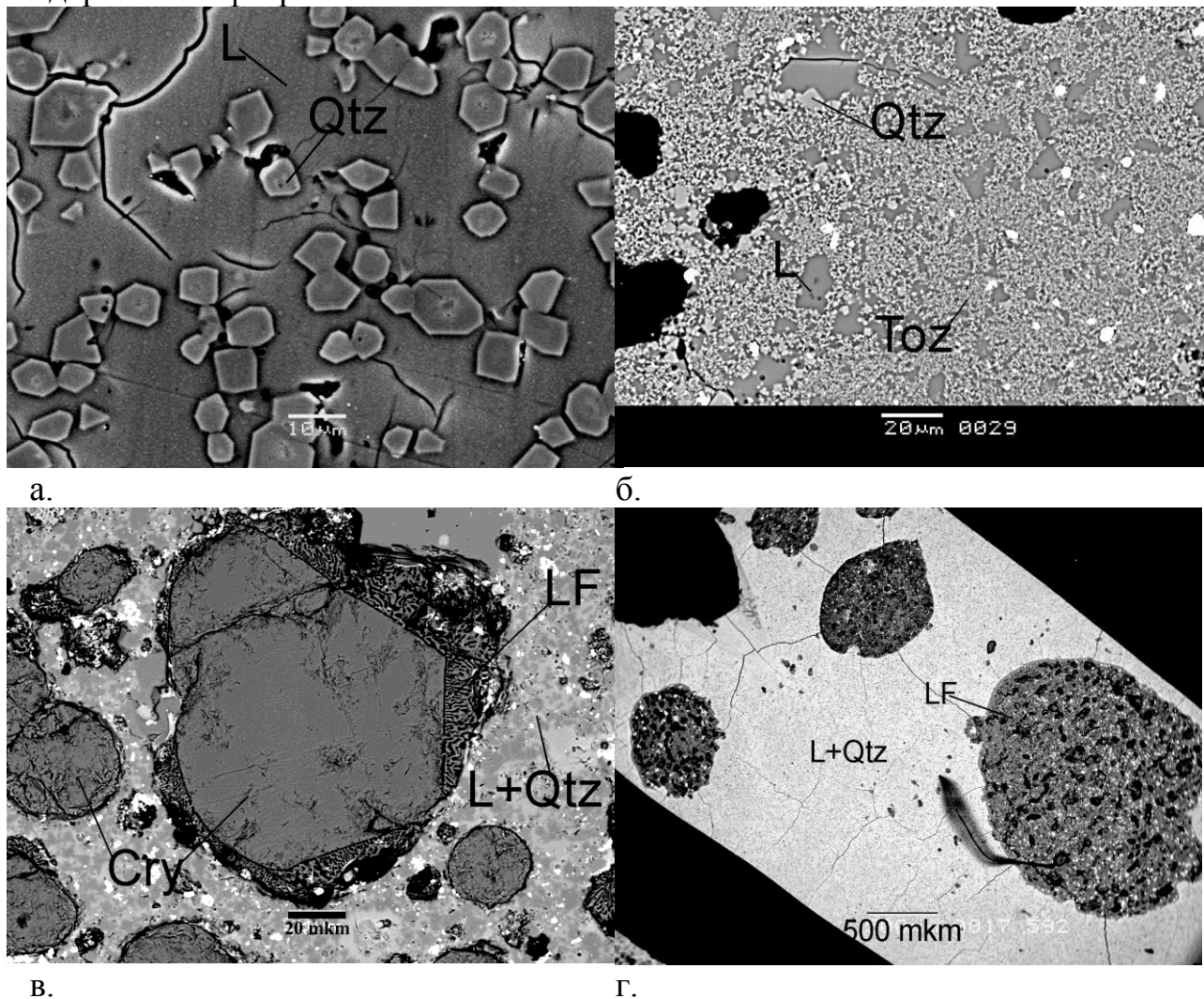
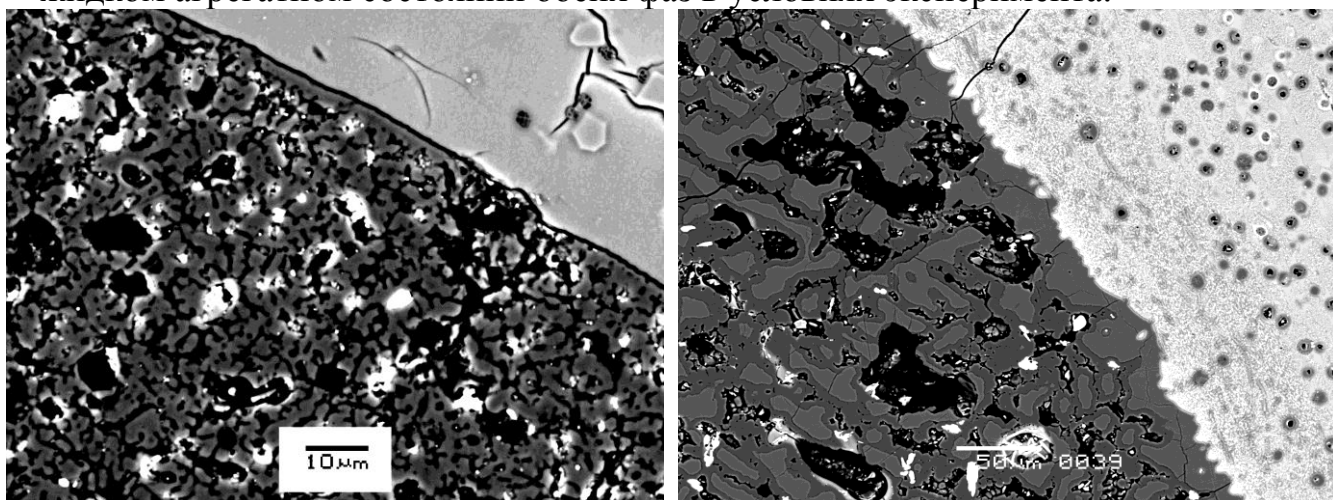


Рисунок 1. Фазы продуктов опытов: а) кварц, б) топаз, в) криолит, г) глобулы продуктов закалки алюмофторидного расплава в алюмосиликатном стекле.

В исследованной экспериментальной системе установлено несколько различных равновесных фазовых ассоциаций: алюмосиликатный расплав –

алюмофторидный расплав, алюмосиликатный расплав – криолит, алюмосиликатный расплав – топаз. К двум последним при повышенном содержании кремния в системе в качестве равновесной фазы добавляется кварц, образуя трехфазное равновесие. *Алюмосиликатное стекло* в большинстве случаев является фазой, занимающей значительный объем образца и включающей в себя все остальные фазы, т.е. условия экспериментов относятся к ликвидусу системы. *Кварц* образует небольшие (3-10 мкм), часто изометричные, хорошо ограненные кристаллы, равномерно распределенные по всему объему алюмосиликатного стекла. *Корунд* в продуктах опытов представлен удлиненными микролитами, размером 1-3 мкм. *Криолит* обычно представлен округлыми кристаллами, редко кристаллы имеют хорошо выраженные грани (Рис. 1в). Размер кристаллов криолита в разных экспериментах варьирует от 50 до 500 мкм. Все кристаллы криолита имеют характерные признаки, описанные в работе (Граменицкий и др. 2005), позволяющие отличать их от продуктов закалки алюмофторидного расплава., *Алюмофторидный расплав* плохо поддается закалке, поэтому в продуктах опытов он является агрегатом закалочных кристаллов (Рис. 2). Закалочные фазы представлены криолитом, криолитионитом, грайситом, хиолитом и др. Истинным составом фторидного расплава (исключая содержание воды) в условиях опытов является валовой состав всей смеси закалочных фаз. Продукты закалки алюмофторидного расплава, как правило, формируют округлые выделения (глобули) с вариациями размеров поперечного сечения от 5 мкм до 2 мм (Рис. 1г). В некоторых случаях продукты закалки алюмофторидного расплава образуют сплошной слой, расположенный в верхней части ампулы, который часто несет следы слияния капель расплава. Часто встречаются округлые включения силикатного стекла в глобулях алюмофторидного расплава, что однозначно свидетельствует о жидком агрегатном состоянии обеих фаз в условиях эксперимента.



