

На правах рукописи



ШАРЫГИН Виктор Викторович

**МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ПИРОМЕТАМОРФИЧЕСКИХ,
ЩЕЛОЧНО-МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТЕОРИТНЫХ
АССОЦИАЦИЯХ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук
в виде научного доклада

НОВОСИБИРСК
2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

Официальные оппоненты:

Соловова Ирина Петровна, д.г.-м.н., ведущий научный сотрудник Федерального государственного учреждения науки Института геологии рудных месторождений, петрографии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), г. Москва

Плечов Павел Юрьевич, д.г.-м.н., профессор РАН, директор Федерального государственного учреждения науки Минералогический музей им. А.Е.Ферсмана Российской академии наук (ФММ РАН), г. Москва

Криволицкая Надежда Александровна, д.г.-м.н., ведущий научный сотрудник Федерального государственного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

Ведущая организация:

Институт наук о Земле, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург

Защита состоится 4 октября 2022 года в 14-00 на заседании Диссертационного совета Д003.067.02 в ФГБУН ИГМ СО РАН, в конференц-зале по адресу г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3.

Отзывы на диссертацию в 2-х экземплярах, заверенные гербовой печатью организации, просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3, Гаськовой О.Л.

Тел./факс: +7-383-333-21-30; +7-383-333-27-92

e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН ИГМ СО РАН (www.igm.nsc.ru, раздел «Образование»).

Автореферат разослан « » августа 2022 года

Ученый секретарь Диссертационного совета,
д.г.-м.н.



О.Л. Гаськова

Введение

Актуальность темы исследования

Минералогические и термобарогеохимические исследования пород разного состава являются источником ключевой информации об особенностях эволюции вещества в процессе магматической или метаморфической кристаллизации.

Детальное изучение химизма минералов и открытие новых минеральных видов в совокупности с использованием различных фазовых диаграмм позволяет уточнить РТХ-параметры формирования магматических и метаморфических пород. В частности, при изучении некоторых пирометаморфических пород регулярно возникают проблемы с оценкой параметров высокотемпературного метаморфизма (спуррит-мервинитовая или санидинитовая фация) из-за отсутствия надежных минеральных термометров.

Минералого-геохимические и термобарогеохимические исследования магматических ассоциаций в совокупности с результатами экспериментальных работ способствуют появлению различных моделей образования вулканитов и интрузивных тел. Тем не менее, некоторые моменты, в частности ликвационные явления и их роль в формировании конкретных магматических земных и метеоритных ассоциаций, пока изучены недостаточно или являются дискуссионными. Магматические включения (расплавные, флюидные, сульфидные) в минералах являются отличным инструментом для фиксации и объяснения важных моментов, происходящих в процессе жидкостной несмесимости при формировании натрокарбонатит-нефелинит-фонолитовых вулканов (в частности, Олдоиньо Ленгаи, Танзания) и крупных щелочно-карбонатитовых интрузий мира. Следует отметить, что крупные и гигантские месторождения стратегических металлов (Nb, Ta, Zr, REE), а также месторождения апатита, магнетита и других минеральных ресурсов, обычно располагаются в пределах крупных карбонатитосодержащих массивов. И в этой связи исследования включений в минералах становятся весьма актуальными, поскольку могут помочь проследить весь генетический путь: от зарождения и эволюции родоначальной магмы до месторождения.

Минералогия метеоритов всегда будет приоритетным направлением в метеоритике, поскольку обогащает и расширяет наши знания о ранней протопланетной истории Солнечной системы, о характере эволюции метеоритного вещества и особенностях формирования разных типов метеоритов. Исследования микро- и наноразмерных фаз, а также микровключений расплава в минералах, вносят свой важный вклад в понимание процессов, происходящих при формировании конкретных метеоритов.

Все вышеупомянутое определяет актуальность данной работы и ее результатов.

Цели и задачи работы

Целью работы является реконструкция условий кристаллизации некоторых типов щелочных пород и карбонатитов, пирогенных пород и метеоритов. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Выполнен анализ фазовых диаграмм (перовскит – браунмиллерит, корунд – гематит) с возможным использованием их для реконструкции температурного режима образования пирогенных пород.

2. Исследование первичных и вторичных включений расплава в минералах различных щелочных пород и карбонатитов для определения особенностей эволюции расплава при кристаллизации (ликвационные явления, обычная кристаллизация и т.д.).
3. Детальное изучение минералогии некоторых типов метеоритов для выявления особенностей фракционирования элементов при различных ликвационных процессах на поздних стадиях эволюции.

Научная новизна

- Детально охарактеризованы и зарегистрированы в Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации девять новых минеральных видов из магматических и пирогенных пород и метеоритов (в соавторстве с коллегами): шуламтит $\text{Ca}_3\text{TiFe}^{3+}\text{AlO}_8$ (IMA 2011-016), умбрианит $\text{K}_7\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_3\text{Si}_{10}\text{O}_{29}]\text{F}_2\text{Cl}_2$ (IMA 2011-074), фторкуйгенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]$ (IMA 2013-043), флеймит $(\text{Na},\text{K})\text{Ca}_9(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4)$ (IMA 2013-122), риппит $\text{K}_2(\text{Nb},\text{Ti})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{O}(\text{O},\text{F})$ (IMA 2016-025), уакитит VN (IMA 2018-003), наталиякуликит $\text{Ca}_4\text{Ti}_2(\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+})(\text{Si},\text{Fe}^{3+},\text{Al})\text{O}_{11}$ (IMA 2018-061), гроховскийит CuCrS_2 (IMA 2019-065) и эллианит CaCr_2O_4 (IMA 2019-091).
- Обосновано, что две минеральные ассоциации (Fe-перовскит + шарьгинит/ шуламтит, Fe-перовскит + наталиякуликит) могут быть использованы для оценки пиковых температур в пирометаморфических метакарбонатных породах.
- Показана возможность использования ассоциации гематит + корунд, а также фазы состава FeAlO_3 , для температурной оценки пироксен-плагиоклазовых пирогенных пород.
- Получены новые данные о составе ликвидирующих жидкостей (натрокарбонатной и силикатной), образующихся при формировании нефелинитов и ийолитов вулкана Олдоиньо Ленгаи (рифт Грегори, Танзания) и установлены физико-химические особенности эволюции исходного расплава. Изучены ликвационные включения (силикатное стекло + CaF_2) в минералах других нефелинитов рифта Грегори и Кратерного нагорья (вулканы Садиман, Мосоник). Выявлена натрокарбонатная составляющая в некоторых интрузивных породах щелочно-карбонатитовых комплексов мира.
- Охарактеризована силикат-натрофосфатная несмесимость в железных метеоритах Эльга и Дарьинское. Выявлены особенности химического состава фаз, появляющихся на поздних этапах кристаллизации в железных метеоритах.

Теоретическая и практическая значимость работы

Расширены представления об особенностях и роли силикатно-солевых ликвационных явлений в эволюции щелочных расплавов. Предложены новые минеральные ассоциации для температурной оценки кристаллизации в пирометаморфических породах. Сделаны выводы, которые позволяют развивать теоретические представления об эволюции щелочных магм и метеоритов на поздних стадиях их эволюции. Знания о новых минералах и об условиях их кристаллизации в природных системах могут способствовать поиску оптимальных условий выращивания монокристаллов их синтетических аналогов, используемых в материаловедении (полупроводники, ионные проводники, нелинейные оптические свойства).

Фактический материал и методы исследований

Основой для работы послужили образцы щелочных магматических и пирометаморфических пород, собранные в ходе полевых работ и экскурсий в период с 1990 по 2020 гг. Помимо этого, были изучены образцы, предоставленные коллегами и соавторами работ. Что касается взеземного вещества, то были использованы образцы метеоритов из коллекции Центрального Сибирского Геологического музея ИГМ СО РАН (Эльга, Дарьинское, Уакит). Применялись данные, полученные в соавторстве при проведении многочисленных совместных исследований, и материалы, опубликованные в литературе.

Методической основой работы является исследование включений расплава в минералах различных щелочных пород и карбонатитов, а также метеоритов. Включения в земных породах изучались методом термометрии с применением микротермокамер (визуальное наблюдение, атмосферное давление, инертная среда) и методом «слепого прогрева» (отобранные зерна минералов нагревались в капсуле до определенной температуры, и затем быстро закаливались). Для исследования включений в минералах, самих минералов (включая новые минеральные виды) и пород, применялись оптическая микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ (EDS и WDS), КР- и ИК-спектроскопия, вторично-ионная масс-спектрометрия (SIMS), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (LA-ICP-MS), монокристаллическая рентгеновская дифракция, дифракция вторичных электронов (EBSD), просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ), рентгенофлуоресцентный анализ (XRF) и другие методы.

Защищаемые положения

1. Ассоциации Fe-перовскит + шарыгинит (или шуламитит), Fe-перовскит + наталиякуликит, корунд-гематит и фаза FeAlO_3 представляют собой новые температурные реперы, пригодные для оценки пиковых температур формирования метакarbonатных и плагиоклаз-клинопироксеновых пирометаморфических пород (высокотемпературная субфация спуррит-мервинитовой фации метаморфизма).
2. При становлении вулкана Олдонью Ленгаи (Танзания) натрокарбонатитовый расплав появляется за счет силикат-натрокарбонатной несмесимости в исходной карбонатизированной нефелинитовой магмы при температурах выше 900°C в промежуточной близповерхностной магматической камере. Образование натрокарбонатитов генетически не связано с расплавами фонолитового состава. В пределах рифта Грегори и Кратерного нагорья (Восточно-Африканская рифтовая система) силикатно-солевая жидкостная несмесимость также фиксируется в нефелинитах вулканов Садиман и Мосоник (силикат- CaF_2 ликвация) и в туфах Лаетоли (силикат-натрокарбонатная ликвация).
3. Щелочно-карбонатитовая (натрокарбонатитовая) составляющая фиксируется на самых поздних этапах формирования крупных щелочно-карбонатитовых интрузивных комплексов. Натрокарбонатитовый расплав является конечным продуктом эволюции исходной кальциокарбонатитовой магмы.
4. В железных метеоритах Эльга и Дарьинское силикат-натрофосфатная жидкостная несмесимость проявляется при температурах $1000-1100^\circ\text{C}$ на поздних стадиях их эволюции. В железном метеорите Уакит отделение Fe-Cr-обогащенной сульфидной жидкости от Fe-Ni металлического расплава при температуре выше

1000°C способствовало перераспределению Cr, V, Zn и Cu и образованию таких минералов как добреелит, калининит, карлсбергит, сфалерит, уакитит и греховскиит в металлической и сульфидной частях.

Публикации и апробация работы

Результаты исследований за 2012-2021 годы, на основании которых сформулированы защищаемые положения, изложены в 202 научных публикациях, среди которых 96 статей опубликованы в рецензируемых журналах и сборниках. За этот период 40 статей были изданы в журналах с квартилем Q1-Q2 (по SCIMAGO, Scopus). Основные результаты работы были доложены соискателем и обсуждены на “ICCFR2 - Second International Conference on Coal Fire Research”, Berlin (Germany), 2010; 20th General Meeting of IMA, Budapest (Hungary), 2010; J.A. Morozewicz conference “Alkaline rocks: petrology, mineralogy, geochemistry”, Kyiv (Ukraine), 2010; 28-36^{0th} Международных конференциях «Щелочной магматизм Земли» (“Alkaline magmatism of the Earth”), Минск, 2011; Судак-Москва, 2012; Moscow (Russia), 2013; Antalya (Turkey), 2014; Apatity (Russia), 2015; Москва, 2016; Miass (Russia), 2017; Saint Petersburg (Russia), 2019; ACROFI-III, -V and -VI conferences, Novosibirsk (Russia), 2010; Xi'an (China), 2014; Mumbai (India), 2016; XV-XVIII Всероссийских конференциях по термобарогеохимии, Москва, 2012; Улан-Удэ, 2016; Москва, 2018; Goldschmidt Conference, Firenze (Italy), 2013; 3rd International Conference “Crystallogenes and mineralogy”, Novosibirsk (Russia), 2013; Всероссийской научной конференции «Метеорит Челябинск – год на Земле», Челябинск, 2014; конференциях «Минералогия техногенеза» – 2012, 2014, 2015, 2016, Миасс; XVIII международном совещании «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов» Екатеринбург, 2014; Всероссийской конференции «Онтогенез, филогения, система минералогии», Миасс, 2015; международных научных конференциях «Метеориты. Астероиды. Кометы», Екатеринбург, 2016, 2017; 79th – 80th Annual Meetings of The Meteoritical Society, Berlin (Germany), 2016; Moscow (Russia), 2018; 2nd European Mineralogical Conference, Rimini (Italy), 2016; съездах Российского минералогического общества, Санкт-Петербург, 2017; 2021; научной конференции «Минералогические музеи 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра», Санкт-Петербург, 2019.

Работа выполнена в Лаборатории термобарогеохимии (№436) Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева в рамках выполнения исследований по проектам госзадания, а также в рамках проектов РФФИ (№17-05-00154, №16-05-00945, №14-05-00391, №11-05-00875) и РНФ (№19-17-00019, №17-17-01056, №15-17-2003), проекта совместных исследований НАН Украины и СО РАН №4-2013 и интеграционных проектов СО РАН (2009-2014).

Личный вклад автора

Автором были отобраны и подготовлены образцы магматических и пирометаморфических пород и метеоритов для различных аналитических работ. Выполнен комплекс микроаналитических работ по включениям и минералам, проведена обработка и интерпретация полученных результатов. Таким образом, все ключевые данные, необходимые для обоснования выводов данной работы, были получены автором лично.

Структура диссертации

Диссертация в виде научного доклада содержит три главы, отражающие основные результаты и достижения соискателя в минералогии и петрологии за последний десятилетний период (2012-2021 годы): пирометаморфическая, щелочно-магматическая (карбонатитовая) и метеоритная. Объединяющим звеном всех выделенных разделов являются исследования по новым минералам, включениям минералообразующих сред и поиск новых индикаторных минеральных ассоциаций, которые могут быть использованы для оценки температур формирования пород (на основе ранее изученных фазовых диаграмм).

Благодарности

Особую благодарность выражаю Л.И. Паниной, всегда поддерживающей мой интерес к минералогии и петрологии и оказывавшей содействие в выполнении исследований по включениям расплава в щелочных магматических породах.

Автор крайне признателен Л.Н. Поспеловой, Е.Н. Нигматулиной, Н.С. Карманову, М.В. Хлестову, И.Н. Куприянову, О.А. Козьменко, Е.В. Потапову, С.В. Симакину, А.Л. Рагозину, Г.А. Яковлеву, В.И. Гроховскому за помощь в проведении микроаналитических исследований. За ценные советы и комментарии при подготовке публикаций и диссертации соискатель выражает благодарность Е.В. Сокол, Л.И. Паниной, А.Г. Дорошкевич, С.З. Смирнову, Н.М. Подгорных, А.А. Томиленко, В.С. Каменецкому, С.Г. Кривдику, И.В. Пекову. За помощь в сборе образцов для исследований автор крайне признателен Е. Вапнику, М.Н. Мурашко, А.Н. Зайцеву, Ф. Стоппа, И.В. Пекову, Л.М. Житовой, С.Г. Кривдику, А.Л.Балашовой, Б. Тернесу, В. Шюллеру и В. Траттнеру. Я выражаю благодарность всем сотрудникам лабораторий термобарогеохимии ИГМ СО РАН, которые помогли в проведении исследований.

Глава 1. Минералы псевдобинарной серии перовскит-браунмиллерит и серии корунд-гематит в пирометаморфических породах комплекса Хатрурим Бэзин, Израиль

Пирометаморфизм в его классическом понимании характеризует процесс воздействия сухих базитовых расплавов на контактирующие с ними осадочные породы и их ксенолиты. Наиболее известным проявлением такого метаморфизма обычно рассматривается провинция В.Айфель (Германия), щелочные базальты которой содержат многочисленные ксенолиты метаосадочных пород (Hentschel et al., 1980; Wörner et al., 1982; Grapes, 1986 и другие работы). Большинство находок метакarbonатных пород связано с контактами субвулканических базитовых интрузий, с долеритами (Tilley, Harwood, 1931) и траппами (Ревердатто, 1970; Соболев, 1986). Пирогенный метаморфизм, является менее известным, но наиболее широкомасштабным типом пирометаморфизма (Сокол и др., 2005), который генетически связан с горением каустобиолитов в угленосных, битуминозных и нефтеносных толщах. В этом случае источником тепла для термальных преобразований является не базитовый расплав, а горение органического вещества. При этом температуры могут достигать очень высоких значений (1000-1200°C и более), вплоть до полного плавления осадочного субстрата. Наиболее яркими примерами являются природные угольные горельники в Центральной Азии и других регионах мира, нефтеносная свита Монтерей (США), формация Хатрурим

(Израиль-Иордания), а также терриконы угольных шахт (смотри обзор в Сокол и др., 2005). При изучении пирогенных пород регулярно возникают проблемы с оценкой параметров высокотемпературного метаморфизма (спуррит-мервинитовая или санидинитовая фация) для некоторых пород, в частности, для ларнитовых метакarbonатных и пироксен-плаггиоклазовых пород из-за отсутствия надежных минеральных термометров. На основании детальных минералогических исследований пирогенных пород из различных проявлений мира, а также анализа фазовых диаграмм для систем $\text{CaTiO}_3 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, диссертант предлагает использовать некоторые минеральные парагенезисы, детально им изученные, для оценки таких высокотемпературных образований. В качестве примеров в данной работе в основном использованы породы пирометаморфического комплекса Хатрурим Бэзин (формация Хатрурим, Израиль).

1.1. Система $\text{CaTiO}_3 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$: краткий обзор

Соединения с перовскитовой структурой (браунмиллерит и др.), обладающие сверхпроводимостью, кислородной ионной проводимостью и электронной проводимостью, активно исследуются в материаловедении и находят широкое практическое применение. Благодаря этому синтезировано большое количество различных перовскитоподобных соединений, а их свойства достаточно хорошо изучены. Синтез новых соединений в системах $\text{CaTiO}_3\text{-Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_5$ и $\text{CaTiO}_3\text{-Ca}_2\text{AlFe}^{3+}_2\text{O}_5$ (Grenier et al., 1976; 1977; Marinho, Glasser, 1984; González-Calbet, Valett-Regí, 1987) и изучение их структурных особенностей (Hovmöller et al., 1988; Rodríguez-Carvajal et al., 1989; Prasanna, Navrotsky, 1994; Kendall et al., 1995; McCammon et al., 2000; Becerro et al., 1999, 2000, 2002) обосновали существование псевдобинарной серии перовскит-браунмиллерит. Установлено, что вхождение Fe^{3+} и Al^{3+} в позицию Ti^{4+} сбалансировано по заряду за счет появления вакансий кислорода (V_O) и происходит по схеме $2\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow 2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}) + \text{V}_\text{O}$ (McCammon, 1996; Becerro et al., 1999, 2000; Landa-Cánovas, Hansen, 1999; McCammon et al., 2000; Ross et al., 2002).

Все соединения, выявленные в пределах этой системы, имеют общую формулу $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Fe}, \text{Al})_x\text{O}_{3-x/2}$, где $0.00 \leq x \leq 1.00$. Согласно фазовой диаграмме системы $\text{CaTiO}_3 - \text{CaFeO}_{2.5}$ (Marinho, Glasser, 1984; Becerro et al., 1999; 2000; 2002; см. Рис. 1.1.-1), в ее пределах существуют пять типов упорядоченных структурных мотивов с ромбической симметрией: CaTiO_3 ($x=0.00$); $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$ ($2\text{CaTiO}_3 \cdot \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $x=0.50$); $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ ($\text{CaTiO}_3 \cdot \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $x=0.67$), $\text{Ca}_5\text{TiFe}_4\text{O}_{13}$ ($\text{CaTiO}_3 \cdot 2\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $x=0.80$) и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($x=1.00$), а также поля Fe-перовскитов с неупорядоченной и частично упорядоченной структурой (кубическая или ромбическая симметрия).

В упорядоченных структурах, которые иногда называют «слоистыми перовскитами», Ti^{4+} располагается в октаэдрических позициях, а Fe^{3+} занимает как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции. Структуры этих стехиометричных соединений представляют собой упорядоченную последовательность октаэдрических (O) и тетраэдрических (T) слоев: OOOOOO – для CaTiO_3 ; OTOOOO – для $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$; OTOOTO – для $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$; OTOTOO – для $\text{Ca}_5\text{TiFe}_4\text{O}_{13}$; OTOTOT – для $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

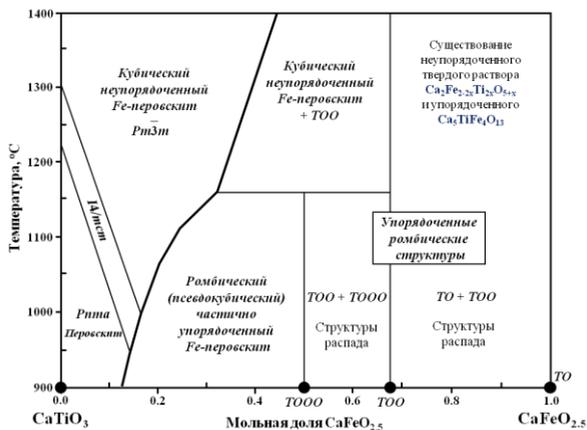


Рис. 1.1.-1. Фазовая диаграмма для системы $\text{CaTiO}_3\text{-CaFeO}_{2.5}$ при $P < 0.1$ кб (по данным Vecero et al., 1999, 2002; Marinho, Glasser, 1984).

TO , TOO и $TOO0$ означает последовательность тетраэдрических (T) и октаэдрических (O) слоев в упорядоченных структурах. TO – $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; TOO – $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$; $TOO0$ – $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$. $Pm3m$, $I4/mcm$, $Pm3m$ – поля Fe-перовскитов с ромбической, тетрагональной и кубической симметрий.

В области составов низкожелезистых перовскитов ($0.0 \leq x \leq 0.25$) в зависимости от концентрации Fe^{3+} существуют следующие модификации: ромбическая $Pm3m$, тетрагональная $I4/mcm$ и кубическая $Pm3m$ (Рис. 1.1.-1). Fe-перовскиты ($0.25 < x < 0.5$) при высоких температурах ($> 1050\text{-}1150^\circ\text{C}$) обладают неупорядоченными кубическими структурами, а при более низких температурах – частично упорядоченными структурами с ромбической (псевдокубической) симметрией. Характерной особенностью соединений с неупорядоченной кубической структурой является расположение Fe^{3+} в позициях с КЧ = 4, 5 и 6 (Vecero et al., 1999; 2000; McCammon et al., 2000; Дуношкина, Горбунов, 2001; Waerenborhg et al., 2001; Figueiredo et al., 2003). Все соединения в области кубических неупорядоченных Fe-перовскитов гомогенны, при этом количество ${}^V\text{Fe}^{3+}$ снижается до нуля по мере приближения к линиям структурных переходов ($Pm3m$ – $I4/mcm$; кубическая неупорядоченная структура – ромбическая частично упорядоченная структура) (Vecero et al., 1999). В структуре ромбических частично упорядоченных Fe-перовскитов не обнаружено ${}^V\text{Fe}^{3+}$, и все Fe^{3+} располагается в тетраэдрических и октаэдрических позициях. В целом, эти Fe-перовскиты обладают доменной микроструктурой, причем размеры микродомов увеличиваются по мере роста концентраций Fe^{3+} (Vecero et al., 1999).

В области составов $0.5 < x < 0.67$ при температуре $< 1160^\circ\text{C}$ сосуществуют две стехиометричные фазы $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ с характерным морфологическим рисунком наноразмерных структур прорастания (“intergrowth structures”). При температурах выше 1160°C устойчивы две фазы: $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ и кубический неупорядоченный Fe-перовскит. В области составов $0.67 < x < 1.00$ при $T < 1400^\circ\text{C}$ сосуществуют упорядоченные фазы $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Vecero et al., 1999), но эта часть фазовой диаграммы пока изучена недостаточно (Marinho, Glasser, 1984).

В системе $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ синтетический браунмиллерит представляет собой твердый раствор с общей формулой $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$, где $x=0.0\text{-}0.67$ (Smith,

1962; Guirado et al., 1996; Redhammer et al., 2004). Структуры браунмиллеритов разного состава, а также фазовый переход $Pnma/I2mb$ при изменении температуры изучены достаточно хорошо (Colville, 1970; Colville, Geller, 1971; 1972; Berastegui et al., 1999; Fukuda, Ando, 2002; Redhammer et al., 2004). Согласно новым данным (Redhammer et al., 2004, Рис. 2), при 25°C пространственная группа фазы $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ при $x \leq 0.28$ - $Pnma$, а при $x > 0.28$ - $I2mb$. При повышении температуры чистый $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ трансформируется в $I2mb$ при $724 \pm 4^\circ\text{C}$. Вхождение Al в позицию Fe линейно понижает температуру фазового перехода вплоть до $623 \pm 5^\circ\text{C}$ для $x = 0.325$. Принципиальным структурным различием между двумя модификациями является изменение ориентировки тетраэдров в одном из слоев упаковки (Redhammer et al., 2004). Структуру $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ с пространственной группой $Pnma$ можно представить как последовательность OTOTOTOT, а структура $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ с пространственной группой $I2mb$ отвечает чередованию OTOT'OTOT'.

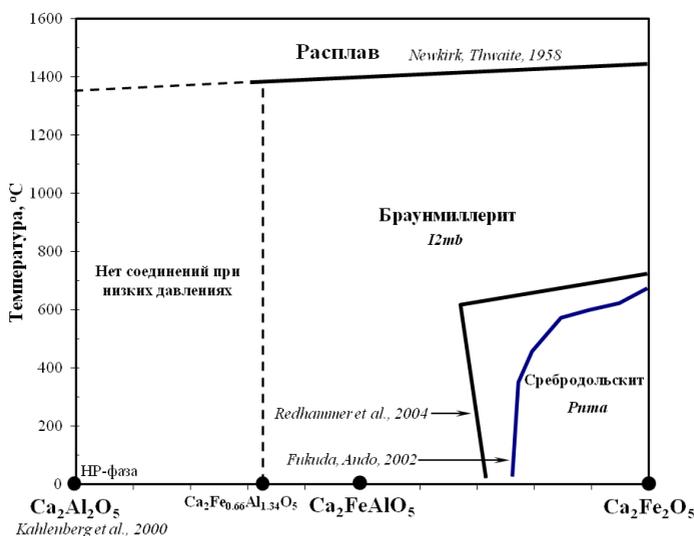


Рис. 1.1.-2. Фазовая диаграмма для системы $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (по данным Redhammer et al., 2004).

Анализ фазовых диаграмм $\text{CaTiO}_3 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ позволяет сделать ряд выводов, полезных для интерпретации температур образования природных ассоциаций:

1. В равновесных условиях невозможно сосуществование $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и Fe-перовскита (непосредственный контакт). Высокотемпературная калориметрия свидетельствует о том, что фазы $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ и $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$ являются энергетически более стабильными по сравнению с ассоциацией Fe-перовскит + браунмиллерит (Prasanna, Navrotsky, 1994).
2. Существенное отклонение от $\text{Ti}=1$ ф.е. для $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ должно неизбежно приводить к образованию структур распада ($\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11} + \text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ или

$\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ + браунмиллерит).

3. Пара Fe-перовскит + $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ может быть использована как температурный репер, тогда как парагенезис $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ + браунмиллерит не информативен для этих целей.
4. Ассоциация Fe-перовскит + $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$ также может быть использована для температурной оценки формирования минералов.
5. Присутствие *Pnma* $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (сребродольскит) не всегда указывает на относительно низкие температуры формирования пород. При высоких температурах стабилен *I2mb* $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (браунмиллерит), который со снижением температуры неизбежно трансформируется в *Pnma* $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (сребродольскит).

1.2. Природные аналоги для соединений системы $\text{CaTiO}_3 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$

По современной классификации минералы псевдобинарной серии перовскит-браунмиллерит рассматриваются как члены подгруппы браунмиллерита, группа анион-дефицитных перовскитов, надгруппа перовскита (Mitchell et al., 2017). Следует отметить, что природные аналоги фаз системы перовскит-браунмиллерит имеют весьма ограниченное распространение. Если чистый перовскит довольно распространенный минерал (от скарнов до кимберлитов), то остальные Fe-Ti-фазы (от Fe-перовскита до браунмиллерита) характерны только для высококальциевых низкокремнистых пород. В частности они обнаружены в высокотемпературных метакарбонатных породах как в природных (пирометаморфические комплексы, ксенолиты в вулканитах), так и в техногенных (терриконы угольных шахт, металлургические агломераты и шлаки) объектах. В целом, все вышеотмеченные породы являются природными аналогами клинкеров портланд-цементов, в которых фазы серии перовскит-браунмиллерит являются принципиально важными компонентами. Наиболее яркие проявления - это спурритовые и ларнитовые породы пирометаморфической формации Хатрурим (Израиль-Иордания, Bentor et al. 1963; Gross, 1977), метакарбонатные ксенолиты в вулканитах В.Айфеля (Германия, Hentschel, 1964; Шарыгин, 2012; Sharygin et al., 2013). Штирии (Австрия, Heritsch, 1990; Niedermayr et al., 2011), Северо-Чегемской кальдеры (Кабардино-Балкария, Galuskin et al., 2008, 2011), Шадил-Хоха (Южная Осетия, Gfeller et al., 2015; Środek et al., 2018) и метакарбонатные породы из горелых терриконов угольных шахт Урала, Кузбасса, Донбасса, Польши, Чехии и других регионов мира (Чесноков, Щербакова, 1991; Сокол и др., 2005; Затева и др., 2007; Шарыгин, 2011, 2015; Hněšlová et al., 2013). В контактового-метаморфических породах вокруг интрузий минералы этой серии встречаются очень редко (за исключением перовскита) (Ревердатто, 1970).

На сегодняшний день в пределах серии перовскит-браунмиллерит в метакарбонатных породах пока зарегистрировано шесть минеральных видов (браунмиллерит, сребродольскит, шуламитит, шарыгинит, наталиякуликит и перовскит) (Таблица 1), при этом шуламитит и наталиякуликит были описаны непосредственно диссертантом в соавторстве с другими исследователями (Sharygin et al., 2013, 2019). Минералого-петрографические исследования показывают, что для метакарбонатных пород характерно присутствие одного из минералов серии перовскит-браунмиллерит, либо двух/трех минералов (Fe-перовскит + шарыгинит/шуламитит, Fe-перовскит + наталиякуликит, шарыгинит/шуламитит + сребродольскит/браунмиллерит).

Таблица 1. Синтетические и природные фазы серии перовскит-браунмиллерит.