а.

б.

Рисунок 2. Глобули алюмофторидного расплава и алюмосиликатное стекло, закаленные разными способами. а) быстрая закалка, б) обычная (воздушная) закалка. На снимках слева внизу – часть глобуля алюмофторидного расплава, состоящего из закалочных кристаллов криолита, криолитионита и др., справа сверху – алюмосиликатное стекло.

Таблица 1. Составы полученных фаз в атомных процентах элементов, нормированные на 100% от суммы кремния, натрия, лития, фтора и кислорода. Содержание натрия в алюмосиликатном стекле пересчитано в зависимости от размера площади анализа.

№ эксп.	Фаза	Si	Al	Na	Li	F	O
Равновесие L + LF							
526*	L	22.3	4.7	4.0	не опр.	10.6	58.3
530*	L	17.3	7.3	7.3	не опр.	15.0	53.1
	LF	1.1	9.8	17.2	не опр.	66.5	5.4
531*	L	17.1	8.4	7.1	не опр.	10.6	56.8
	LF	0.3	9.1	15.0	не опр.	72.5	3.0
594	L	22.8	5.1	3.1	0.5	6.8	61.7
	LF	0.9	9.0	20.9	4.3	60.7	4.1
597	L	20.9	5.1	4.5	0.4	11.5	57.6
	LF	1.5	9.7	17.6	4.2	61.9	5.0
598	L	18.2	6.3	5.0	0.8	15.8	53.9
	LF	1.1	9.2	14.4	14.6	56.0	4.7
599	L	11.1	9.3	9.3	не опр.	34.5	35.8
	LF	2.4	9.8	14.7	не опр.	63.1	10.0
621	L	17.8	6.5	10.5	не опр.	15.0	50.3
	LF	1.1	7.4	21.0	не опр.	62.5	8.1
622	L	16.5	7.2	10.4	не опр.	18.7	47.1
	LF	0.7	7.6	23.1	не опр.	63.6	5.0
641*	L	13.7	9.4	8.0	не опр.	28.0	41.0
	LF	1.8	12.7	15.6	не опр.	62.0	7.9
696*	L	20.5	7.5	3.2	не опр.	7.1	61.8
	LF	2.7	11.2	15.0	не опр.	62.7	8.4
Равновесие L + Cry ± LF ± Qtz							
527*	L	21.3	5.1	3.5	не опр.	12.3	57.8
	LF	1.1	10.2	17.9	не опр.	67.6	3.2
	Cry	не обн.	10.4	26.3	не опр.	63.2	не обн.
593	L	22.1	4.7	4.2	1.0	5.2	62.8
	LF	0.8	12.9	26.6	4.2	51.3	4.1
	Cry	не обн.	9.5	29.7	3.4	55.9	1.5
596	L	21.3	5.0	2.6	1.2	6.3	63.6
	Cry	0.1	10.2	24.5	3.3	60.7	1.2
Равновесие L + Toz ± Qtz							
571	L	22.3	5.6	2.7	не опр.	6.6	62.8
573	L	22.9	5.9	3.0	не опр.	6.2	62.0
690*	L	23.7	4.6	2.1	не опр.	7.7	62.1
691*	L	22.6	5.6	3.1	не опр.	6.3	62.5
698*	L	23.1	5.0	1.8	не опр.	6.8	63.2
699*	L	24.5	4.3	1.9	не опр.	5.6	63.8

Продолжение таблицы 1.

№ эксп.	Фаза	Si	Al	Na	Li	F	O
Равновесие L + Cor							
529*	L	11.8	11.5	7.3	не опр.	23.6	45.8
Не достигнуто насыщение по богатым фтором фазам							
528*	L	11.7	11.2	7.3	не опр.	28.4	41.4
693*	L	15.3	7.3	8.0	не опр.	24.3	45.1
694*	L	16.2	7.7	7.5	не опр.	21.3	47.3

Примечания: * - эксперименты, которые дублировались на установке с быстрой закалкой; не опр. – данный элемент не анализировался; не обн. – содержание элемента ниже предела обнаружения. Фазы: L – алюмосиликатное стекло, LF – алюмофторидный расплав, Cry – криолит.

Равновесие алюмосиликатный расплав – алюмофторидный расплав (L-LF). Для литийсодержащей части системы данное равновесие является наиболее распространенным (Табл. 1). Оно реализуется в кварц- и в нефелиннормативной области составов алюмосиликатного расплава (Рис. 3), коэффициент агпаитности $Ka=(Na+Li)/Al$ которого может принимать значения от 0,7 до 1,4. Алюмофторидный расплав также не имеет постоянного химического состава, т.к. он напрямую зависит от состава сосуществующего алюмосиликатного расплава: с уменьшением количества алюминия в алюмосиликатном расплаве уменьшается его содержание в алюмофторидном. Атомное отношение Al/Na в алюмофторидном расплаве может меняться в пределах от 20/80 до 40/60 (Табл. 1).

В условиях равновесного сосуществования двух расплавов коэффициент разделения $Kp=C^L/C^{LF}$ натрия не является постоянной величиной он варьирует от 0,1 до 0,7, т.е. натрий существенно перераспределяется в алюмофторидный расплав. При этом с ростом концентрации натрия в алюмосиликатном расплаве увеличивается значение коэффициента разделения. От содержания кремния в расплаве наблюдается обратная тенденция.

Отмечается общая тенденция к увеличению максимального содержания фтора в алюмосиликатном стекле с уменьшением содержания в нем кремния от 6 ат.% фтора при 23 ат.% кремния до 34 ат.% фтора при количестве кремния 11 ат.% (ат.% от суммы атомных количеств Si+Al+Na+F+O).

Равновесие алюмосиликатный расплав – криолит. Это равновесие осуществляется для небольшого количества экспериментов в кварцнормативной области составов алюмосиликатного расплава. В нескольких экспериментах, равновесной фазой которых являлся криолит, также образовался алюмофторидный расплав и кварц.

В изученной системе практически весь криолит имеет примесь лития. Отмечается прямая корреляция между содержаниями лития в криолите и в равновесном алюмосиликатном расплаве. При этом литий преимущественно