Фаза синтетическая	Минерал	Простр. группа	Параметры ячейки, Å			Голотип	Ссылки
			a	b	c		
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Сребродольскит $\text{Ca}_2\text{FeFeO}_5$	<i>Pnma</i>	5.420	14.752	5.594	Горелые терриконы	Чесноков, Баженова (1985)
$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$	Браунмиллерит $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$	<i>Ibm2</i>	5.57	14.52	5.34	В.Айфель Хатрурим	Hentschel (1964) Bentor et al. (1963) Gross (1977) Шарыгин и др. (2008)
$\text{Ca}_5\text{TiFe}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}$	Фаза Y $\text{Ca}_5\text{TiFe}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}$					Хатрурим	Шарыгин и др. (2008)
$\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$	Шарыгинит $\text{Ca}_3\text{TiFeFeO}_8$	<i>Pmc2_1</i>	5.423	11.150	5.528	В.Айфель Хатрурим С.Чегем	Juroszek et al. (2018) Шарыгин и др. (2008) Galuskin et al. (2008)
$\text{Ca}_3\text{TiFeAlO}_8$	Шуламтит $\text{Ca}_3\text{TiFeAlO}_8$	<i>Pnma</i>	5.4200	11.064	5.5383	Хатрурим	Sharygin et al. (2013) Шарыгин и др. (2008)
$\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$	Натальякуликит $\text{Ca}_4\text{Ti}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})(\text{Si}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{O}_{11}$ Al-аналог натальякуликита $\text{Ca}_4\text{Ti}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Al})(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_{11}$	<i>Pnma</i>	5.254	30.302	5.488	Хатрурим шлаки	Sharygin et al. (2019) Ерохин (2020)
$\text{CaTi}_{1-x}(\text{Fe}, \text{Al})_x\text{O}_{3-x/2}$ 0.1 < x < 0.5	Fe ³⁺ -перовскит $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{O}_{2.9}$	<i>Pnma</i>				Хатрурим	Gross (1977) Шарыгин и др. (2008)
CaTiO_3	Перовскит CaTiO_3	<i>Pnma</i>	5.447	7.654	5.388	скарны	Rose (1839)

В очень редких случаях возможно присутствие трех/четырех минералов (Fe-перовскит + шарыгинит/шуламтит + сребродольскит/браунмиллерит). Такие ассоциации были выявлены в ксенолитах В.Айфеля и в метакarbonатной породе в одном из терриконов Челябинского угольного бассейна (Шарыгин, 2012). Это, казалось бы, противоречит экспериментальным данным («запрещенная» ассоциация перовскит + браунмиллерит). Однако детальные исследования парагенезисов показывают, что в большинстве случаев такого противоречия не существует (Рис. 1.2.-1).

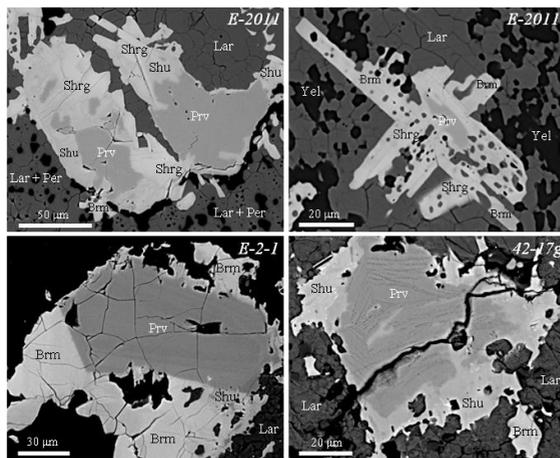


Рис. 1.2.-1. Ассоциация Fe-перовскит + шуламтит + браунмиллерит в метакarbonатных породах (сканирующая микроскопия, BSE фотографии).

E-2011, E-2-1 – метакarbonатные ксенолиты в тефритах, карьер Каспар, вулкан Беллерберг, В.Айфель, Германия; 42-17g – метакarbonатная порода, террикон шахты № 42, г. Копейск, Челябинский угольный бассейн, Россия. Символы: Prv – Fe-перовскит, Shu – шуламтит, Shrg – шарыгинит, Brm – браунмиллерит, Yel – йелимит, Lar – ларнит, Per – периклаз.

В породах присутствуют следующие зональные ассоциации (от центра к краю): Fe-перовскит + шуламтит + шарыгинит + браунмиллерит, Fe-перовскит + шарыгинит + браунмиллерит ± сребродольскит, Fe-перовскит + шуламтит + браунмиллерит. Причем и сам перовскит обычно зонален, и лишь самые краевые

зоны представлены Fe-перовскитом, а прямой контакт с браунмиллеритом-сребродольскитом отсутствует (Шарыгин, 2012; Шарыгин, Вирт, 2012). Только в одном из ксенолитов Айфеля был выявлен прямой контакт Fe-перовскита с браунмиллеритом (образец E-2-1, Рис. 1.2.-1), однако и в этом случае ТЕМ исследования установили существование наноразмерной зоны шуламита на границе этих минералов.

1.3. Краткая характеристика комплекса Хатрурим Бэзин

Хатрурим Бэзин (Hatruirim Basin) является крупнейшим комплексом пирометаморфической формации Хатрурим (другое ее название “Mottled Zone” – “Пестрая зона”) на территории Израиля. Проявления этой формации сосредоточены в обрамлении рифтовой системы Мертвого моря (Gross, 1977). В пределах каждого проявления присутствуют брекчированные осадки (преимущественно карбонатные) и метаморфические породы спуррит-мервинитовой фации, иногда интенсивно преобразованные низкотемпературными процессами («псевдо-конгломераты», Gross, 1977; 1984; Burg et al., 1991; 1999).

В пределах Хатрурим Бэзин преобладающим типом метаморфических пород являются спурритовые мраморы, которые обычно располагаются непосредственно над горизонтами карбонатных пород основания разреза. Ларнитовые породы занимают локальные площади на севере и в центре проявления. В низах и на среднем уровне разреза они образуют изолированные участки (до нескольких десятков метров) среди гидратированных пород, и обычно непосредственно контактируют со спурритовыми мраморами. На верхних участках разреза эти породы входят в комплекс пород так называемой «оливковой единицы», включающей гидротермалиты, клинопироксен-анортитовые роговики и паралавы (Vapnik et al., 2007). Мелилитовые роговики формируют линзы и субгоризонтальные пластовые тела как в основании разреза, так и вблизи вершин современных холмов. Высокотемпературные плавленные породы – паралавы имеют локальное распространение и образуют бескорневые жилы и тела в пирометаморфических породах. Достоверно диагностированы диопсид-анортитовые ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) (Vapnik et al., 2007; Sharygin, 2019), андрадит-мелилит-ранкинитовые ($T > 1200^{\circ}\text{C}$) (Sharygin et al., 2006; Сокол и др., 2008; Krzatala et al., 2022), ларнит-геленит-ранкинитовые (Sokol et al., 2015) и ранкинит-геленитовые паралавы (Sharygin et al., 2021).

Пирогенные комплексы формации Хатрурим постепенно становятся «своеобразной Меккой» для минералогов. За последние два десятилетия более 40 новых минералов было описано в разных породах этих комплексов. Автор принимал активное участие в исследовании 5 новых минеральных видов из пород Хатрурим Бэзин: шуламтит $\text{Ca}_3\text{TiFe}^{3+}\text{AlO}_8$ (Sharygin et al., 2013), фторкуйгенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]$ (Galuskin et al., 2015), флеймит $(\text{Na},\text{K})\text{Ca}_9(\text{SiO}_4)_4(\text{PO}_4)$ (Sokol et al., 2015), наталиякуликит $\text{Ca}_4\text{Ti}_2(\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+})(\text{Si},\text{Fe}^{3+},\text{Al})\text{O}_{11}$ (Sharygin et al., 2019) и эллинаит CaCr_2O_4 (Sharygin et al., 2021).

Несмотря на очень значительные успехи в минералогии, к сожалению, нет пока единой точки зрения на генезис пирогенных пород формации Хатрурим. До последнего времени эти комплексы рассматривались как продукт площадного горения битуминозных пород формации Гареб (Bentor et al., 1963; Burg et al., 1991; 1999). При этом полагалось, что фронт горения в субгоризонтальных сплошных

осадках распространился на глубину до 80-120 м. Однако, подобный сценарий развития пожара невозможен с точки зрения физики горения, поскольку исключает доступ кислорода к частицам топлива и их разогрев до точки самовозгорания. Совмещение в комплексах формации Хатрурим очагов высокотемпературных ангидридных пород и низкотемпературных гидротермалитов находит удовлетворительное объяснение в рамках явления грязевого вулканизма (Sharygin et al., 2006; 2008; 2013; Шарьгин и др., 2008; Vapnik et al., 2007; Сокол и др., 2007; 2008; Sokol et al., 2010; 2012). Это процесс снижения аномально высокого пластового давления в нефтегазоносных провинциях за счет выброса углеводородных газов, воды и разжиженной массы пород (сопочной брекчии) на поверхность. При эксплозии газы способны самовозгораться и длительно гореть, вызывая пирогенные преобразования пород. Эта точка зрения хорошо объясняет появление паралав, однако возникают проблемы в интерпретации сохранившейся слоистости метасадочных пород. Несмотря на разные точки зрения на природу формации Хатрурим, на данный момент эти пирометаморфические породы рассматриваются как продукты высокотемпературных (700–1200°C, P<25 бар) твердофазных преобразований терригенно-карбонатного протолита с различным содержанием пелитового материала, вызванного горением органического вещества, иногда с очагами локального плавления при 1250-1500°C (Bentor et al., 1963; Kolodny, 1979; Matthews, Gross, 1980; Sokol et al., 2005; 2007, 2008; 2010; 2014; Zateeva et al., 2007; Vapnik et al., 2006; 2007; Sharygin et al., 2008; 2013; Geller et al., 2012, Wang et al., 2013; Kokh et al., 2014; Galuskin et al., 2015; Galuskina et al., 2017).

1.4. Минералы серии Fe-перовскит-браунмиллерит в высококальциевых породах Хатрурим Бэзин

На Хатрурим Бэзин минералы этой серии встречаются в спурритовых и ларнитовых породах. В спурритовых породах пока идентифицированы только браунмиллерит/сребродольскит и перовскит, тогда как в ларнитовых породах присутствуют все минералы этой серии, причем большинство из них было впервые описано именно на этом комплексе (Таблица 1, Bentor et al., 1963; Gross, 1977; Шарьгин и др., 2008; Sharygin et al., 2013, 2019). По набору силикатов и алюминатов кальция можно выделить три основных типа ларнитовых пород (Sokol et al., 2019), содержащие майенит (фтормайенит/фторкуйгенит), йелимит + эллестадит и геленит (\pm майенит \pm флеймит).

Все типы ларнитовых пород существенно различаются также по составу и набору темноцветных фаз (перовскит-браунмиллерит, ферропериклаз, минералы группы шпинели). Fe-перовскит более типичен для майенит- и геленит-содержащих пород, тогда как браунмиллерит и промежуточные фазы могут присутствовать во всех типах пород. Выявлено, что на Хатрурим Бэзин Fe-перовскит и браунмиллерит никогда не сосуществуют в одной породе. Наиболее обычно присутствие только одной из фаз, либо парагенезисов Fe-перовскит + наталякуликит, Fe-перовскит + шарьгинит/шуламитит или браунмиллерит + шарьгинит/шуламитит (Рис. 1.4.-1). Для всех минералов серии перовскит-браунмиллерит из ларнитовых пород Хатрурим Бэзин характерно постоянное присутствие значимых концентраций элементов-примесей (Si, Cr, Mg, Sr, Zr, Nb и LREE), не учтенных в идеальной формуле этих соединений.

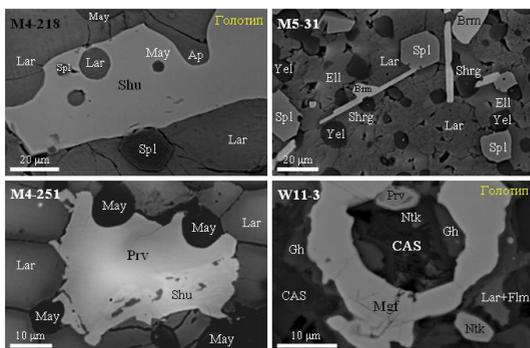


Рис. 1.4-1. Минералы серии перовскит-браунмиллерит в ларнитовых породах Хатрурим Бэзин, Израиль (BSE фотографии).

Символы: Prv – Fe-перовскит, Shu – шуламмит, Shrg – шарыгинит, Brm – браунмиллерит, Ntk – наталиякуликит, Yel – йелимит, Lar – ларнит, Flm – флаймит, Gh – геленит, Ap – фторапатит, May – фторкуйгенит, Spl – шпинель, Mgf – магнезиоферрит, CAS – водные Ca-силикаты, Голотип – голотипный образец для шуламмита, фторкуйгенита и наталиякуликита.

При этом в ряду браунмиллерит – промежуточные фазы – Fe-перовскит наблюдается рост концентраций Zr, Nb, LREE и отчасти Si и уменьшение содержания Mg и Al (Рис. 1.4.-2). Следовательно, в условиях пирогенного преобразования высококальциевого субстрата некогерентные элементы (Zr, Nb, REE) преимущественно аккумулируются в соединениях с перовскитовой структурой.

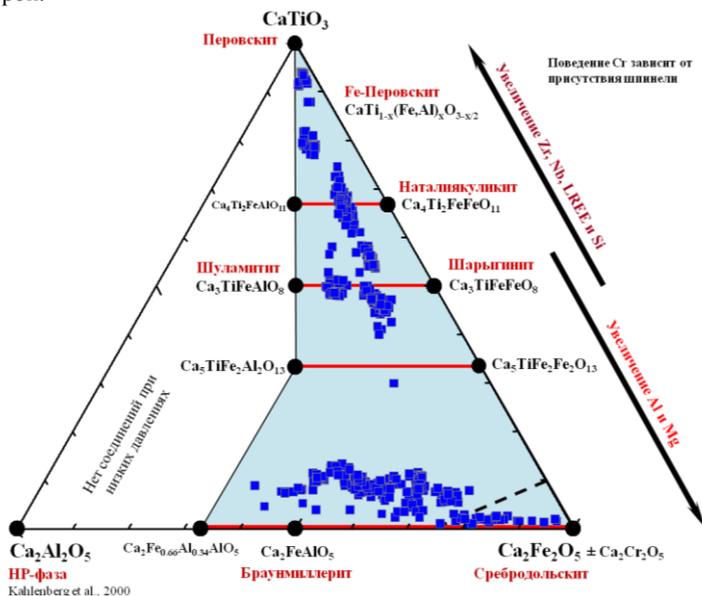


Рис. 1.4.-2. Химический состав минералов серии перовскит-браунмиллерит в ларнитовых и спурритовых породах Хатрурим Бэзин, Израиль (Gross, 1977; Шарыгин и др., 2008; Sharygin, 2010, 2012; Sharygin et al., 2013, 2019; Sokol et al., 2014, 2019; Varnik et al., 2015). Закрашенный участок – область существования стабильных синтетических и природных соединений.

При наличии ранней шпинели, содержания Cr_2O_3 в этих минералах обычно не превышают 1 мас.%, тогда как при ее отсутствии хром способен аккумулироваться в фазах серии перовскит-браунмиллерит (до 4-5 мас.% Cr_2O_3), равномерно

распределяясь между ними. Следует отметить, что именно данные для Хатрурим Бэзин наглядно показывают возможность существования твердых растворов наталиякуликит – его Al-аналог, шарыгинит – шуламитит и сребродольскит – браунмиллерит (Рис. 1.4.-2).

Согласно фазовой диаграмме $\text{CaTiO}_3 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Рис. 1.1.-1), ассоциации Fe-перовскит + шарыгинит/шуламитит и Fe-перовскит + наталиякуликит могут быть использованы для оценки пиковых температур для ларнитовых пород Хатрурим Бэзин, тогда как парагенезис шарыгинит/шуламитит + браунмиллерит/сребродольскит не информативен для этих целей. В целом, для расчета требуется наличие одной из вышеуказанных ассоциаций в пределах породы (Рис. 1.4.-1), состав минералов и их модальное соотношение. При этом учитывается мольная доля $\text{CaFeO}_{2.5}$ в Fe-перовските, рассчитанная на 2 катиона как $(\text{Fe}^{3+} + \text{Al} + \text{Cr} + \text{Si}) / (\text{Fe}^{3+} + \text{Al} + \text{Cr} + \text{Ti} + \text{Si} + \text{Zr})$. На Рис. 1.4.-3 показан возможный путь появления ассоциаций с Fe-перовситом на примере двух типов ларнитовых пород: майенит-содержащих (образец М4-251) и геленит-содержащих (образцы W11-2-2, W11-3). Минимальная температура образования таких пород может быть оценена как 1170-1200°C. Однако необходимо учитывать, что присутствие примесей Al, Cr и ряда других элементов в Fe-перовските и сосуществующей фазе может повысить эти оценки.

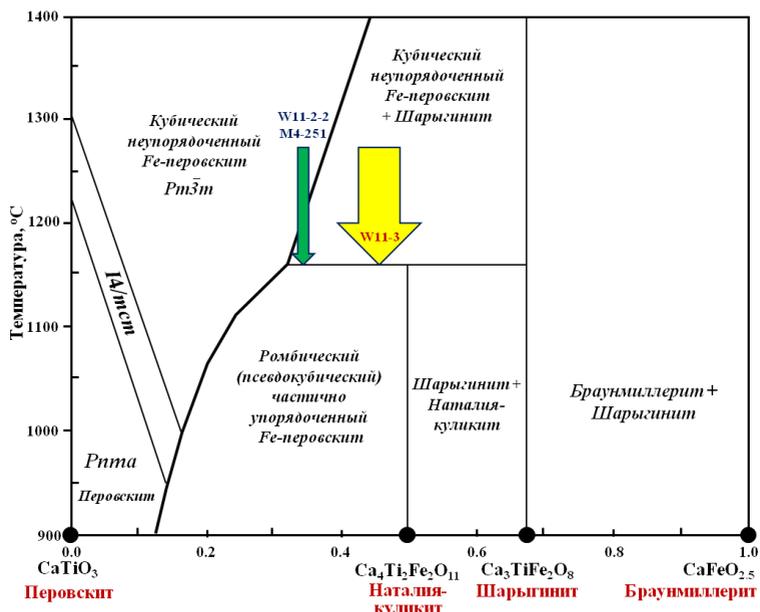


Рис. 1.4.-3. Возможный путь появления ассоциации Fe-перовскит + наталиякуликит и Fe-перовскит + шарыгинит при снижении температуры на фазовой диаграмме $\text{CaTiO}_3 - \text{CaFe}^{3+}\text{O}_{2.5}$ при $T \geq 900^\circ\text{C}$ (Весеро et al., 1999, 2000, 2002). *PnTa*, *I4/mcm*, *Pm3m* – поля Fe-перовскита с ромбической, тетрагональной и кубической симметрией, соответственно. Ларнитовые породы Хатрурим Бэзин: М4-251, W11-2-2 – с шарыгинитом/шуламититом, W11-3 – с наталиякуликитом. Мольная доля $\text{CaFeO}_{2.5}$ в Fe-перовските рассчитана при 2 катионах как $(\text{Fe}^{3+} + \text{Al} + \text{Cr} + \text{Si}) / (\text{Fe}^{3+} + \text{Al} + \text{Cr} + \text{Ti} + \text{Si} + \text{Zr})$. Исходные данные смотри: Шарыгин и др., 2008; Sharygin et al., 2019.

1.5. Минералы системы $Al_2O_3-Fe_2O_3$ в анортит-клинопироксеновых породах Хатрурим Бэзин

Плагиоклаз-клинопироксеновые мелкозернистые породы («оливковые породы») Хатрурим Бэзин состоят из плагиоклаза (An_{99}), высокоглиноземистого клинопироксена ($Ess_{21-39}Di_{30-55}Hd_{10-27}Ts_{4-20}Actm_{1-2}$) и одного из полиморфов SiO_2 - тридимита или кварца. В качестве второстепенных и акцессорных фаз выявлены калишпат, фторапатит, гематит, титанит, гиалофан (Cn_{51-69}), Ti-андрадит, целестин и барит. Для этого типа пород также характерно большое количество газовых пустот, которые частично или полностью заполнены цеолитами, кальцитом, кварцем и бассанитом (ангидритом) (Sharygin, 2019). Ранее мы классифицировали эту породу как плагиоклаз-клинопироксеновый роговик (Шарыгин и др., 2008), но обилие газовых пустот позволяет интерпретировать её как паралаву, которая образовалась за счет плавления роговика (Sharygin, 2019).

В лейкократовой зоне этих пород иногда присутствуют крупные обособления рудных фаз (Рис. 1.5-1), содержащие корунд, шпинель, гематит и хибонит (до 1 мм, Сокол и др., 2005; Шарыгин и др., 2008; Sharygin, 2019), и безкорундовые ассоциации (до 300 мкм, хибонит + шпинель + гематит + фаза $FeAlO_3$ + минерал, близкий к дорриту $Ca_4(Mg_3Fe^{3+}_9)O_4[Si_3Al_8Fe^{3+}_3O_{36}]$) (Шарыгин, Сокол, 2017; Sharygin, 2019).

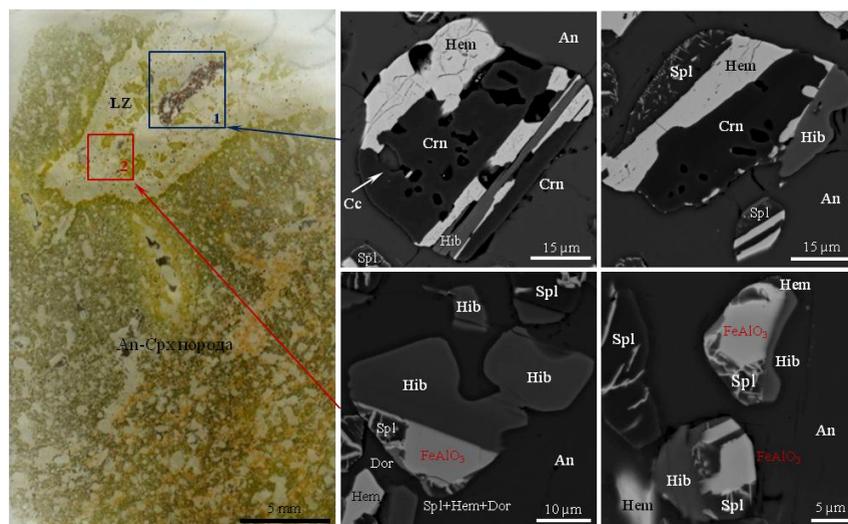


Рис. 1.5-1 Ассоциации с корундом и с фазой $FeAlO_3$ в лейкократовой зоне анортит-клинопироксеновой породы (паралава, Хатрурим Бэзин, Израиль), фотография в проходящем свете и BSE изображения. Символы: An – анортит, Срх – высокоглиноземистый клинопироксен, LZ – лейкократовая зона с крупнозернистым анортитом, Hem – гематит, Crn – корунд, Hib – хибонит, Spl – шпинель, Ce – кальцит, Dor – дорритовая фаза. 1 – ассоциация корунд + гематит + шпинель + хибонит, 2 – ассоциация фаза $FeAlO_3$ + хибонит + шпинель + гематит + хибонит + дорритовая фаза.

В корундсодержащих ассоциациях для большинства зерен шпинелей характерны структуры распада и их состав варьирует от $(Mg_{0.75}Fe^{2+}_{0.25})(Al_{1.80}Fe^{3+}_{0.20})O_4$ (с распадом) до $(Mg_{0.77}Fe^{2+}_{0.23})(Al_{1.95}Fe^{3+}_{0.05})O_4$ (гомогенные), что

указывает на эволюцию в сторону магнезиоферрита и магнетита и увеличения концентраций NiO (до 1.9 мас.%) и ZnO (до 1.4 мас.%). Хибонит обогащен TiO₂ (> 8 мас.%) и близок к CaAl₉Fe³⁺(Mg,Fe²⁺)TiO₁₉. Корунд существенно варьирует по Fe₂O₃ (4.2-11.8 мас.%). Гематит иногда содержит экзольюционные структуры корунда и также неоднороден по составу (в мас.%): TiO₂ - 0.7-5.6, Al₂O₃ - 0.7-8.6, Cr₂O₃ - 0.2-1.5, V₂O₅ - 0.1-1.0 и MgO - 0.3-2.0.

Безкорундовые парагенезисы с фазой FeAlO₃ образуют скопления в крупнозернистом анортите (лейкокраповая зона). Очень редко отдельные сростки с FeAlO₃ присутствуют вблизи корундсодержащего обособления (Шарыгин, Сокол, 2017). Модальный состав отдельных сростков значительно варьирует, в некоторых из них все минералы обогащены Cr₂O₃. Хибонит представлен как высоко-Ti, так и низко-Ti составами (TiO₂ - >6-8 и <4 мас.% соответственно; Cr₂O₃ - 0.3-0.8 мас.%: от CaAl₉TiFe³⁺_{1.5}Mg_{0.5}O₁₉ и CaAl₉Ti_{0.5}Fe³⁺₂Mg_{0.5}O₁₉ до CaAl₁₀Fe³⁺_{1.5}Mg_{0.5}O₁₉). В шпинели наблюдаются структуры распада (гематит ?) и она содержит высокие концентрации Cr₂O₃ (0.6-2.2 мас.%), FeO_{tot} (4.9-14.7 мас.%), ZnO (0.8-1.4 мас.%) и NiO (1.3-2.0 мас.%). Гематит обогащен Al₂O₃ (6.3-10.7 мас.%) и Cr₂O₃ (1.2-2.6 мас.%). Дорритовая фаза варьирует по составу от Ca₄(Fe³⁺₅Al₃Fe²⁺₂Mg₂)O₄ [Si₄Al₈O₃₆] до Ca₄(Fe³⁺₇AlMg₂Fe²⁺Cr)O₄[Si₃Al₉O₃₆]. Фаза FeAlO₃ образует однородные зерна без видимых признаков распада. Её состав варьирует от Fe_{1.4}Al_{0.6}O₃ до FeAlO₃. Следует отметить, что это первая находка в природных условиях фазы, близкой к FeAlO₃. Экспериментально эта фаза уже давно синтезирована, а для (Fe,Al)₂O₃ известно 5 полиморфных модификаций (Polli et al., 1996; Sakurai et al., 2009; Xu et al., 2017). Недавно был зарегистрирован новый минерал, логуфэнит (luogufengite), с формулой Fe_{1.71}Al_{0.24}Mg_{0.02}Ti_{0.03}O₃, являющийся природным ромбическим полиморфом ε-Fe₂O₃ (Xu et al., 2017). Предполагается, что фаза FeAlO₃ с Хатрурим Бэзин является новым минеральным видом, ε-FeAlO₃, и Al-аналогом логуфэнита. Рамановские спектры для фазы с Хатрурим выявляют, что это не α-(Fe,Al)₂O₃ (гематит) и не γ-(Fe,Al)₂O₃ (маггемит), а EBSD данные подтверждают ромбическую симметрию и структурную аналогию с синтетическим ε-FeAlO₃ (Pissas et al., 2008).

Кристаллизация этих Fe-Al-оксидных ассоциаций и породы в целом происходила в условиях высокой fO₂, о чем свидетельствуют наличие гематита и высокие концентрации Fe³⁺ в корунде, хибоните и шпинели. Активная роль высокотемпературных окисленных летучих, по-видимому, способствовала пирогенным преобразованиям (плавление роговика и появление паралавы) и кристаллизации ассоциаций с корундом и с FeAlO₃. Присутствие пары корунд-гематит и фазы FeAlO₃ позволяет оценить температуру формирования для этих Fe-Al-оксидных образований (Рис. 1.5.-2). На основе фазовой диаграммы для системы Al₂O₃-Fe₂O₃ (Polli et al., 1996; Majzlan et al., 2002; Feenstra et al., 2005) температура для пары корунд-гематит из корундсодержащих парагенезисов составляет 1000-1200°C (Шарыгин и др., 2008; Sharygin, 2019), а для ассоциаций с фазой FeAlO₃ - T≥1318°C. Сохранность фазы FeAlO₃, по-видимому, может быть объяснена быстрой закалкой системы (Рис. 1.5.-2).

Таким образом, представленные результаты по Хатрурим Бэзин показывают, что ассоциации Fe-перовскит + шарыгинит (или шуламитит) и Fe-перовскит + натальякуликит в ларнитовых породах могут быть успешно использованы в качестве новых температурных реперов для метакарбонатных пород высоко-температурной субфации спуррит-мервинитовой фации метаморфизма.

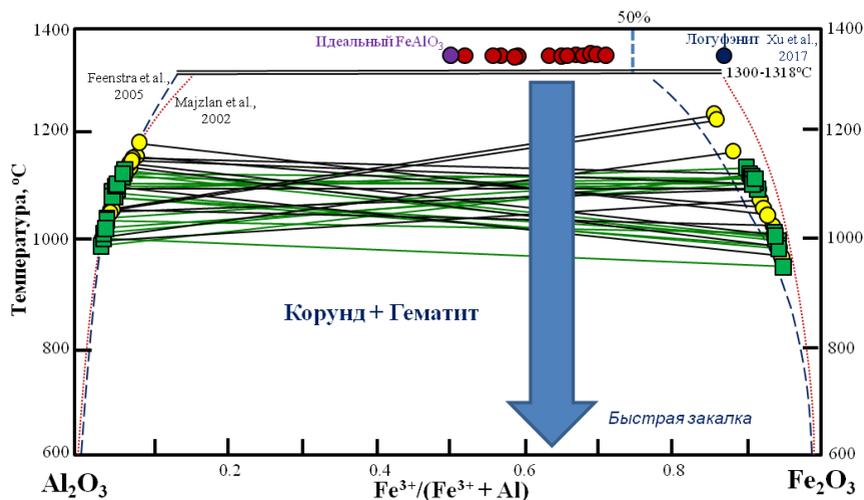


Рис. 1.5.-2. Составы для пары корунд-гематит и фазы FeAlO_3 из анортит-клинопироксеновой породы (паралава, Хатрурим Бэзин, Израиль) на фазовой диаграмме Al_2O_3 - Fe_2O_3 (по Feenstra et al., 2005). Точечная кривая – данные по Majzlan et al. (2002); прерывистая линия – данные по Feenstra et al. (2005). Данные: кружки – WDS анализы (1-2 μm); квадраты – EDS анализы (>3x3 μm). Исходные данные смотри: Сокол и др., 2005; Шарьгин, 2008; Шарьгин, Сокол, 2017; Sharygin, 2019.

Оценка температуры дается на базе фазовой диаграммы для системы CaTiO_3 - $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_5$ с учетом реального состава Fe-перовскита и молярного соотношения минералов. Пара корунд + гематит и фаза FeAlO_3 могут быть применены для оценки пиковых температур формирования для плагиоклаз-клинопироксеновых пирогенных пород на основании фазовой диаграммы для системы Al_2O_3 - Fe_2O_3 . Для пары корунд-гематит учитываются молярные доли Fe_2O_3 в корунде и Al_2O_3 – в гематите.

По материалам главы 1 сформулировано **первое защищаемое положение**.