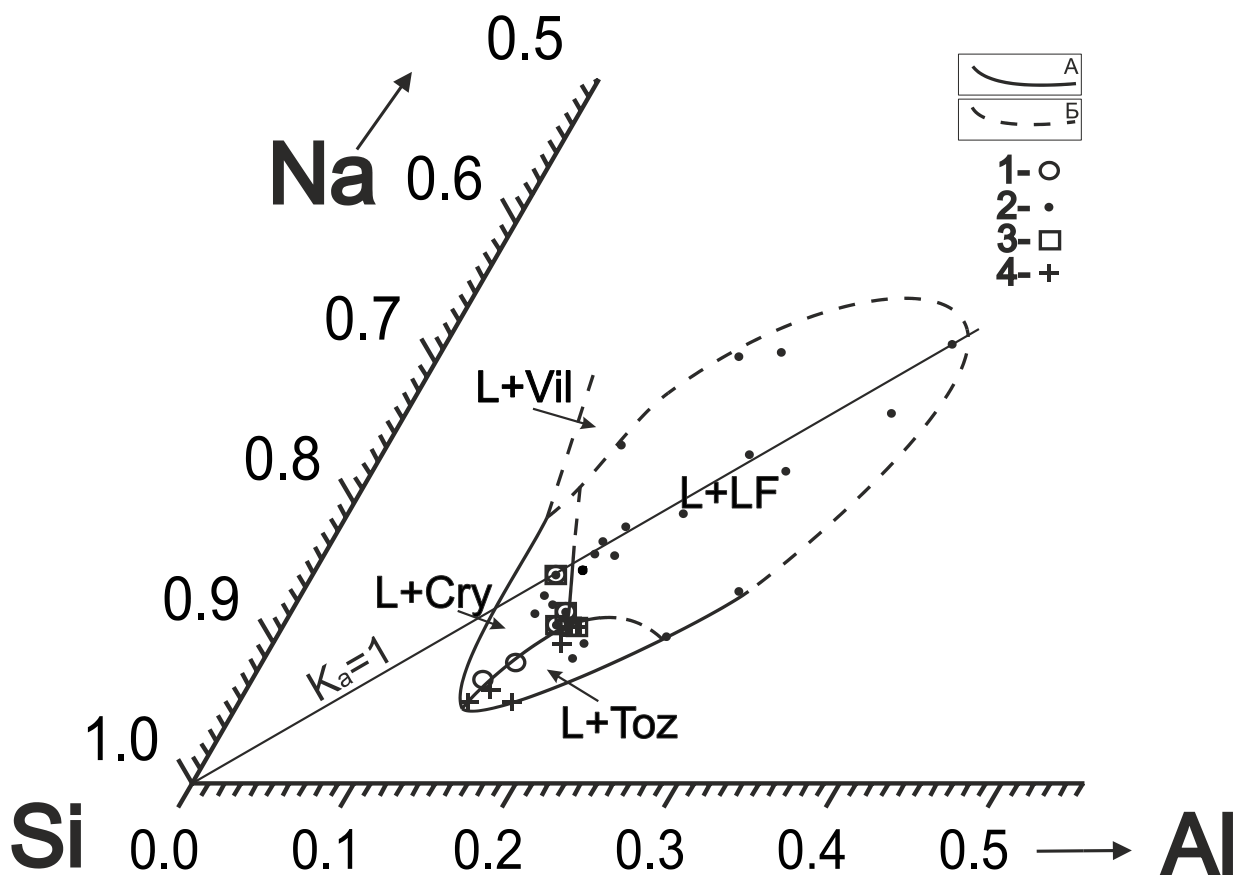


Рисунок 3. Проекция призмы $\text{SiO}_2\text{-AlO}_{1,5}\text{-NaO}_{0,5}\text{-SiF}_4\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ на основание Si-Al-Na составов алюмосиликатных стекол (в ат.% элементов от суммы Si+Al+Na) при $T=800^\circ\text{C}$ и $P=1\text{кбар}$.

Условные обозначения: А, Б – границы устойчивости алюмосиликатного расплава и его составов, равновесных с различными фазами (А – достоверные границы, Б – границы, требующие дополнительного уточнения).

Значками обозначены высокофтористые фазы, существующие с алюмосиликатным расплавом в данной точке: 1- криолит; 2- алюмофторидный расплав; 3- кварц, 4- топаз.

распределяется в пользу криолита. Максимальное отмеченное содержание лития в криолите составляет 3,4 ат.% (Табл. 1). При дальнейшем росте количества лития устойчивой алюмофторидной фазой становится алюмофторидный расплав. Коэффициент разделения лития между алюмосиликатным расплавом и криолитом близок к значению, равному 0,4. При содержании лития в алюмофторидной фазе около 4 ат.% отмечается фазовый переход криолит – алюмофторидный расплав. Этот переход отражается в резком изменении значений коэффициента разделения лития. Для равновесия силикатного и фторидного расплавов значение K_r^{Li} между двумя расплавами составляет 0,1-0,3, что всегда несколько меньше значений коэффициентов разделения для пары L-Cry.

Равновесие алюмосиликатный расплав – топаз реализуется в наиболее бедной щелочами части системы. В дополнение к равновесию топаза и алюмосиликатного расплава в наиболее кремнекислых составах получается кварц. Топаз является силикатной фторсодержащей фазой. Его роль двояка: с

одной стороны он как богатая алюминием силикатная фаза ограничивает расширение поля стабильности алюмосиликатного расплава в область низких содержаний щелочей, с другой – в качестве фторсодержащей фазы он маркирует максимум содержания фтора в алюмосиликатных расплавах данного состава. Топаз стабилен с расплавами содержащими Si=22-25 ат.%, Al=4-6 ат.%, Na =2-3 ат.%.

Обоснование 2-го защищаемого положения

Изучение *распределения тантала и ниобия между двумя расплавами* проводили для трех экспериментов. Во всех описываемых продуктах опытов рудная фаза отмечается только в пределах глобулей закалки алюмофторидного расплава, в алюмосиликатном стекле рудной фазы не обнаружено. Рудные минералы имеют неправильную червеобразную форму, часто ксеноморфную по отношению к закалочным кристаллам криолита (Рис. 4). Они равномерно распределены по всей площади глобулей. Размер их в среднем составляет 1-2 мкм в поперечнике и около 20 мкм в длину. Состав из-за малых размеров точно измерить не удастся. Среди анионов в рудной фазе заметно преобладает кислород, в небольших количествах, возможно, содержится фтор. Из катионов, помимо тантала и ниобия, в небольших количествах (около 3 мас.%) отмечается кремний и натрий. Количество ниобия больше, чем тантала, примерно в четыре-пять раз.

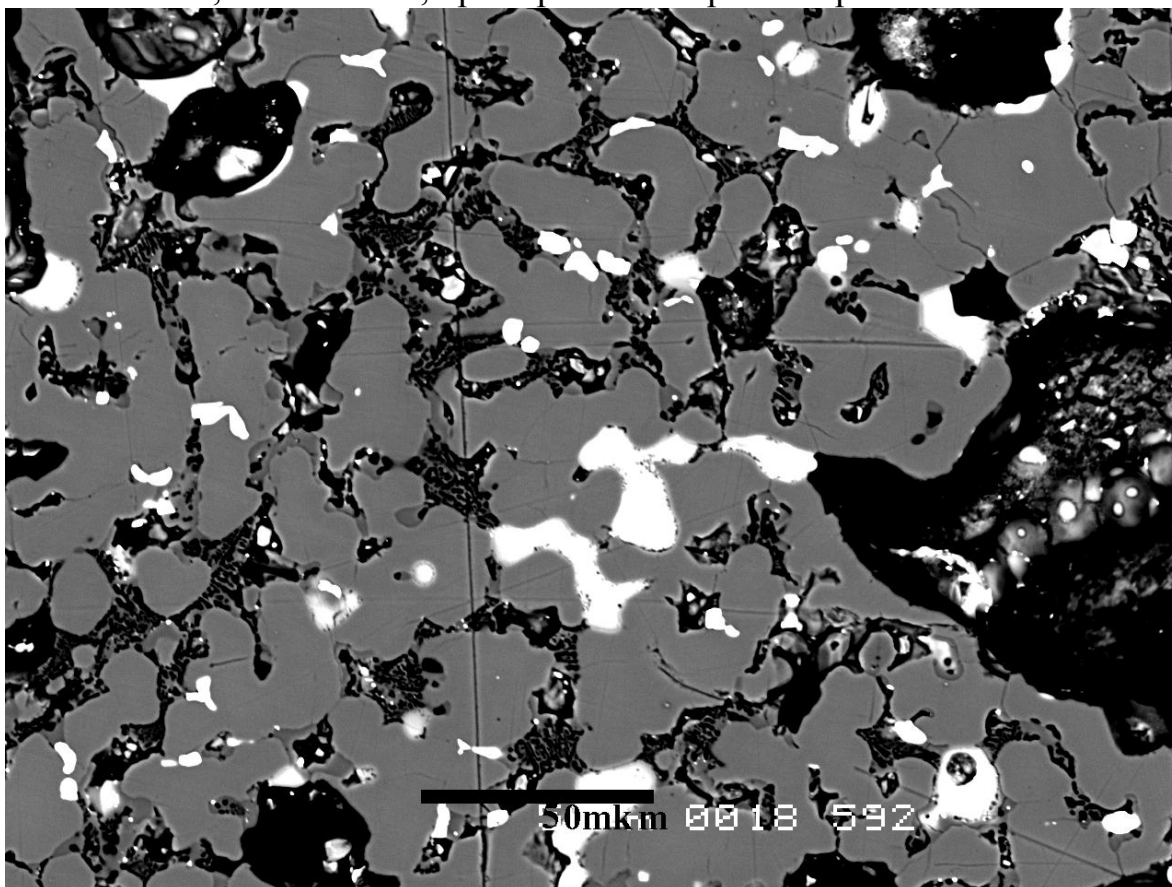


Рисунок 4. Продукты закалки алюмофторидного расплава. Ксеноморфизм рудной фазы (белые червеобразные зерна) относительно криолита (светло-серые изометричные кристаллы). Темно-серое – фториды и алюмофториды лития и натрия.

Процесс образования таких рудных обособлений так же, как и всех минералов внутри глобулей, носит закалочный характер. В алюмосиликатном расплаве произведение растворимости соединений тантала и ниобия достигнуто не было.