Глава 2. Силикатно-солевая несмесимость в щелочных магматических системах: вулканы рифта Грегори и Кратерного нагорья (Восточно-Африканская рифтовая система)

Силикатно-солевая ликвация расплавов наиболее характерна для природных щелочно-силикатных систем, при этом солевой компонент может иметь варьирующий состав (кальциокарбонатитовый, натрокарбонатитовый, фторидный и др.). На данный момент силикатно-карбонатная несмесимость достаточно активно изучается экспериментально для систем различного состава (Сук, 2001; 2003; Brooker, Kjarsgaard, 2011 и др. работы), что способствует более ясному пониманию генезиса карбонатитов в природных вулканических и плутонических системах. Однако далеко не для всех природных объектов удается установить четкую генетическую связь между карбонатитами и щелочными породами, если один из членов этой пары отсутствует. В частности, это касается пары нефелинит-натрокарбонатит для вулканов Восточно-Африканской рифтовой

системы, которая протягивается примерно на 3700 км от Аденского залива через Эфиопию, Кению и Танзанию и подразделяется на две крупные тектонические зоны: Западный рифт и Восточный рифт. Восточная ветвь включает в себя Эфиопский рифт и Кенийский рифт (известный также как рифт Грегори). В пределах этой системы известно около 20 малых, средних и крупных вулканов и вулканических полей, в которых встречаются вулканические (эффузивные и пирокластические), а иногда и плутонические карбонатиты. Единственным действующим натрокарбонатит-нефелинитовым вулканом в этом регионе является Олдоиньо Ленгаи, расположенный в южной части рифта Грегори. Он представляет собой яркий пример, где происходили и происходят извержения как натрокарбонатитов, так и нефелинитов. Однако на других вулканах в пределах рифта Грегори и Кратерного нагорья (Садиман, Керимаси и др.) нефелиниты присутствуют, а признаки проявления натрокарбонатитов пока не обнаружены. Это может быть связано как с тем, что натрокарбонатиты достаточно быстро исчезают в процессе гипергенных преобразований, так и с тем, что нефелинит-натрокарбонатитовая несмесимость могла не проявиться в процессе эволюции исходной щелочной магмы. Предполагается, что кальциокарбонатиты вулканов Олдоиньо Ленгаи, Керимаси, Тиндерет, Хома и Катанда представляет собой продукты изменения натрокарбонатитов (Keller, Zaitsev, 2010; Zaitsev et al., 2013; Campeny et al., 2015; Mitchell, Dawson, 2021).

В связи с этим очень актуальны термобарогеохимические исследования, поскольку расплавные включения несут важную информацию о РТ-условиях кристаллизации магматических пород, а также помогают установить исходный состав расплава и особенности его эволюции при формировании пород. Изучение включений расплава в щелочных породах вулкана Олдоиньо Ленгаи и других вулканов рифта Грегори и Кратерного нагорья было инициировано в 70^е годы (Романчев, 1972; Наумов и др., 1972; Rankin, Le Bas, 1974; Базарова и др., 1975), а более детальные исследования начались сравнительно недавно (Mitchell, 2009; Gasmic et al., 2011, 2012, 2015, 2019; Sharygin et al., 2012; Mitchell, Dawson, 2012; Zaitsev et al., 2011, 2012, 2015, 2019; Секисова и др., 2015; Kaldos et al., 2015; Berkesi et al., 2020; France et al., 2021).

2.1. Силикат-натрокарбонатитовая несмесимость в породах вулкана Олдоиньо Ленгаи

Вулкан Олдоиньо Ленгаи располагается в пределах восточной ветви Восточно-Африканской рифтовой системы, южнее озера Натрон (Dawson, 2008; Keller et al., 2006; Klaudius, Keller, 2006), в пределах рифта Грегори, который сформировался 1.2 Ма назад (Foster et al., 1997; MacIntyre et al., 1974). Время начала активности вулкана оценивается как 0.37 Ма (Багдасарян и др., 1973; MacIntyre et al., 1974). История извержений была задокументирована только за последние более чем 100 лет (начиная с 1904 года) (Dawson et al., 1995; Keller et al., 2010). На данный момент в стратиграфической последовательности Олдоиньо Ленгаи выделяют три основных единицы (Dawson, 1962; Klaudius, Keller, 2006): Ленгаи I – фонолиты и их туфы (60% от объема вулкана); Ленгаи ПА – комбеит-волластонитовые нефелиниты и их туфы; Ленгаи ПВ – комбеит-волластонитовые нефелиниты (CWN) и их туфы, мелилит-содержащие туфы, натрокарбонатиты и их туфы (Ленгаи ПА-В – 40% от объема вулкана; из них натрокарбонатиты – 5%).

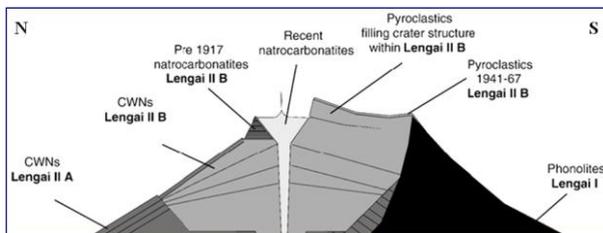


Рис. 2.1.-1. Строение верхней части вулкана Олдоиньо Ленгаи (по Klaudius, Keller, 2006; Зайцев, 2010). CWNs – комбеит-волластонитовые нефелиниты.

Ксенолиты интрузивных пород (ийолиты, уртиты, нефелиновые сиениты) обычно встречаются в пирокластических породах Ленгаи II, значительно реже в других стратиграфических единицах вулкана. Кроме того, в пределах вулкана присутствуют оливиновые мелилититы. Они образуют паразитические конусы вокруг Олдоиньо Ленгаи (Dawson, 1962; Dawson et al., 1995; Klaudius, Keller, 2006; Keller et al., 2006).

Натрокарбонатиты до 2007 года заполняли чашу северного кратера Олдоиньо Ленгаи, отдельные лавовые потоки и лапилли карбонатитов известны на восточном и западном склонах вулкана, и две карбонатитовые дайки были установлены в верхней части южного склона вулкана (Keller, Krafft, 1990; Church, Jones, 1994; Keller, Zaitsev, 2006; Зайцев, 2010).

Карбонатитовые породы этого вулкана аномально обогащены щелочными элементами (Na и K) и по минеральному и химическому составу отличаются от всех известных проявлений карбонатитов в мире (Dawson, 1962, 2008). Для лав высокощелочных карбонатных пород был предложен термин «натрокарбонатит», широко используемый до настоящего времени (Dawson, 1962). Следует отметить, что появление натрокарбонатитов не находит объяснений с позиций обычной фракционной кристаллизации оливин-нефелинитового или оливин-мелилититового расплава. Вероятно, важную роль в образовании этих пород играют дополнительные процессы (несмесимость двух расплавов, взаимодействие мантийного расплава с вмещающими породами и др.) (Klaudius, Keller, 2006). Применительно к вулкану Олдоиньо Ленгаи изучение магматических включений в минералах способствует более ясному пониманию генезиса слагающих его пород. И такие работы уже проводятся в последнее десятилетие (Mitchell, 2009; Zaitsev et al., 2011; Sharygin et al., 2012; Mitchell, Dawson, 2012; de Moor et al., 2013; Секисова и др., 2015; Potter et al., 2017; Berkesi et al., 2020; France et al., 2021). В этой главе диссертации приводятся данные по включениям расплава в минералах нефелинитов, ийолитов и фонолитов вулкана Олдоиньо Ленгаи, а также информация о проявлении силикатно-солевой ликвации в других вулканитах рифта Грегори и Кратерного нагорья (Восточно-Африканская рифтовая система) и в мелилитолитах вулкана Пьян ди Челле (Италия). Кроме этого сделан краткий обзор (по включениям в минералах) о роли натрокарбонатитового компонента в становлении щелочно-карбонатитовых интрузивных комплексов мира.

2.1.1. Включения расплава в минералах нефелинитов вулкана Олдоиньо Ленгаи

В нефелинитах расплавные и флюидные включения были найдены в основном в нефелине, реже они встречаются в клинопироксене, фторопатите и волластоните. Характеристика включений в минералах из лав извержения 1917

года дана в работе (Sharygin et al., 2012), а из нефелинитов других извержений - в работах (Mitchell, 2009; Mitchell, Dawson, 2012; Sharygin et al., 2010).

Комбеит-волластонитовый нефелинит из лавового потока 1917 года (образец OL7/2000) был отобран в западной части северного кратера Олдоиньо Ленгаи. Порода имеет порфиритовую структуру и содержит многочисленные газовые пустоты. Среди вкрапленников преобладают нефелин и клинопироксен, фенокристы волластонита (1Т политип), комбеита, Ti-андрадита-шорломита, титанита и фторапатита встречаются редко. Основная масса состоит из микрофенокристов и микролитов вышеуказанных минералов и темно-зеленого или коричневого стекла, а также в качестве второстепенных и аксессуарных фаз содержит дельхайелит, перовскит, магнетит, пирротин, содалит, калишпат, барит, шербаковит (?), галенит и кальцит. Вокруг фенокристов и микрофенокристов волластонита присутствует оторочка комбеита. Карбонатные глобулы не выявлены в стекле основной массы в отличие от стеловатых нефелинитов паразитического конуса Назира (Mitchell, Dawson, 2012).

Во вкрапленниках *нефелина* включения силикатного расплава декорируют зоны роста минерала-хозяина, иногда совместно с кристаллическими включениями (в основном, диопсид, реже фторапатит, титанит, Ti-андрадит, магнетит, перовскит). Другие типы включений (флюидные, карбонатные, сульфидные) встречаются крайне редко. Включения расплава характеризуются явными признаками силикат-натрокарбонатной несмесимости (Рис. 2.1.-2).

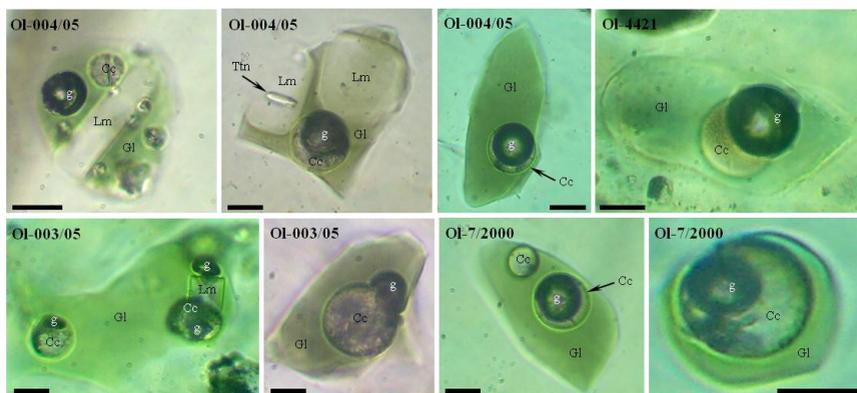


Рис. 2.1.-2. Включения расплава с силикат-натрокарбонатной несмесимостью в фенокристах нефелина из комбеит-волластонитовых нефелинитов Ленгаи II, проходящий свет. Символы: G1 – силикатное стекло; Cc – натрокарбонатная глобула; g – газовый пузырь; Lm – лейкокатовая дочерняя фаза (лейцит ?); Ttn – титанит. Масштабная линейка - 10 μ m.

Они сильно варьирует по фазовому составу: от стекловатых (силикатное стекло + газо-карбонатная глобула \pm ксеногенные фазы) до частично раскристаллизованных (присутствие дочерних фаз) и преимущественно карбонатных (карбонатная глобула + газ \pm силикатное стекло) (Рис. 2.1.-2, 2.1.-3, 2.1.-5). В некоторых включениях газ и карбонаты образуют индивидуальные округлые выделения в стекле. В большинстве случаев соотношение стекло – карбонат+газ примерно постоянно - 60:40, но иногда изменяется до 30:70 и даже до 10:90.

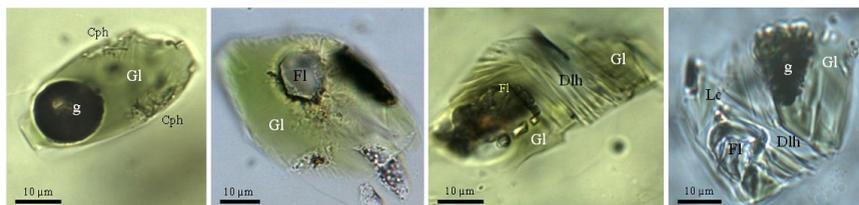


Рис. 2.1.-3. Частично раскристаллизованные включения расплава в фенокристаллах нефелина из комбеит-волластонитового нефелинита, извержение 1917 года (образец ОI-7/2000, Ленгаи ПВ), проходящий свет. Символы: Gl – силикатное стекло; Cph – неидентифицированные дочерние фазы; g – газовый пузырь; Fl – флюорит; Lc – лейцит; Dlh – дельхайелит.

В качестве ксеногенных фаз во включениях присутствуют диопсид, фторопатит, Ti-андрадит и титанит, а дочерние фазы представлены эгирином, высокожелезистыми лейцитом и дельхайелитом, тетраферриантитом, флюоритом, волластонитом и калишпатом (Рис. 2.1.-2, 2.1.-3). Дочерний флюорит может присутствовать как в стекле, так и в газо-карбонатной глобуле. Собственно газо-карбонатная глобула представлена газовым пузырьком и тонкораскристаллизованным агрегатом, в котором выявляются индивидуальные фазы (кальцит, ньерерит, Na-карбонат, флюорит, Ca-Mg-Fe-карбонат, щелочные хлориды и сульфаты, SEM данные). Такой минеральный состав глобулы очень похож на включения в грегориите из натрокарбонатитов Олдоиньо Ленгаи (Mitchell, Belton, 2004).

Термические эксперименты со стекловатыми включениями (стекло + газо-карбонатная глобула; стекло + газовый пузырек + карбонатная глобула) проводились в интервале 20–950°C, один из экспериментов показан на Рис. 2.1.-4.

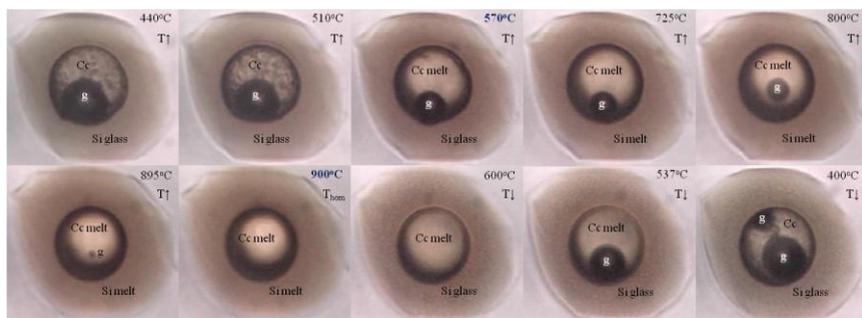


Рис. 2.1.-4. Термический эксперимент для ликвационного включения из центральной части фенокристалла нефелина, комбеит-волластонитовый нефелинит, извержение 1917 года (образец ОI-7/2000, Ленгаи ПВ), проходящий свет. Символы: Si glass – силикатное стекло; Si melt – силикатный расплав; Cc – натрокарбонатитовый агрегат; Cc melt – натрокарбонатитовый расплав; g – газовый пузырек; T_{hom} – температура гомогенизации в карбонатной капле. Исходный фазовый состав включения – как на фотографии при 440°C. Размер включения – 40 µm, скорость нагревания $\approx 100^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Отметим основные моменты при нагревании включений в нефелине: 470–510°C – первые изменения (перекристаллизация) в газо-карбонатной глобуле; 550–570°C – плавление карбонатов в газо-карбонатной глобуле; 600–670°C – плавление силикатного стекла, объединение газовых пузырьков и карбонатных глобул в

единую газо-карбонатную глобулу (когда они изначально были разделены); 670–840°C – появление и затем исчезновение капель солевого расплава разного состава или новообразованных фаз (фторид, хлорид, сульфат); 800–900°C – уменьшение газо-карбонатной глобулы в размерах и газового пузырька в ней; 900–940°C – гомогенизация в карбонатной глобуле. Дальнейшее нагревание выше 950–1000°C не приводит к каким-либо видимым изменениям (например, уменьшение глобулы карбонатного расплава в силикатном расплаве, полная гомогенизация во включении). В частично раскристаллизованных включениях происходят те же самые явления, но удается зафиксировать интервалы плавления для дочерних фаз: 600–630°C – переход флюорита во флюоритовый расплав; 670–780°C – плавление дельхайелита, слюды и затем лейцита; 890–910°C – плавление клинопироксена. Закалка включений приводит к полной раскристаллизации в газо-карбонатной глобуле.