Значения коэффициентов разделения тантала и ниобия между двумя расплавами значительно отличаются друг от друга (Табл.2). Коэффициент тантала $K_{Ta} = C_{Ta}^L / C_{Ta}^{LF}$ изменяется от 3,8 до 6,6. Кр ниобия для разных исходных составов меняется в диапазоне 1,4 – 1,7. Таким образом, оба элемента концентрируются в алюмосиликатном расплаве более эффективно, чем в алюмофторидном. При этом коэффициент разделения тантала существенно выше, чем ниобия. При равном исходном содержании этих элементов в системе после отделения солевого расплава содержание тантала в алюмосиликатном расплаве увеличивается относительно содержания ниобия (Рис. 5). В остаточном силикатном расплаве происходит рост количества тантала относительно ниобия, не вызванный кристаллизацией танталониобатов.

Таблица 2. Значения коэффициентов разделения $K_p = C^L / C^{LF}$ тантала и ниобия между алюмосиликатным стеклом и продуктами закалки алюмофторидного расплава, рассчитанные по данным измерений методом энерго-дисперсионного анализа при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Номер опыта	Ta			Nb		
	C^L , мас.%	C^{LF} , мас.%	Kp	C^L , мас.%	C^{LF} , мас.%	Kp
594	1.8	0.5	3.8	1.3	0.8	1.7
597	1.6	0.2	6.4	1.1	0.8	1.4
598	1.3	0.2	6.6	1.1	0.7	1.7

По данным (Бородулин и др., 2009) в равновесии силикатный расплав – водный флюид коэффициенты разделения тантала изменяются от примерно 130 до 280, ниобия – от 40 до 110. Как и в случае равновесия двух расплавов эти металлы распределяются в силикатный расплав. Столь высокие значения коэффициентов – следствие очень низкого содержания этих металлов в водном флюиде. При этом, два изученных равновесия: силикатный расплав – солевой расплав и силикатный расплав – водный флюид имеют немаловажные общие черты. Одной из них является повышенное значение коэффициентов разделения тантала относительно коэффициентов разделения ниобия. Отделение от силикатного расплава как водного флюида, так и солевого расплава приводит к росту в остаточном силикатном расплаве отношения Ta/Nb. При этом, как видно из рис. 6, отношение Ta/Nb в силикатном расплаве, равновесном с соевым расплавом несколько выше, чем в паре силикатный расплав – флюид.

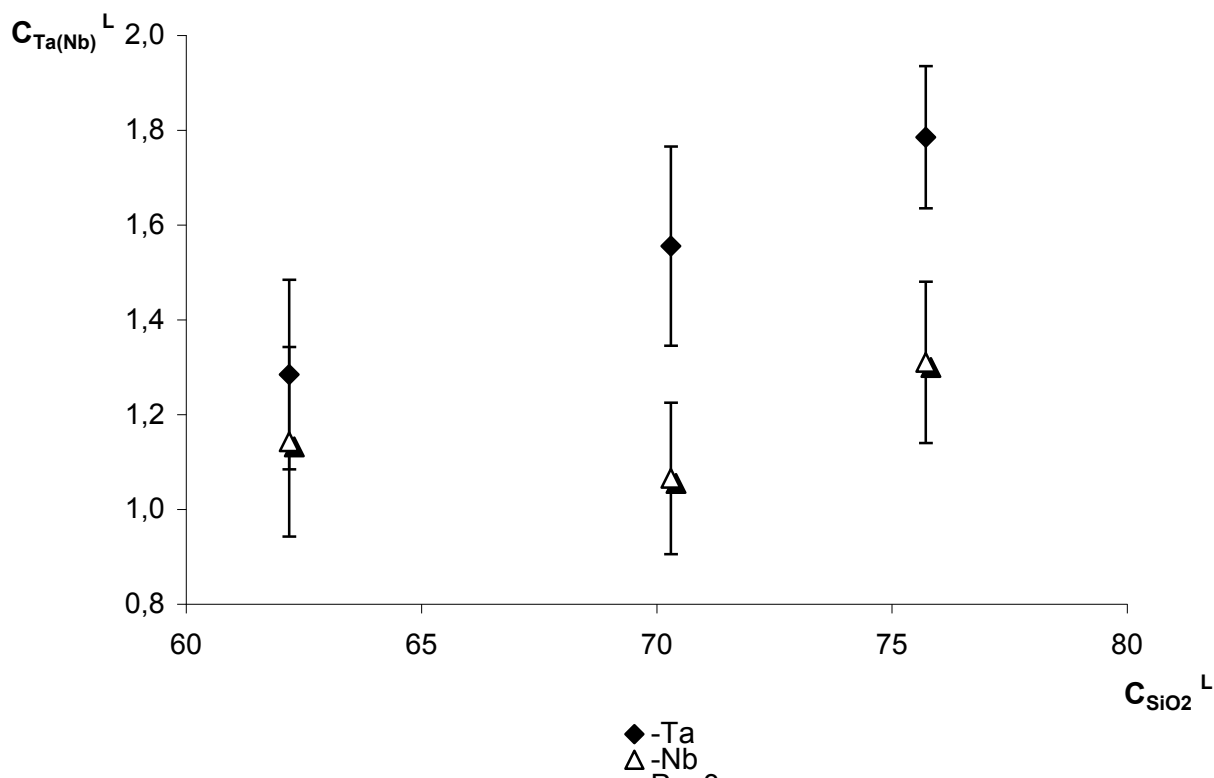


Рисунок 5. Концентрации тантала и ниобия в алюмосиликатном стекле, сосуществующем с продуктами закалки алюмофторидного расплава, в зависимости от содержания в нем кремнезема. Все в мас. %.

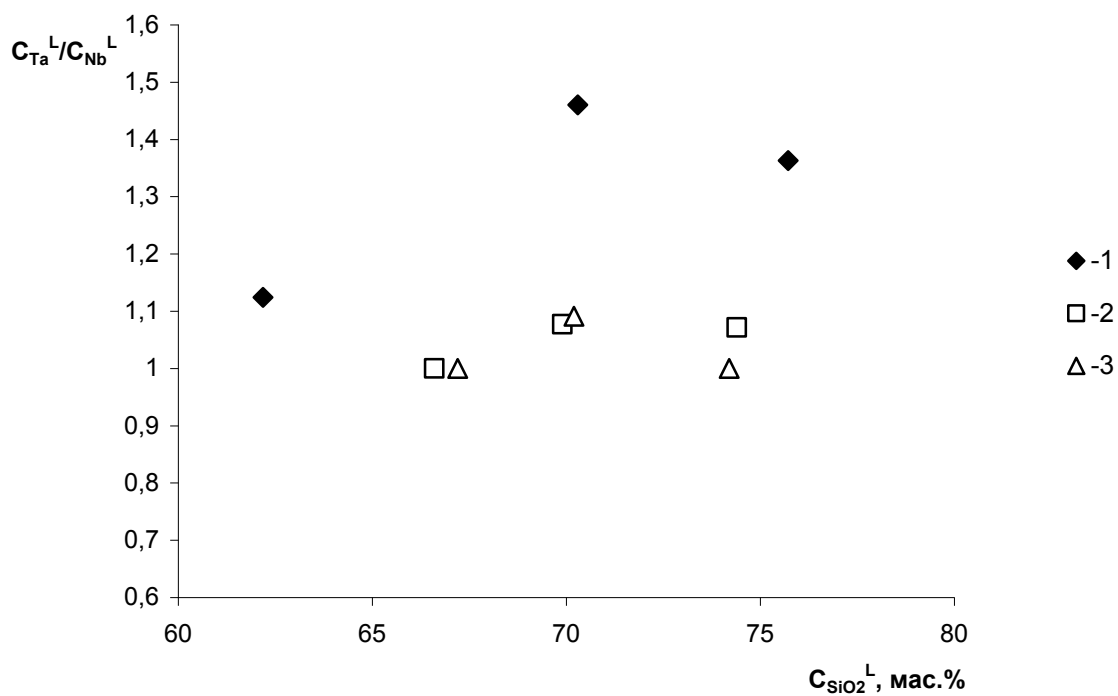


Рисунок 6. Отношение содержания тантала к содержанию ниобия в алюмосиликатном расплаве, равновесном с: 1 – алюмофторидным расплавом ($T=800^{\circ}C$), 2 и 3 – водным флюидом (Бородулин и др., 2009) при 850 и $750^{\circ}C$ соответственно.

Глава 4. Сопоставление с природными данными (обоснование 3-его защищаемого положения)

Сопоставление приведено для полученных экспериментальных данных при $T=800^{\circ}\text{C}$ и $P=1\text{кбар}$ и массивов:

1) топазсодержащих гранитов Этыка Зарайский Г.П., 2004, (Reyf et al., 2001), Орловка(Сырицо, 2001) (E.V.Badanina et al., 2004) (F.G.Reyf, et al., 2000), Цинвальд Томасом с соавторами (Thomas et al., 2005г.), Евраджоки И.Хаапала с соавторами (Haapala et al., 1997г.), редкометальных гранитов Юго-Восточной Германии (R.Thomas, 1997), Агуа-Боа (Lenharo et al., 2003);

2) онгонитов Ары-Булак В.А.Кузнецов с соавторами (2004г) В.И.Коваленко (1977); Онгон-Хайрхан (Монголия), (Коваленко и др., 1971);

3) криолитсодержащих гранитов Ивигтут в Гренландии (Bailey, 1980; Pauly & Bailey, 1999; Goodenough et al., 2000), Питинга в Бразилии (Horbe et al., 1991; Lenharo et al., 2003; Minuzzi O.R.R. et al., 2008), плато Джос в Нигерии (Jacobson, 1958; Borley et al., 1976; Kinnaird, Bowden, 1985), Улуг-Танзекского месторождения в Туве, Зашихинского в Восточном Саяне (Солодов и др., 1991), Утуликского в Прибайкалье, район Хамар-Дабана (Чернов и др., 1988; Антипин и др., 2006).

Топазсодержащие редкометальные граниты являются продуктами кристаллизации высокодифференцированного лейкократового гранитного расплава. В качестве более ранних дифференциатов могут выступать биотитовые и двуслюдяные граниты (Этыка и Орловка, Вост. Забайкалье) или граниты-рапакиви (Питинга, Бразилия; Салминский плутон, Россия; Кими и Евраджоки шток, Финляндия и др.). В Li-F гранитах как конечных членах магматической дифференциации хорошо проявлено накопление литофильных элементов: F, H_2O , CO_2 , Li, Rb, Cs, W, Mo, Sn, Bi, Be, Hf, Ge, Ga, Tl, Ta, Nb и пониженное содержание Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, REE, Y, Cu, V, Ni, Co и др. за счет вхождения последних в слюды, плагиоклазы, амфиболы и акцессории ранних дифференциатов гранитной магмы.

Все описанные в литературе проявления топаза можно условно разделить на три группы:

1) Зерна топаза как включения в порфиоровидных кристаллах кварца. Самая ранняя генерация топаза магматического генезиса, могла образоваться на ликвидусе до или совместно с порфиоровидным кварцем.

2) Равномерно рассеянные в породе отдельные вкрапленные кристаллы или небольшие скопления кристаллов, имеющих субидiomорфный облик. Такой топаз также образовался на магматическом этапе становления массивов и, скорее всего, кристаллизовался сразу после или совместно с порфиоровидными вкрапленниками пород.

3) Топаз как породообразующий минерал топаз-кварцевых и слюдисто-кварцевых грейзенов. Кристаллизация топаза происходила на ранней постмагматической стадии.

Топаз магматической стадии кристаллизации в гранитах в небольшом количестве (1-3%) присутствует в виде равномерно рассеянных субидiomорфных кристаллов или неправильных агрегатных скоплений

мелких зерен. Невооруженным глазом топаз, как правило, не различим. Возможность кристаллизации топаза непосредственно из магмы была показана В.И.Коваленко (1977) при сопоставлении литий-фтористых гранитов и их вулканических аналогов – онгонитов. В дальнейшем Ф.Г. Рейфом и др. (Reyf et al., 2000) в кристаллах топаза обнаружены расплавные включения, что также говорит о его магматическом происхождении. В этой же работе на примере Этыкинского месторождения (Восточное Забайкалье, Россия) отмечается, что топаз редкометальных гранитов характеризуется очень высоким содержанием фтора - до 21 % и почти полным отсутствием гидроксильной группы.

Все криолитовые проявления подразделяются в литературе (Рябенко, 1981, 1989) на три типа:

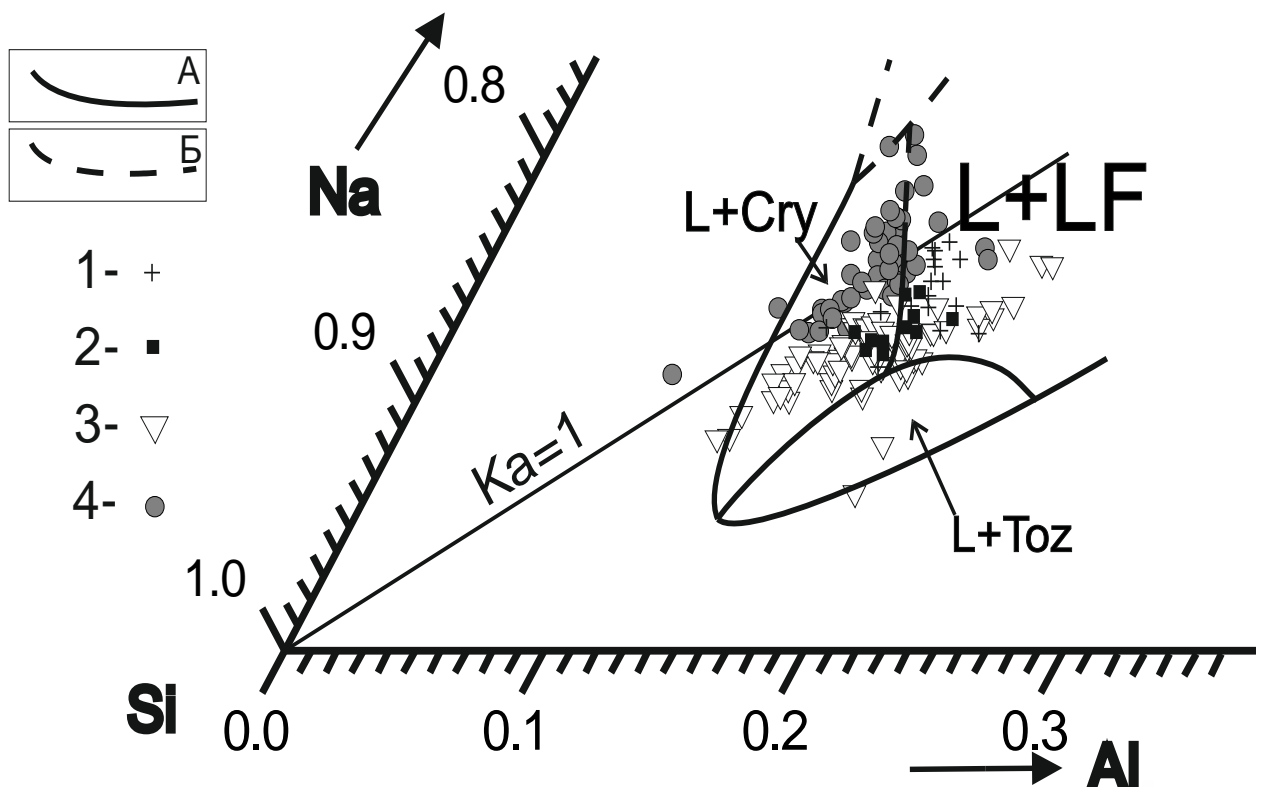
1) Магматический (вкрапленный). Криолит кристаллизуется из магматического расплава как акцессорный или второстепенный минерал. Это самая ранняя генерация криолита, представляет собой мелкую рассеянную вкрапленность, тяготеющую к темноцветным минералам материнской изверженной породы с содержанием криолита от 0,1 до 3-5 мас. %.

2) Метаморфогенно-метасоматический. Криолит, образовавшийся в породах, не связанных напрямую с гранитами. Этому типу соответствуют прожилково-вкрапленные скопления с содержанием криолита 8-10%.