По термометрии включений расплава в нефелине (резкий переход карбонатный агрегат -> карбонатный расплав при 550–570°C), фазовому составу карбонатных глобул и фазовой диаграмме $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-CaF}_2$ (Jago, 1991; Jago, Gittins, 1991), состав карбонатитового расплава достаточно уверенно можно реконструировать как $\approx 20\% \text{CaF}_2$, 40–60% $(\text{Na,K})_2\text{CO}_3$ и 20–40% CaCO_3 (Sharygin et al., 2012). Представительные анализы стекол негретых включений в нефелине приведены в Таблице 2. Они существенно отличаются от вмещающего нефелинита как по главным, так и редким элементам. Стекла включений сильно обогащены щелочами и FeO_t , обеднены MgO (<1.5 мас.%) и CaO (<7 мас.%), содержат низкие концентрации H_2O (<0.6 мас.%) и имеют агпаитовый-ультраагпаитовый характер, $(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}=2.5\text{-}9.5$. Однако в целом, в зависимости от фазового состава включений, они сильно варьируют по SiO_2 (43.6–53.0 мас.%), FeO_t (6.0–17.0 мас.%), CaO (0.3–7.2 мас.%), $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ (12.5–23.0 мас.%) и $\text{SO}_3+\text{F}+\text{Cl}$ (1.0–4.3 мас.%) (Sharygin et al., 2012). Эти силикатные стекла также характеризуются высокими значениями Zr/Hf и Nb/Ta и высокими концентрациями Li . Агпаитовый характер таких расплавов ярко отражается в составе дочерних алюмосиликатных фаз во включениях (дельхайелит, лейцит, слюда). Они имеют существенный дефицит Al , который компенсируется Fe^{3+} , что является обычным явлением для минералов основной массы комбеит-волластонитовых нефелинитов Олдоиньо Ленгаи.

В *волластоните* включения расплава содержат силикатное стекло (или девитрифицированный агрегат) и газовый пузырек. При нагревании они гомогенизируются в силикатный расплав при 1085–1130°C.

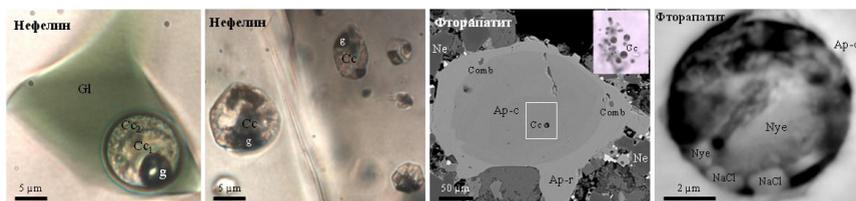


Рис. 2.1.-5. Зональная натрокарбонатитовая глобула в силикатном включении в нефелине и натрокарбонатные включения в нефелине и фторапатите из комбеит-волластонитового нефелинита, извержение 1917 года (образец ОI-7/2000, Ленгаи II B), проходящий свет и BSE изображения. Символы: Gl – силикатное стекло; Cc – натрокарбонатитовая глобула или включение; g – газовый пузырек; Ap-с, Ap-г – фторапатит, центр-край; Ne – нефелин; Comb – комбеит; Nue – ньерерит; NaCl – галит.

Таблица 2. Химический (мас.%) и редкоземельный (г/т) состав нефелинитов и стекловидных включений в нефелине нефелинитов, Олдоиньо Ленгаи.

мас. %	Порода OL7	Lengai ПВ нефелиниты	Стекла включений в нефелине								
			OL7N1	OL7N2	OL7N3	OL7N4	OL7N5n	OL7N6	OL7N7	OL7N8	OL7N9
SiO ₂	43.50	43.5-45.5	50.66	50.93	50.85	50.31	50.84	52.36	52.32	52.87	51.02
TiO ₂	0.95	0.9-1.0	1.81	1.11	2.02	1.38	1.50	1.25	1.10	1.34	1.55
Al ₂ O ₃	13.89	12.8-17.6	3.24	4.93	4.74	3.43	4.94	5.43	4.15	5.26	4.42
FeO _i	7.86	7.9-9.4	13.65	9.67	9.01	10.69	10.20	9.57	10.67	10.22	11.20
MnO	0.33	0.2-0.4	0.74	0.50	0.51	0.58	0.61	0.45	0.52	0.49	0.56
MgO	0.90	0.6-0.9	1.24	0.55	0.24	0.87	0.61	0.60	0.69	0.64	0.71
CaO	10.97	6.6-11.0	3.89	5.16	5.60	6.77	4.99	5.39	6.25	4.74	5.62
Na ₂ O	12.00	11.5-14.1	7.46	8.47	7.61	8.38	8.84	9.34	7.38	7.63	7.18
K ₂ O	4.87	4.8-5.6	9.61	11.42	11.48	9.75	11.13	12.06	10.87	11.14	11.42
P ₂ O ₅	0.65	0.3-0.7	0.20	0.10	0.09	0.19	0.16	0.15	0.16	0.11	0.13
F	0.38		0.98	1.21	1.11	2.02	1.53	1.18	1.20	0.86	1.10
Cl			0.32	0.24	0.32	0.27	0.25	0.25	0.29	0.24	0.27
SO ₃	0.31		1.27	0.92	0.72	1.27	1.68	0.95	1.14	0.91	1.10
H ₂ O _{SIMS}	1.10		0.62	0.46	0.32	0.28		0.14		0.55	0.33
CO ₂	1.30										
Сумма	99.01		95.69	95.67	94.62	96.19	97.28	99.12	96.74	97.00	96.61
PI	1.80	1.66-1.88	7.00	5.33	5.26	7.10	5.38	5.23	5.76	4.68	5.47
Сумма REE		466-610	1041	749	518	1007	1090	664	705	806	956
Y	46	29-46	67	39	40	64	57	41	44	58	63
Zr	800	439-1041	2019	1908	1146	2212	1451	1436	1533	1862	1535
Hf	12	9-13	21	20	14	20	14	13	16	15	15
Nb	300	155-399	939	795	444	877	761	591	612	856	975
Ta	5	5-6	7.2	6.5	4.5	6.6	7.8	4.8	5.3	7.1	7
Cr	10	5-10	4.8	5.9	4	10	8.8	6.4	6.4	7.3	11
V	215	111-215	265	209	136	267	253	170	176	223	260
Cu		9-43	328	218	205	427	287	205	208	245	271
Th	36	15-21	37	42	20	42	30	33	33	40	37
U	9	5-11	21	19	11	23	15	17	18	22	25
Pb		23-51	155	91	60	124	134	83	87	115	128
Ba	1560	1323-2654	6485	1823	1715	3080	2585	1892		2510	2096
Sr	2325	2154-3038	6696	2012	1987	3733	2532	2283		2237	1881
Rb	110	81-134	400	272	270	401	456	253		361	318
Cs			12.5	5.4	5.9	7.4		6		8.4	13.7
Li			387	279	243	461		245		268	239
B			50	33	25	47		29		44	31
Be		14-20	37	29	19	37		36		33	26

Анализ стекол – EMPA. H₂O и редкие элементы в стеклах включений определены на SIMS (Ярославль); PI = (Na+K)/Al. Данные по породам – Keller, Krafft (1990); Keller, Spettel (1995); Kladius, Keller (2006).

Включения в *клинопироксене* полностью раскристаллизованы и состоят из дочерних фаз (волластонит, эгирин, К-силикат и др.) и газового пузырька.

В отличие от Са-силикатов, включения в центральных зонах *фтораната* имеют карбонатно-солевой состав и полностью раскристаллизованы и по химизму, по-видимому, соответствуют газо-карбонатной глобуле во включениях расплава и карбонатным включениям в нефелине (Рис. 2.1.-5). В карбонатном агрегате иногда четко идентифицируются ньерерит, галит и кальцит, силикатный компонент не выявлен (SEM данные). При нагревании фиксируется плавление бесцветных фаз при 550–720°C, интервал гомогенизации включений - 900–1130°C.

2.1.2. Включения расплава в минералах ийолитов вулкана Олдоиньо Ленгаи

Оливин-флогопитовые ийолиты (образцы OL-006-05 и OL-264с) – это массивные порфиридные породы зеленого цвета с крупными (иногда до 2 см) вкрапленниками оливина Fo_{85-79} , флогопита, клинопироксена и реже нефелина, которые погружены в среднезернистую основную массу, состоящую из нефелина и клинопироксена, а также флогопита, фторапатита, титаномагнетита (до 12.7 мас.% TiO_2), перовскита, сульфидов, значительно реже титанита, Ti-андрадиташорломита (TiO_2 до 21.8 мас.%) и коричневого интерстициального стекла.

Расплавные и флюидные включения были найдены в основном в нефелине и оливине, реже они встречаются во фторапатите, титаномагнетите, клинопироксене, перовските и Ti-андрадите. Детальные характеристики включений приведены в работе Секисовой и др. (2015).

В нефелине большинство включений расплава являются первичными и они совместно с кристаллитами (фторапатит, диоксид, перовскит, титаномагнетит и др.) декорируют зоны роста минерала-хозяина. Фазовый состав включений расплава: зеленое стекло + газовый пузырь/газо-карбонатная глобула \pm субмикронные глобулы \pm сульфидная глобула \pm дочерние/ксеногенные фазы (Рис. 2.1.-6). Газо-карбонатная глобула представлена округлым газовым пузырем (до 60 об.%) и тонкораскристаллизованным агрегатом Na-Ca-карбонатов.

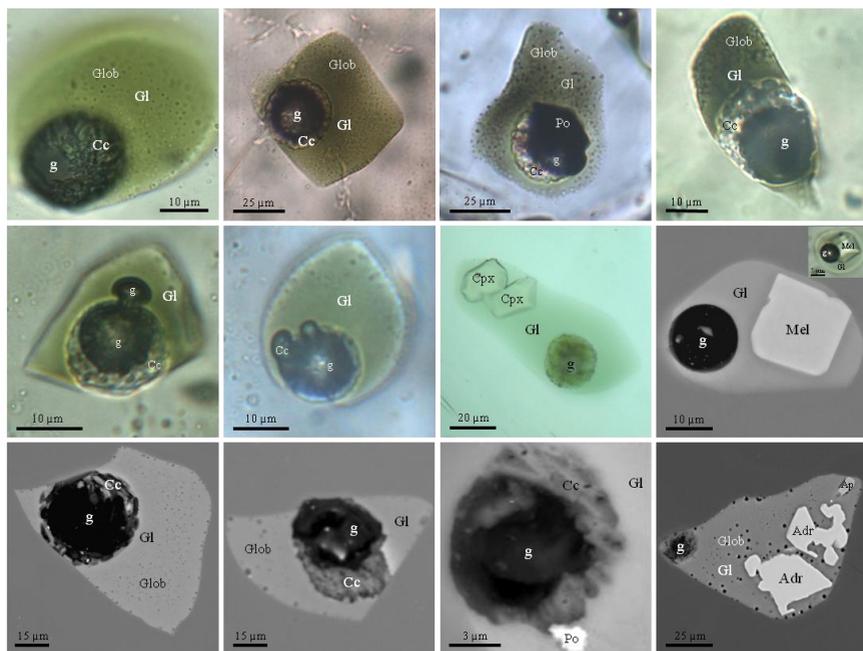


Рис. 2.1.-6. Включения расплава с силикат-натрокарбонатной несмесимостью и без нее в нефелине из оливин-флогопитового ийолита Олдоиньо Ленгаи, образец OL-006-05, проходящий свет и BSE изображения. Символы: Gl – силикатное стекло; Cc – натрокарбонатитовый агрегат; g – газовый пузырь; Glob – натрокарбонатитовые мелкие глобулы; Cpx – диопсид; Mel – меллит (аломоакермант); Po – пирротин; Adr – Ti-андрадит; Ap – фторапатит.

Некоторые включения помимо крупной (до 20 мкм) газо-карбонатной глобулы содержат большое количество субмикронных глобул, которые обычно равномерно распределены в зеленом силикатном стекле. В качестве дочерних фаз присутствуют диопсид, фторапатит, реже алюмоакерманит и Ti-андрадит.

Термометрические эксперименты проводились для включений, содержащих стекло, газо-карбонатную глобулу и субмикронные глобулы. Основные моменты при нагревании: 540-560°C – плавление карбонатного агрегата с образованием карбонатного расплава в газо-карбонатных глобулах; 580-640°C - плавление силикатного стекла; 620-870°C - появление и исчезновение новообразованных фаз (пузырьков, кристаллов) как в газо-карбонатной глобуле, так и в силикатной жидкости, субмикронные глобулы постепенно начинали соединяться друг с другом, а затем, приближаясь к газо-карбонатной глобуле, объединялись с ней; 870-910°C - исчезновение мелких пузырьков, быстрое уменьшение крупного газового пузыря, гомогенизация в газо-карбонатной глобуле. Дальнейшее нагревание (до 1100°C) не приводило к каким-либо фазовым изменениям, либо происходила разгерметизация включений. После сброса температуры включения приобретали исходный фазовый состав (стекло + газо-карбонатная глобула). В целом, включения с газо-карбонатной глобулой в нефелине ийолитов по своему фазовому составу и поведению при термометрических экспериментах соответствуют включениям в нефелине из нефелинитов Ленгаи (Mitchell, 2009; Mitchell, Dawson, 2012; Sharygin et al., 2012).

Представительные анализы стекол включений в нефелине ийолитов приведены в Таблице 3. В целом они по многим характеристикам очень похожи на включения в нефелине из нефелинитов. Стекла этих включений имеют более высокие концентрации H₂O (1.0-2.3 мас.%) и Al₂O₃ (8.6-10.9 мас.%), и соответственно более низкий индекс апатитности (Na+K)/Al=2.4–3.5; в них Na₂O преобладает над K₂O. Помимо этого они содержат мириады субмикронных глобул, что не очень характерно для включений в нефелине нефелинитов. Состав карбонатного агрегата в газо-карбонатной глобуле близок к натрокарбонату.

Фторапатит содержит первичные карбонатно-солевые включения расплава, включения силикатного расплава не были выявлены. Их фазовый состав: тонкораскристаллизованный агрегат ± газовый пузырь ± дочерние фазы (Рис. 2.1.-7). Дочерние фазы и тонкораскристаллизованный агрегат представлены ньеререитом, реже грегориитом, сильвином, галитом, алабадином, пирротином, флюоритом, баритом, нейборитом, Mg-Fe-карбонатом, тенардитом, виллиомитом, витеритом, минералом группы шпинели, Ва-Ti-слюдой, алюмоакерманитом ?, минералом группы куспидина, гаюинном-содалитом и др. По минеральному составу тонкораскристаллизованный агрегат соответствует натрокарбонату (Keller, Zaitsev, 2012). Основные этапы термометрических экспериментов: 560°C – переход тонкораскристаллизованного агрегата в расплав; 600-850°C - появление фаз, которые начинали округляться и впоследствии объединялись с газовым пузырем (предположительно капли расплавов хлоридного, фторидного и/или сульфатного состава), начало уменьшения газового пузырька; 930-960°C и 1050–1080°C – интервалы гомогенизации включений. При сбросе температуры включения приобретали исходный фазовый состав. По своему модальному составу и поведению при нагревании включения во апатите ийолитов подобны карбонатно-солевым включениям в апатите из нефелинитов вулкана Олдоиньо Ленгаи (Sharygin et al., 2012).

Таблица 3. Химический (мас.%) и редкоземельный (г/т) состав оливин-флогопитовых ийолитов (OL-006-05, OL-264с) и стекол негретых включений в нефелине ийолитов, Олдоиньо Ленгаи.

n	Стекла негретых включений, образец OL-006-05						Ийолиты	
	б	з	з	з	2	з	OL-006-05	OL-264с
SiO ₂	48.57	49.49	51.82	51.57	50.78	52.42	40.96	43.98
TiO ₂	1.83	1.55	0.41	0.47	0.78	0.30	3.47	2.58
Al ₂ O ₃	9.50	8.65	10.69	10.88	10.46	10.64	10.06	10.44
FeO	10.64	10.72	10.79	11.12	11.40	11.16	11.56	9.55
MnO	0.58	0.58	0.44	0.49	0.51	0.45	0.223	0.22
MgO	1.30	1.24	1.83	1.18	1.11	1.55	8.81	7.88
CaO	3.84	3.56	3.32	2.70	3.46	3.43	14.40	14.05
BaO	0.33		0.66	0.00	0.08	0.19		
Na ₂ O	13.85	14.22	12.03	12.18	12.24	11.43	5.08	5.73
K ₂ O	5.30	6.47	5.95	6.32	6.24	6.36	2.70	2.70
P ₂ O ₅	0.46	0.53	0.18	0.07	0.15	0.13	1.05	0.401
F	0.55	0.53	0.44	0.46	0.51	0.59		
Cl	0.33	0.30	0.18	0.17	0.25	0.20		
SO ₃	1.18	1.11	0.36	0.37	0.61	0.69		
CO ₂							0.33	0.47
H ₂ O	1.84	1.04	1.48	2.31	1.63	1.25		
Сумма	100.16	99.99	100.58	100.29	100.21	100.79	98.63	98.02
O-(F,Cl) ₂	0.31	0.29	0.23	0.23	0.27	0.29	0.00	0.00
Сумма	99.79	99.70	100.36	100.06	99.94	100.49	98.63	98.01
PI	3.00	3.51	2.45	2.47	2.57	2.41	1.12	1.18
Сумма REE	824	809	60	225	345	93.8	532	314
Y	44	43	6.1	7.3	11	8.0	37	25
Zr	762	682	133	244	342	89	330	401
Hf	12	10	1.8	2.3	4.3	1.4		
Nb	425	406	50	215	306	49	91	45
Ta	6.9	6.5	0.99	5.6	5.3	1.1		
Cr	10	11	5.6	7.2	20	16	161	150
V	266	270	86	56	72	95	221	233
Cu	147	156	67	68	69	103	16	35
Th	26	22	3.0	14	22	3.1	11	4.9
U	12	11	0.94	4.7	6.9	1.2	4.7	2.0
Pb	114	117	84	80	66	99	3.2	8.0
Ba	2242	3011	1847	2012	1483	2296	366	552
Sr	1952	2242	2087	1636	1586	2322	703	797
Rb	227	224	183	191	160	211	65	58
Cs	7.6	7.5	7.4	7.7	4.9	7.9	0.41	0.38
Li	90	72	69	45	71	55	5.4	6.5
B	23	17	9.9	14	20	8.9		
Be	31	30	48	63	50	47	2.1	3.0

Анализ стекол – EMPA. H₂O и редкие элементы в стеклах включений определены на SIMS (Ярославль); главные и редкие элементы в породе определены на ICP-MS и ICP-AES (Лондон); n – число анализов; PI = (Na+K)/Al.

Тонкораскристаллизованный агрегат во включениях во фторапатите, имеет следующий валовый состав (образец OL-006-05, EDS, анализируемая площадь 10x10 мкм, Рис. 2.1.-7, в мас.%): Na₂O 21.4; K₂O 8.2; CaO 20.5; MgO 1.7; FeO 3.2; MnO 0.4; BaO 1.3; SrO 1.4; SiO₂ 2.2; SO₃ 1.3; P₂O₅ 0.4; F 3.9; Cl 0.9 (сумма 66.8); что очень близко к среднему составу натрокарбонатита (Keller, Zaitsev, 2012).

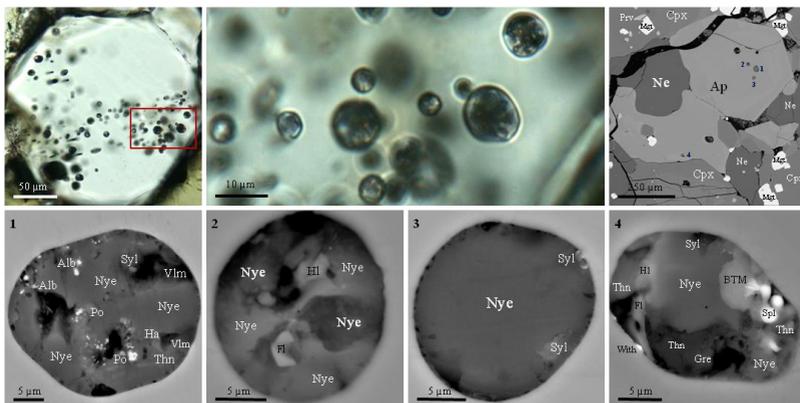


Рис. 2.1.-7. Первичные натрокарбонатные включения во фторапатите из оливин-флогопитового ийолита Олдоиньо Ленгаи, образец OL-006-05, проходящий свет и BSE изображения. Символы: Ap – фторапатит; Crx – клинопироксен; Ne – нефелин; Mgt – Ti-магнетит; Prv – перовскит; Fl – флюорит; Hl – галит; Ngh – нейборит; With – витерит; Vlm – виллиомит; Thn – тенардит; Spl – шпинель; Syl – сильвин; Po – пирротин; Alb – алабандит; Ha – минерал группы гаюина-содалита; Gre – грегориит; BTM – Ba-Ti-слоуда; Nye – ньерерит.

Включения в *Ti-магнетите* и *перовските* встречаются редко (Рис. 2.1.-8) и обычно приурочены к центральным зонам зерен. Фазовый состав включений в *Ti-магнетите*: стекло + газовый пузырь/газо-карбонатная глобула ± сульфидная глобула ± диоксид ± субмикронные глобулы (хлоридно-сульфатного состава). В *перовските* - стекло + газовый пузырь + титаномагнетит + флогопит.

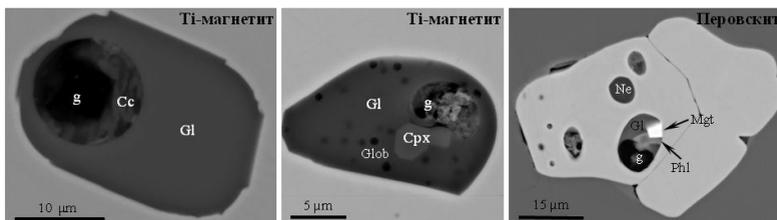


Рис. 2.1.-8. Включения расплава в *Ti-магнетите* и *перовските* из оливин-флогопитовых ийолитов Олдоиньо Ленгаи, образцы OL-006-05 (*Ti-магнетит*) и OL-264с (*перовскит*), BSE изображения. Символы: Gl – силикатное стекло; Cc – натрокарбонатный агрегат; g – газовый пузырь; Glob – мелкие глобулы; Crx – диоксид; Mgt – *Ti-магнетит*; Ne – нефелин; Phl – флогопит.

В зональных вкрапленниках *клинопироксена* по фазовому составу можно выделить 3 типа включений: силикатные, карбонатно-солевые и сульфидные (Рис. 2.1.-9). Первичные включения силикатного расплава располагаются в центральных зонах минерала-хозяина и содержат стекло и газовый пузырь, иногда субмикронные глобулы и дочерние/ксеногенные фазы (титаномагнетит, флюорит, барит). Карбонатно-солевые включения являются вторичными по генезису, поскольку их цепочки трассируют все зоны *клинопироксена*. Они полностью раскристаллизованы и их фазовый состав заметно варьируют. Такие включения содержат ньерерит, грегориит, фторапатит, нефелин, флогопит, эгирин-диоксид, титаномагнетит, калиевый полевой шпат, барит, витерит, сильвин, тенардит,

когаркоит, арканит, Na-Ca-фосфаты и сульфаты. Вторичные сульфидные включения располагаются совместно с карбонатно-солевыми включениями и состоят из пирротина (до 0.8 мас.% Ni) и халькопирита, иногда в них присутствуют джерфишерит и пентландит.

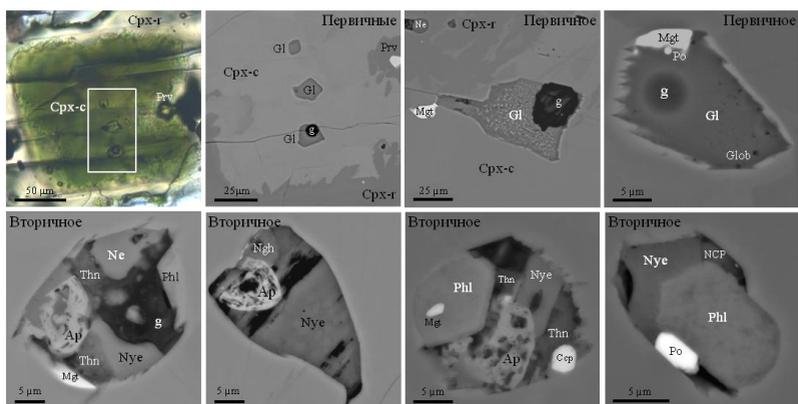


Рис. 2.1-9. Первичные расплавные и вторичные существенно карбонатные включения в клинопироксене из оливин-флогопитовых ийолитов Олдоиньо Ленгаи, проходящий свет и BSE изображения. Символы: Gf – силикатное стекло; g – газовый пузырь; Glob – натрокарбонатные (?) мелкие глобулы; Srх-с, -г – диоксид, центр-край; Mgt – Ti-магнетит; Ne – нефелин; Ap – фторапатит; Phl – флогопит, Thn – тенардит; Nye – ньерерит; Ngh – нейборит; NCP – Na-Ca-фосфат; Po – пирротин; Ср – халькопирит.

В оливине присутствуют многочисленные цепочки вторичных флюидных и расплавных включений, которые приурочены к залеченным трещинам (Рис. 2.1-10). Фазовый состав включений расплава существенно варьирует, и они полностью раскристаллизованы.

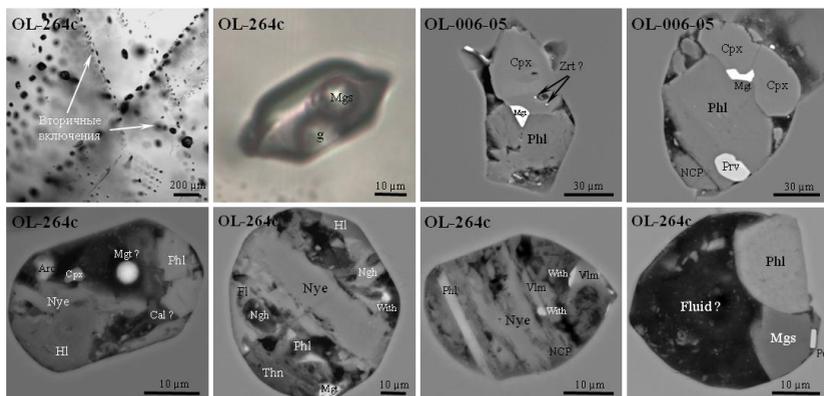


Рис. 2.1-10. Существенно карбонатные расплавные и флюидные включения в макрокристаллах оливина из оливин-флогопитовых ийолитов Олдоиньо Ленгаи, проходящий свет и BSE изображения. Символы: Arc – арканит; Mgs – магнетит; Mgt – магнетит; Срх – диоксид; Phl – флогопит; Prv – перовскит; Zrt – цирконолит; NCP – Na-Ca-фосфат; Nye – ньерерит; Hl – галит; Cal – кальцит; Fl – флюорит; Thn – тенардит; With – витерит; Ngh – нейборит; Vlm – виллиомит.

Их фазовый состав: дочерние/ксеногенные фазы ± сульфидная глобула ± стекло ± газовый пузырь. Дочерние/ксеногенные фазы представлены флогопитом, фторапатитом, диопсидом, Тi-магнетитом, перовскитом, ньеререитом, магнезитом, галитом, нейборитом, кальцитом. Акцессорные фазы - кальцитрит/цирконолит (?), тенардит, арканит и другие минералы. Следует отметить, что в образце OL-264с выделяется два типа существенно карбонатных включений в оливине: включения с Na-Са-карбонатами (преимущественно ньеререит), щелочными сульфатами и фосфатами и включения, содержащие магнезит (Рис. 2.1.-10).

2.1.3. Включения расплава в минералах фонолитов вулкана Олдоиньо Ленгаи

Фонолиты являются продуктами наиболее ранних извержений вулкана Олдоиньо Ленгаи (Dawson, 1962; Klaudius, Keller, 2006). Они составляют около 60% от объема всего изверженного материала вулкана (Ленгаи I). Породы содержат фенокристы санидина, эгирина-геденбергита, нефелина, титанита, фторапатита и содалита и тонкозернистую основную массу, представленную зернами вышеназванных минералов, а также Na-Fe-амфиболом, минералом группы канкринита, цеолитами и рудными фазами.

Включения расплава выявлены в фенокристах клинопироксена, нефелина и титанита (Рис. 2.1.-11), реже они присутствуют в санидине и фторапатите (Sharygin, 2016). Большинство включений в клинопироксене, титаните и санидине полностью раскристаллизованы, стекло встречается редко. В *клинопироксене* и *титаните* они декорируют зоны роста минерала-хозяина и содержат в качестве дочерних/ксеногенных фаз эгирина, Na-Са-амфибол, волластонит, титанит, санидин, нефелин и другие фазы, что по минеральному составу соответствует матриксу фонолита. Включения в *нефелине* обычно декорируют зоны роста минерала-хозяина и имеют следующий фазовый состав: зеленоватое стекло + газовый пузырек ± содалит ± альбит, иногда кальцит фиксируется в газовом пузырьке.

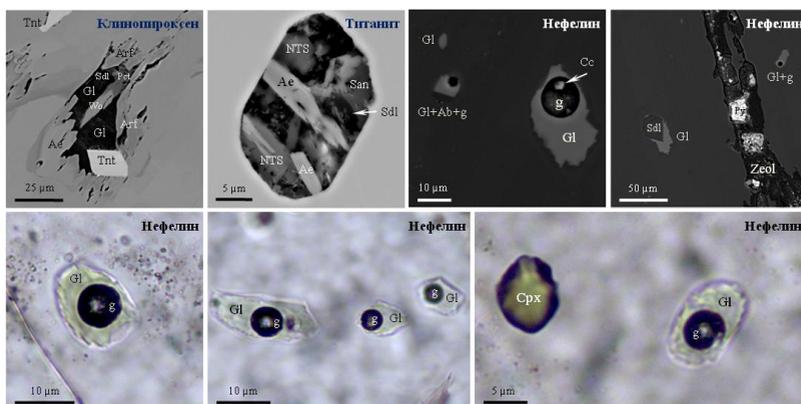


Рис. 2.1.-11. Включения расплава в фенокристах из фонолита вулкана Олдоиньо Ленгаи (образец BD-27, Ленгаи I), BSE фотографии и фотографии в проходящем свете. Символы: G1 – силикатное стекло; г – газовый пузырек; Tnt – титанит; Ae – эгирин; Arg – арфведсонит; Wo – волластонит; Sdl – содалит; Pct – пектолит; San – санидин; NTS – Na-Ti-силикат (лоренценит ?); Ab – альбит; Cc – кальцит; Zeol – цеолиты; Py – пирит; Srx – клинопироксен.

В отличие от включений расплава в нефелине нефелинитов и ийолитов, они не выявляют каких-либо признаков силикатно-солевой несмесимости. Это свидетельствует о том, что появление натрокарбонатитового компонента никоим образом не связано с феолиитовыми расплавами.