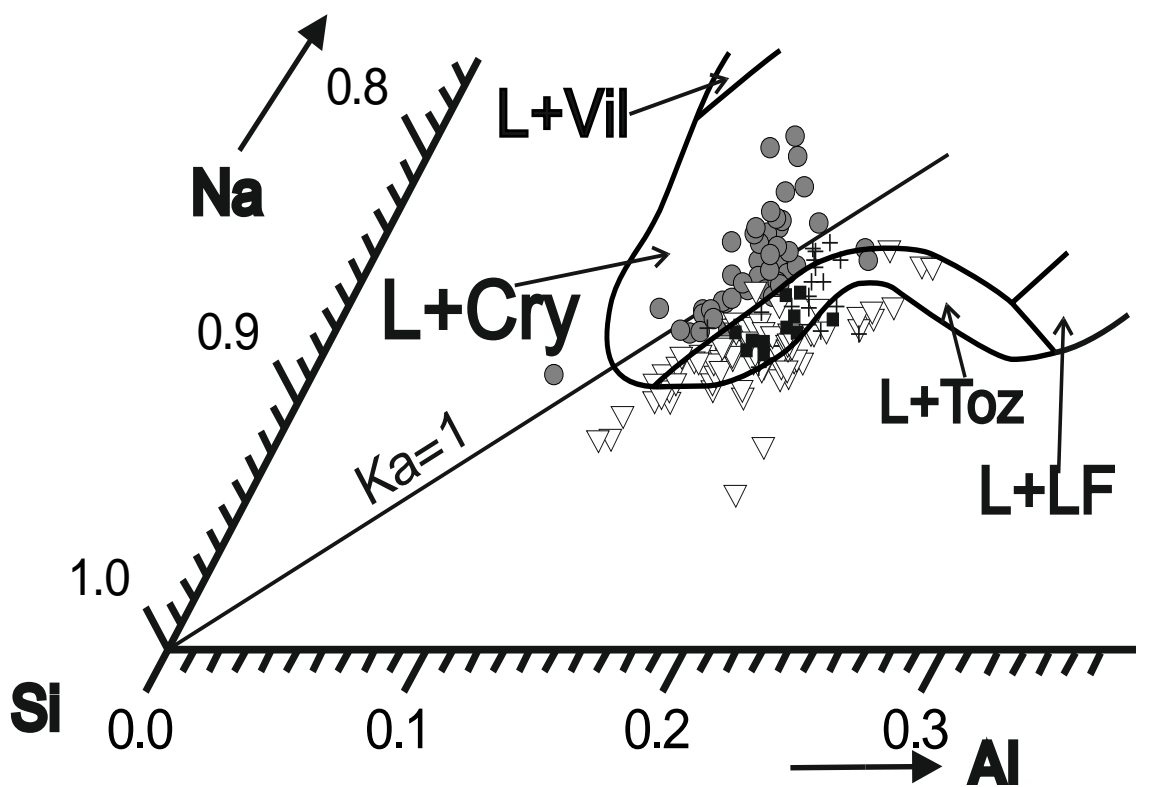
3) Тип, охарактеризованный в работе (Рябенко, 1981) как метасоматический. Этому типу свойственны гнездовые и жильные проявления, состоящие, главным образом, из криолита, в породах, как правило, содержащих вкрапленный криолит, т.е. в высоко фтористых магматических образованиях. На основании проведенного в данной работе изучения этот тип можно отнести к продуктам кристаллизации солевого, богатого фтором расплава.

Несомненно, что вкрапленный равномерно рассеянный в породе криолит является магматической фазой. Кристаллизация его начиналась совместно с порфиридовидными вкрапленниками кварца и продолжалась во время кристаллизации основной массы пород. Возможность такой магматической кристаллизации однозначно подтверждается проведенной серией экспериментов.

На рисунке 7 составы топаз- и/или криолитсодержащих пород нанесены на экспериментальную диаграмму составов алюмосиликатного расплава, равновесного с различными алюмофторидами и топазом. На рисунке приведены результаты двух этапов изучения экспериментальной системы. В пункте (б) изображена диаграмма фазовых равновесий в системе без лития по (Граменицкий и др. 2005), пункт (а) – результаты данного исследования системы с литием. Качественно как литиевая, так и безлитиевая части системы удовлетворяют природным данным: поле устойчивости экспериментального алюмосиликатного расплава, равновесного с топазом, находится в плюмазитовой области системы. В безлитиевой экспериментальной системе граница топаз- и криолитсодержащих пород воспроизводится точнее, чем в литийсодержащей. В системе с литием эта



а.



б.

Рисунок 7 Сопоставление экспериментально полученной проекции 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 алюмосиликатных стекол (в ат.% элементов от суммы Si+Al+Na), равновесных с различными богатыми фтором фазами при $T=800^\circ\text{C}$ и $P=1\text{кбар}$ с данными составов топаз- и криолитсодержащих гранитов. а) литийсодержащая часть системы, б) безлитиевая часть системы.

Условные обозначения см. стр. 18.

Условные обозначения к рис. 7: А, Б – границы устойчивости алюмосиликатного расплава и его составов, равновесных с различными фазами (А -достоверные границы, Б -границы, требующие дополнительного уточнения). 1-4 – данные составов природных объектов из разных источников: 1- валовые составы топазсодержащих гранитов (Сырицо, 2002; Коваль, 1975; Коваленко, 1971; Lenhago, 2002; Антипин, 2006; Pichavant & Manning, 1984; Иванников и др., 1987; Sviridenko, 1994; Зарайский, 2004), 2- валовые составы онгонитов (Дергачев, 1991; Антипин, 2004), 3- составы расплавных включений в кварце топазсодержащих гранитов (Thomas, 1997, 2000; Badanina, 2004; Коваленко, 1996; Царева, 1991; Reyf, 2000), 4- валовые составы криолитсодержащих гранитов.

граница смещена в более плюмазитовую область. При этом и в том, и в другом случаях экспериментально подтверждается возможность кристаллизации топаза и криолита непосредственно из алюмосиликатного расплава.

Валовые составы гранитов с вкрапленным криолитом в большинстве своем попадают в экспериментально полученное поле стабильности алюмосиликатного расплава и криолита. Это справедливо как для безлитиевой системы, так и для литийсодержащей. Несмотря на значительное сужение области устойчивости криолита в литийсодержащей системе, оно включает в себя большинство известных валовых составов криолитсодержащих гранитов. Существенным преимуществом системы с литием является ограничение поля стабильности криолита кварцнормативной областью. Это объясняет отсутствие магматогенного криолита в нефелин нормативных породах.

Валовые составы и топазсодержащих гранитов, и криолитсодержащих пород частично перекрываются экспериментальным полем стабильного сосуществования алюмосиликатного и алюмофторидного расплавов, что позволяет предположить возможность отделения солевого расплава от алюмосиликатного в ходе формирования массивов криолит- и/или топазсодержащих гранитов. Петрографическим подтверждением протекания этого процесса в природе является третий тип проявлений криолита: гнездовые скопления и протяженные существенно криолитовые жилы.

К объектам, где встречены особенно крупные практически мономинеральные криолитовые тела, относятся Ивигтут, Улуг-Танзек, Зашиха.

Эллипсоидальное криолитовое тело Ивигтута, залегающее в гранитном штоке, имеет высоту 150 м, горизонтальное сечение – 140 на 170 м. Оно на 70% состоит из криолита, 18% сидерита, 7% кварца (Pauly, Bailey, 1999). В пегматоидных кварц-полевошпатовых жилах Улуг-Танзека криолитовые гнезда и линзы, переходящие в невыдержанные жилы, имеют ширину до 0,5 метра. (Архангельская, Кудрин, 1998). В Пержанском комплексе, кроме вкрапленных фторидов, встречаются самые поздние криолитовые жилы выполнения. В пегматитовом поле Запот (Невада, США), приуроченном к кварцевым монзонитам крупного батолита, крутопадающее зональное пегматитовое тело с топазом и циннвальдитом сечется трубообразным телом, сложенным криолитом, криолитионитом, симмонситом ($\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$) и

другими алюмофторидами (Гранитные пегматиты, том 3, миароловые пегматиты, 1999). В Ильменских горах крупные скопления алюмофторидов встретились в топазовой (криолитовой) копи Габсберга (Степанов, Молева, 1962), вскрывающей линзовидное зональное тело пегматита. В блоковой зоне пегматита Морфилд (Вирджиния, США) крупные обособления криолита и прозопита с включениями эльпасолита и хиолита ассоциируют с топазом (Kearns, 1995). В теле рибекит-микроклин-кварцевого пегматита Сент-Питерс-Дом (Колорадо, США) криолит заполняет миароловые пустоты (Landes, 1935).

Рассматриваемую форму выделения нельзя отнести к типичным гидротермальным образованиям. Морфология, резкие контакты и отсутствие метасоматической зональности не оставляют сомнения, что это тела выполнения полостей. Структурные особенности показывают, что кристаллизация происходила по всему объему, подобно тому, как это имеет место в магматических породах. Следовательно, жидкость – среда минералообразования была высоко концентрированная. Состав руд имеет общие черты на всех месторождениях: преобладает криолит, обычны кварц, сидерит, флюорит.

Согласно экспериментальным данным, кристаллизация криолита из алюмосиликатных расплавов и из равновесных с ними алюмофторидных солевых расплавов так же реальна, как образование других порообразующих минералов – кварца, полевых шпатов, слюд. Солевой расплав в природе появляется, несомненно, в особых условиях, когда в магме создаются условия для обогащения фтором. В экспериментах количество криолита и солевого алюмофторидного расплава определяется исходными соотношениями компонентов. В опытах получалось до 25 объемных процентов солевой фазы от суммарного объема расплава в системе. В природе такие соотношения составов и объемы достигаются нечасто. Вероятно, количество солевого по сравнению с объемом алюмосиликатного расплава не может быть больше нескольких процентов. Но этого достаточно, чтобы образовать месторождения алюмофторидов, подобные Ивигуту, Мадейра, Улуг-Танзек, Зашихинское, крупные рудопроявления в известных пегматитах (Ильменского заповедника, Запот и др.).

Возможно, что все криолитовые крупные обособления образовались на поздних стадиях формирования вмещающих их гранитов в результате отделения от магмы солевых щелочноалюмофторидных расплавов, но кристаллизовались значительно позже алюмосиликатного расплава при гораздо меньших температурах. Такие расплавы были получены в глиноземистой части чисто натриевой системы (Граменицкий и др., 2005; Девятова и др., 2008) и в значительно более широкой области – в литиево-натриевой части системы (Алферьева и др., 2011).

Полученные данные представляют прямые экспериментальные доказательства сосуществования солевого и алюмосиликатного расплава в рассматриваемой магматической системе. Солевой расплав, по-видимому, впоследствии трансформируется в концентрированный флюид.

Вопрос о том, как называть эту солевую фазу, насколько она может быть отнесена к расплаву или флюиду является вопросом терминологии. В работах Котельникова и Котельниковой (Котельников, 2003; Котельникова, Котельников, 2008) развивается взгляд на подобные жидкие фазы (флюиды) как на растворы II типа. Показано, что они могут нести высокую, приближающуюся к 100% солевую нагрузку, в том числе алюмосиликатный материал и рудные компоненты.

Гнездовые скопления криолита, описанные на месторождениях Улуг-Танзек, Зашихинское и Ивигтут не являются продуктом кристаллизации алюмосиликатного расплава. Более вероятным их источником может быть солевой алюмофторидный расплав. Как показывают проведенные эксперименты, состав такого расплава близок к составу криолита. В раскристаллизованном виде он представляет собой агрегат на 80-90% состоящий из криолита и криолитионита. Такой расплав в силу своей подвижности в большом количестве мог выноситься во вмещающие породы. В случае, когда такой вынос не происходит, солевой алюмофторидный расплав может образовывать гнезда и жильные тела, состоящие преимущественно из алюмофторидов и фторидов (Щекниа и др., в печати).

Литийсодержащая система по набору элементов является более близкой к реальным составам топаз – и криолит содержащих гранитов. Как показано, даже небольшое количество лития способно кардинальным образом менять фазовые отношения в субликвидусной области и значительно расширять область стабильного сосуществования двух расплавов.

Сопоставление экспериментальных данных и высоко эволюционированных гранитов по содержанию фтора в алюмосиликатном расплаве нельзя проводить, используя валовой состав пород. Как было показано выше, валовой состав породы не отображает реальное содержание летучих компонентов в расплаве в процессе кристаллизации. Наиболее близкие к реальным содержания летучих можно получить при изучении составов расплавных включений в минералах горных пород.

В гранитах Хангилайского комплекса установлено постепенное увеличение содержания флюидов в расплавных включениях от гранитов Хангилайского массива, через граниты Спокойнинского месторождения к Li-F гранитам Орловского массива. Содержание фтора в наиболее дифференцированных разностях расплавов достигают 1,6 мас.%, воды – 8,6 мас.% (E.V.Badanina et al., 2004). По данным Ф.Г.Рейфа и соавторов содержания фтора в расплаве, формировавшем Li-F граниты Орловского месторождения составляло 4 мас.%, воды – 6 мас.% (F.G.Reyff, et al., 2000). Изменение содержания фтора и воды от наименее к наиболее дифференцированным разностям пород провинции Цинвальд составляют от 3 до 30 мас.% для воды и от 1,9 до 6,4 мас.% для фтора. Помимо этого обнаружены «расплавные» включения, содержащие до 55 мас.% воды и примерно 3 мас.% фтора (R.Thomas, et al., 2005). Топаз содержащие граниты из Маунт Гибсон (Австралия) имеют относительно низкие содержания фтора: от 0.4-0.6 мас.%. Но в ассоциирующих топазитах содержание фтора

достигает 19 мас.% (С. Johnston, et al., 1992). Считается, что эти топазиты кристаллизовались из надкритического водного флюида на магматической стадии формирования массива (С. Johnston, et al., 1992).

Гомогенизированные расплавные включения в кварце и топазе массива Ары-Булак характеризуются высоким содержанием фтора (6-8 мас.%). В экспериментальной системе Si-Al-Na-Li-F-H₂O при постоянной температуре 800°C наиболее кремнекислые расплавы, сосуществующие с алюмофторидным расплавом, имеют самое низкое содержание фтора, составляющее примерно 3 мас.%. Экспериментальные расплавы, сосуществующие с топазом содержат от 5 мас.% фтора и выше. Расплавы, составы которых «сдвинуты» в нефелиннормативную область содержат 15-18 мас.% фтора. На диаграмме SiO₂ - F, построенной по данным изучения составов расплавных включений в минералах топазсодержащих пород и составов экспериментальных стекол, наблюдается существенная область перекрытия этих двух групп данных.

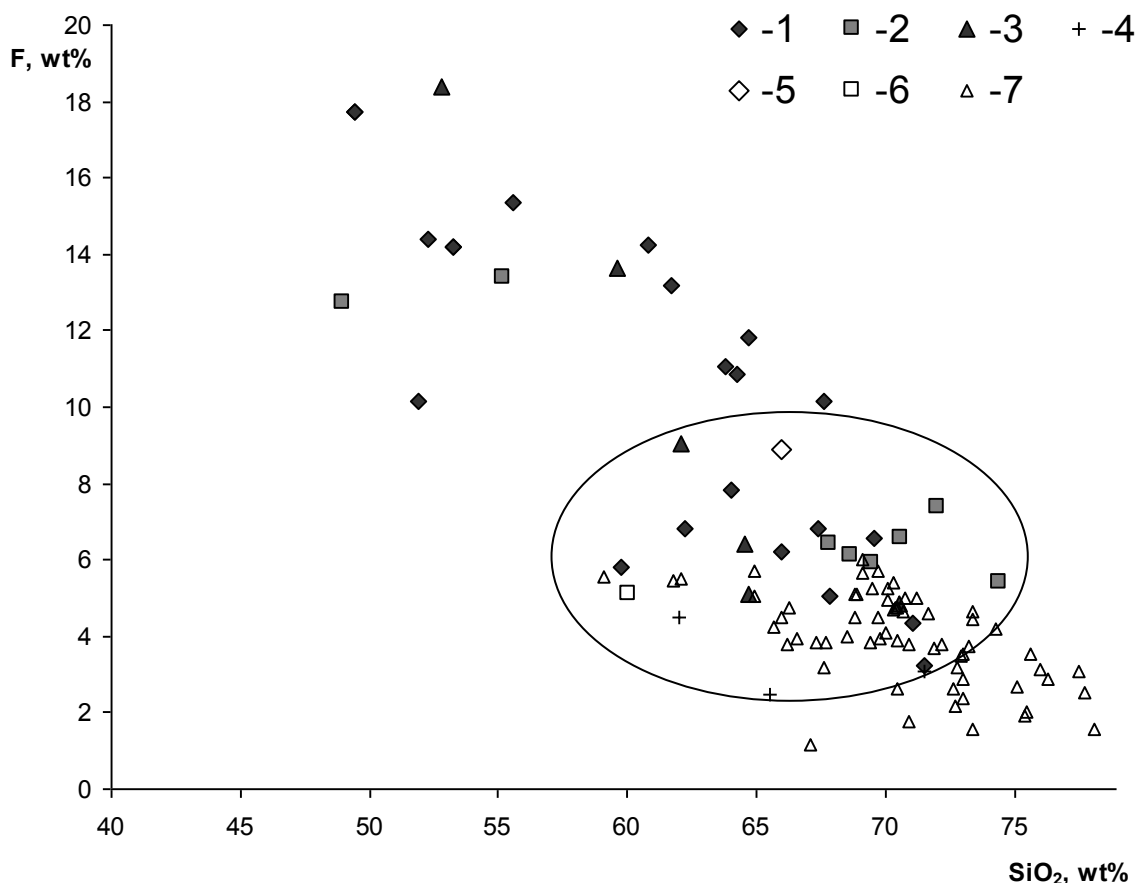


Рисунок 8. Сопоставление содержания фтора в экспериментальных алюмосиликатных стеклах, равновесных с солевым расплавом и топазом, с содержаниями фтора в расплавных включениях минералов различных массивов. **Условные обозначения:** 1-3: составы экспериментальных стекол, равновесные 1) с алюмофторидным расплавом при T=800°C, 2) с топазом при T=800°C, 3) с алюмофторидным расплавом при T=700°C; 4-7: составы расплавных включений в минералах топазсодержащих литий-фтористых гранитов и пегматитов 4) массив Эрихфриденсдорф (Thomas, 2000), 5) Крушны горы (Thomas, 1997), 6) пегматиты Волыни (Коваленко, 1996), 7) Цинвальд (Thomas, 2005)

Неоспоримым доказательством участия солевого расплава в процессе дифференциации вещества является содержание рудных компонентов. На примере тантала и ниобия показана возможность их различного поведения в результате образования жидкостной несмесимости. Классическая теория кристаллизационной дифференциации не объясняет наряду с валовым увеличением количества этих металлов существенное накопление в остаточном силикатном расплаве тантала относительно ниобия. Такая ситуация описана для литий-фтористых топазсодержащих гранитов массивов Этыка и Орловка в восточном Забайкалье. В последовательной серии дифференциатов пород от биотитовых гранитов до глубоко дифференцированных литий-фтористых гранитов, помимо значительного увеличения концентраций редких металлов, происходит почти десятикратный рост содержания тантала относительно ниобия.

Отделение солевого расплава на заключительных стадиях дифференциации гранитных плутонов способствует перераспределению тантала и ниобия. Оба эти элемента имеют значения коэффициентов разделения в пользу силикатного расплава. При этом коэффициенты разделения ниобия значительно ближе к единице, чем у тантала, вследствие чего отношение Ta/Nb в остаточном алюмосиликатном расплаве увеличивается. Этот процесс, наряду с отделением водного флюида, может способствовать относительному увеличению содержания тантала в поздних дифференциатах гранитной магмы.

Публикации по теме диссертации.

1. Алферьева Я.О. Структуры и текстуры амазонитовых гранитов танталового месторождения Этыка в Восточном Забайкалье Материалы докладов X Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» / Отв. ред. И.А. Алешковский, П.Н. Костылев. (Электронный ресурс) — М.: Издательский центр Факультета журналистики МГУ им. М.В. Ломоносова, 2003. http://lomonosov-msu.ru/2003/Alfereva_J_O.doc.pdf
2. Г.П.Зарайский, Я.О.Алферьева, О.В.Удоратина Геохимические особенности Этыкинского танталового месторождения в Восточном Забайкалье / VIII международная конференция «Новые идеи в науках о Земле». Доклады. М.: РГГРУ, 2007, том 3, стр. 136-139.
3. Zaraysky G.P., Alfereva J.O., Udoratina O.V. Geochemical features of the tantalum deposit in Eastern Transbaikalia Etyka /Sixth International Hutton Symposium. Origin of granites and related rocks. Abstract. Stellenbosch, South Africa. 2007. P. 232-233.
4. Алферьева Я. О. Петрология альбитовых и альбитизированных гранитов Этыкинского танталового месторождения, Восточное Забайкалье Материалы докладов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Электронный ресурс) — М.: Издательский центр Факультета журналистики МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2007/06.htm
5. Щекина Т.И., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н. Экспериментальное изучение влияния лития на фазовые отношения в насыщенной фтором гранитной и нефелинсиенитовой системе при T=800oC и PH2O=1000 бар Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1(26)'2008 ISSN 1819 – 6586 URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/magm-44.pdf
6. **Alferieva Y.O., Gramenitskiy E.N., Shchekina T.I. Liquid immiscibility in the fluorine saturated model granite system and the influence of lithium on phase equilibriums /33 International Geological Congress. Abstract. Oslo, Norway. 2008. Published on CD-ROM.**
7. **Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Алферьева Я.О., Зубков Е.С. Распределение элементов I и II групп между ликвидусными фазами насыщенной фтором системы Si-Al-Na-K-Li-H-O Вестник московского университета сер.4 геология 2008 №6, стр. 26-31.**

8. Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н. Сопоставление природных данных с результатами экспериментов в модельной фтор-содержащей гранитной системе с литием и без лития Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27)'2009 Сборник тезисов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии - ЕСЭМПГ-2009 URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/ct.pdf
9. Алферьева Я.О. Экспериментальное изучение фазовых отношений в системе Si-Al-Na-Li-F-H₂O при T=800°C и P=кбар Планета Земля: актуальные вопросы геологии глазами молодых ученых и студентов, материалы конференции, том 2.-М.: Изд- во МГУ, 2009. стр. 3-8.
10. Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Растворимость воды в алюмосиликатном расплаве, равновесном с фторидными фазами Ломоносовские чтения 2009. секция: геология Электронный ресурс: <http://geo.web.ru/pubd//2009/04/15/0001182162/25.pdf>
11. Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Зубков Е.С. Магматическая природа высокофтористых минералов в лейкократовых породах в свете экспериментальных данных Магматизм и метаморфизм в истории Земли. Тезисы докладов XI Всероссийского петрографического совещания. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2010. Т.2. стр. 362-363.
12. Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Жидкостная несмесимость в модельной экспериментальной системе Si-Al-Na-Li-F-H₂O при температуре 800°C и давлении 1 кбар XVI Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии. Тезисы докладов. Черноголовка: Институт экспериментальной минералогии РАН, 2010. стр. 133-135.
13. Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение содержания фтора в алюмосиликатном расплаве, равновесном с алюмофторидным при температуре 800°C и давлении 1 кбар Ломоносовские чтения - 2010. Секция "Геология". Электронный ресурс: <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1183766&uri=01.html>
14. **Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное изучение фазовых отношений в литийсодержащей богатой фтором гаплогранитной и нефелинсиенитовой системе. Геохимия. 2011. № 7. с. 1-16.**
15. Щекина Т.И., Е. Н. Граменицкий, Я. О. Алферьева, Е. С. Зубков, Сопоставление составов насыщенных фтором экспериментальных расплавов и криолитсодержащих гранитов, Вестник ОНЗ РАН, 2011, 3, NZ6103, doi:10.2205/2011NZ000233.
16. Щекина Т.И., Алферьева Я.О., Граменицкий Е.Н. Условия кристаллизации топаза, криолита и виллиомита в системе SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O-Li₂O-H₂O-F и в природе. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии.ЕСМПГ-2012. Тезисы докладов. М. ГЕОХИ РАН. 2012. С.100.
17. **Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения // Петрология. В печати.**