Стекла негретых включений в нефелине феолиитов содержат высокие концентрации SiO_2 (57.4-62.7 мас.%) и Na_2O (15.5-16.6 мас.%) при низких количествах K_2O (1.2-1.7 мас.%), что объясняется присутствием санидина в породе. Именно по этим компонентам они принципиально отличаются от включений в нефелине нефелинитов и ийолитов Ленгаи (Sharygin et al., 2013; Sekisova et al., 2015). Коэффициент агпаитности составляет 4.6-6.1. Представительные анализы таких стекол приведены в Таблице 3. По сравнению с валовым составом феолиитов стекла включений в нефелине имеют более высокие концентрации Na_2O , FeO_t , SiO_2 и более низкие содержания Al_2O_3 и K_2O (Klaudius, Keller, 2006; Balashova, 2017).

<i>n</i>	1	3	2	2	ELF1	ELF2
SiO_2	57.48	61.18	59.38	62.71	54.00	53.08
TiO_2	0.00	0.92	0.69	0.18	0.91	0.95
Al_2O_3	4.67	6.08	6.27	6.01	19.95	19.49
FeO_t	8.70	9.05	9.28	8.21	4.94	5.20
MnO	0.65	0.39	0.51	0.48	0.17	0.18
MgO	0.30	0.31	0.23	0.28	0.64	0.75
CaO	5.09	3.05	3.04	3.64	3.24	4.25
BaO	0.00	0.12	0.00	0.00		
Na_2O	16.53	16.54	16.56	15.53	9.64	9.85
K_2O	1.19	1.55	1.38	1.71	5.13	4.93
P_2O_5					0.40	0.53
SO_3	0.17	0.31	0.23	0.00		
Cl	0.74	0.53	0.45	0.62		
Сумма	95.52	100.03	98.00	99.34	100.02	99.21
PI	6.10	4.75	4.58	4.56	1.07	1.11

Таблица 3. Химический состав (мас.%) феолиитов и стекол негретых включений расплава в фенокристах нефелина феолиитов, вулкан Олдоиньо Ленгаи.

Для стекол концентрации F, P_2O_5 и SrO – ниже пределов обнаружения (<0.005 мас.%, EDS), *n* – число анализов; PI = (Na+K)/Al. ELF1, ELF2 – валовый состав феолиитов, РФА (Balashova, 2017).

2.1.4. Петрогенезис для нефелинитов и ийолитов Олдоиньо Ленгаи

Олдоиньо Ленгаи – единственный в мире действующий вулкан, из которого на протяжении, по крайней мере, последних 140 лет изливаются лавы натрокарбонатитов (Dawson, 1962, 2008). При этом до сих пор остается дискуссионным вопрос о том, что является родительской магмой для силикатных пород (нефелинитов) и натрокарбонатитов вулкана. Предполагается, что она может быть представлена “карбонатизированным” (carbonated) оливин-нефелинитовым или оливин-мелилититовым расплавом, т.е. характеризуется щелочно-ультраосновным составом (Church, Jones, 1995; Dawson et al., 1995; Mitchell, Dawson, 2012; Dawson, 2012). Однако появление таких высокощелочных пород как натрокарбонатиты не может быть объяснено процессом фракционной кристаллизации оливинового нефелинита/мелилитита, и поэтому предполагается, что обогащение щелочными металлами может быть связано с двумя факторами. Во-первых, магма изначально обогащена K и Na за счет частичного плавления ее протолита, и, во-вторых, обогащение щелочными металлами связано с дополнительными процессами, такими как ассимиляция вмещающих пород, смешение магм и/или взаимодействие ранее выделенных фаз с расплавом и др.

(Dawson et al., 1992; Dawson et al., 1995; Church, Jones, 1995; Mitchell, Dawson, 2012; Keller et al., 2006; Klaudius, Keller, 2006; Dawson, 2012). Изучение включений в минералах вносит большой вклад в понимание эволюции и дифференциации магм Олдоиньо Ленгаи, а также способа образования натрокарбонатитов за счет жидкостной несмесимости.

Расплавные включения в минералах нефелинитов и ийолитов фиксируют сложную жидкостную несмесимость (силикат – карбонат – сульфид) при кристаллизации пород, при этом сульфидный компонент имел подчиненное значение. Большое количество вторичных, существенно карбонатных, включений в оливине и в ядрах клинопироксена в ийолитах указывает на то, что пространственное отделение натрокарбонатитового расплава происходило после кристаллизации этих вкрапленников. Согласно термометрическим наблюдениям для включений во фторапатите и нефелине силикатно-карбонатная несмесимость, по-видимому, началась при температурах выше 1100°C и отчетливо фиксировалась на стадии кристаллизации фторапатита, в котором присутствуют включения натрокарбонатитового расплава. Включения расплава с газо-карбонатной глобулой в нефелине нефелинитов и ийолитов и почти полное отсутствие в нем карбонатных включений указывают на то, что главная стадия ликвации происходила после захвата этих включений. Однако различные соотношения фаз в этих включениях свидетельствуют о том, что расплав, из которого кристаллизовался нефелин, уже был гетерогенным. Гетерогенность подтверждается и тем фактом, что в ходе термических экспериментов с включениями в нефелине не удается достичь их полной гомогенизации (исчезновение карбонатного расплава в силикатной жидкости). Наличие большого количества субмикронных глобул в силикатном стекле первичных включений в нефелине, диопсиде и Ti-магнетите ийолитов свидетельствует о том, что ликвация имела место и в постзахватный период. Согласно результатам термометрии около 600°C могло происходить отделение хлоридных, фторидных и сульфатных расплавов, на что указывает присутствие галита, сильвина, флюорита, Na-Ca-сульфатов и фосфатов во включениях во фторапатите, а также во вторичных включениях в форстерите и диопсиде ийолитов.

Наличие водосодержащей фазы, представленной флогопитом, кристаллизующейся на ранней стадии образования ийолитов, указывает на ощутимое количество воды в исходном расплаве, а содержания H₂O (1.0-2.3 мас.%) во включениях расплава в нефелине, возможно, отражают постепенное уменьшение ее количества в процессе кристаллизации.

В целом, нефелиниты и ийолиты вулкана Олдоиньо Ленгаи очень похожи по минеральному составу, с той лишь разницей, что нефелиниты – это эффузивные породы, а ийолиты – их кумулятивные интрузивные аналоги. Данные по магматическим включениям свидетельствуют о том, что эти породы кристаллизовались из щелочно-ультраосновного, обогащенного летучими и редкими элементами, гетерогенного расплава в близповерхностной промежуточной камере. В процессе их кристаллизации имело место разделение исходного расплава, по крайней мере, на две составляющие: силикатную и натрокарбонатитовую. Сосуществование этих двух несмесимых и контрастных по составу жидкостей в магматической камере и, вероятно, их взаимодействие друг с другом позволяют объяснить минералогическое разнообразие ийолитов и других пород, слагающих вулкан Олдоиньо Ленгаи. Не исключено, что осаждение

кумулятов силикатных пород (ийолиты и др.) способствовало накоплению щелочных металлов и CO_2 в остаточном силикатном расплаве в промежуточной камере, вызывая в дальнейшем обширные ликвационные явления. Установлено (Lee, Wyllie, 1997 и другие работы), что катализаторами расслоения в недосыщенных силикатных расплавах являются критические содержания Са, щелочей, высокое парциальное давление летучих (CO_2 и др.). Из-за высоких концентраций щелочей летучие не могут отделиться от расплава, что создает условия для несмесимости. Также не исключается и вариант существования нескольких разноглубинных магматических камер под вулканом Олдоиньо Ленгаи. Кристаллизация силикатных пород на стенках ранних камер, переход претерпевшего эволюцию расплава в следующую камеру и очередная отсадка минералов в ней в итоге приводили к тому, что в последней камере силикатный расплав уже был существенно обогащен щелочными металлами и CO_2 и начинал разделяться на две несмесимые жидкости.

Наши исследования, а также работы других авторов (Mitchell, Dawson, 2012), показали, что карбонатные глобулы включений расплава в нефелине сильно варьируют по химическому составу, при этом сосуществующее силикатное стекло имеет примерно постоянный состав. Вероятнее всего это связано с тем, что в самом натрокарбонатитовом расплаве могут происходить дальнейшие ликвационные явления с отделением более простых фракций (хлоридной, сульфатной, фторидной). О проявлении таких процессов могут свидетельствовать работы Л.Н.Когарко (1978) и экспериментальные исследования Н.И.Сук (2001). Кроме того натрокарбонатитовый расплав в процессе нахождения в промежуточной камере мог обмениваться компонентами с нефелинитовой магмой. Следует отметить, что, несмотря на наличие ликвационных включений в минералах нефелинитов разного состава и разного возраста на Олдоиньо Ленгаи, силикат-натрокарбонатитовая несмесимость крайне редко фиксируется в самих нефелинитах на макроуровне (основная масса породы), и характерна только для стекловатых пород (Mitchell, Dawson, 2012). Это объясняется тем, что в процессе полной раскристаллизации нефелинита натрокарбонатитовая жидкость полностью исчезает за счет реакции с силикатным расплавом и ранними минералами. Предполагается, что именно эти «обратные» процессы ответственны за появление комбеита в нефелинитах Ленгаи, и этот минерал, по-видимому, является своеобразным индикатором существования натрокарбонатитового расплава (Mitchell, Dawson, 2012; Sharygin et al., 2012). Отметим, что «исчезновение» силикат-натрокарбонатитовой ликвации характерно и для полностью раскристаллизованных включений, представленных агрегатом силикатов, карбонатов и других фаз. Ярким примером этого являются вторичные включения в оливине и клинопироксене ийолитов (Рис. 2.1.-9, 2.1.-10). В раскристаллизованных включениях, содержащих и силикатные, и карбонатные, и другие минералы, несмесимость может проявиться только при термических экспериментах, а при последующем охлаждении она может «исчезнуть» из-за полной раскристаллизации расплава.

Изучение расплавных включений в породах Олдоиньо Ленгаи наглядно показывает, что на ранних этапах становления вулкана (фонолиты) присутствие натрокарбонатитового расплава не фиксируется. Тогда как при извержениях нефелинитов появляется натрокарбонатная компонента во включениях расплава. В связи с этим возникает несколько вопросов по эволюции вулкана Олдоиньо

Ленгаи, на которые, возможно, в будущем будут найдены ответы. 1. Что случилось с магматическим источником, и почему вулканизм изменил свою специфику от фонолитов к нефелинитам? 2. Почему натрокарбонатиты генетически не связаны с фонолитами? 3. Натрокарбонатитовая «специфика» характерна для всех извержений нефелинитов, либо только для самых молодых по времени? 4. Действительно ли натрокарбонатиты являются результатом ликвидационных явлений в «карбонатизированной» оливин-нефелинитовой магне в промежуточной камере или возможны другие варианты обогащения силикатного расплава натрокарбонатным компонентом? В связи с последним моментом следует вспомнить гипотезу, предложенную С.Милтоном (Milton, 1968, 1989), и согласно которой дополнительным источником натрокарбонатного компонента для Олдоиньо Ленгаи могли быть троновые отложения озера Натрон.

2.2. Силикат-фторидная и силикат-карбонатная несмесимость в вулканиках рифта Грегори и Кратерного нагорья (Восточно-Африканская рифтовая система)

Присутствие фонолит-нефелинит-натрокарбонатитового вулкана Олдоиньо Ленгаи в пределах рифта Грегори поднимает главную проблему - является ли этот вулкан исключительным «натрокарбонатитовым» явлением, либо ассоциации нефелинит/меллитит-натрокарбонатит были характерны и для других вулканов на сопредельных территориях? Следует отметить, что вулканологические и полевые исследования показывают, что признаки/предпосылки для натрокарбонатитов видны на некоторых вулканах региона (Садиман, Мосоник, Шомболе и др.).

С целью выявления натрокарбонатитового компонента мы провели исследования по включениям расплава в минералах нефелинитов и фонолитов вулканов Мосоник и Садиман, а также туфов Лаэтоли, в которых были обнаружены отпечатки ступней древнего человека *Australopithecus afarensis* (Zaitsev et al., 2011, 2012, 2015, 2019).

2.2.1. Включения расплава в минералах нефелинитов вулканов Садиман и Мосоник

Первые термобарогеохимические исследования в нефелинитах этих вулканов были проведены в 70-е годы прошлого столетия (Наумов и др., 1972; Базарова и др., 1975). Мы расширили коллекцию образцов для изучения включений.

В нефелинитах вулкана **Садиман** первичные включения расплава были выявлены в фенокристах и микрофенокристах нефелина, титанита, фторапатита, клинопироксена, волластонита и санидина (Zaitsev et al., 2012; Шарыгин, Зайцев, 2012). В большинстве минералов включения тонкодевитрифицированы или частично раскристаллизованы (стекло + газ ± дочерние/ксеногенные фазы). Первичные силикатные включения в нефелине совместно с кристаллитами (клинопироксен, титанит, фторапатит) декорируют зоны роста в фенокристах (Рис. 2.2.-1). Первичные флюидные и сульфидные включения, а также вторичные включения расплава, очень редко встречаются в нефелине.

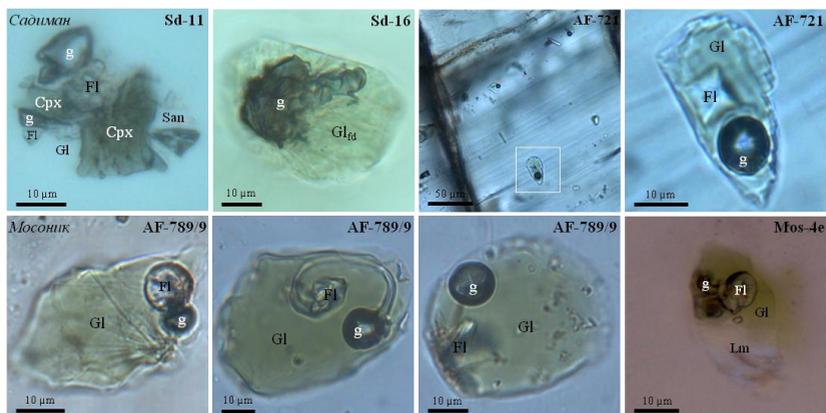


Рис. 2.2.-1. Включения расплава в фенокристах нефелина из нефелинитов вулканов Садиман и Мосоник, проходящий свет. Символы: G1 - силикатное стекло; G1_d – тонкодевитрифицированное стекло; g – газовый пузырек; Fl - флюорит; Cpx - клинопироксен; San - санидин; Lm – лейкокротавая дочерняя фаза (дельхайелит ?).

Первичные включения расплава в нефелине варьируют по фазовому составу: зеленоватое стекло + газ; стекло + газ + дочерний флюорит; стекло + газ + дочерние фазы (флюорканасит, К-арфведсонит и др.) ± ксеногенные фазы, вплоть до полностью раскристаллизованных включений (дочерние фазы + газ ± стекло). При этом флюорит является наиболее распространенной дочерней фазой, а на стенках газового пузырька иногда присутствуют солевые фазы.

Термометрические данные для включений в минералах нефелинитов приведены в Таблице 4. При нагревании включений в нефелине в интервале температур 20-850°C наблюдались следующие явления: 560-600°C - плавление стекла; 600-630°C – плавление флюорита с образованием капли флюоритового расплава; 620-710°C – плавление силикатных дочерних фаз; 630-680°C – объединение капель CaF₂ расплава и газового пузырька в единый газо-солевой пузырек; 750-850°C – уменьшение размеров газо-солевого пузырька. Гомогенизация (исчезновение газо-солевого пузырька в силикатном расплаве) происходит при 860-930°C для внешних-срединных зон фенокритов и при 970-1100°C - для центральных зон.

Таблица 4. Температуры гомогенизации первичных включений расплава в минералах нефелинитов вулкана Садиман, Кратерное нагорье.

Образец	Минерал	T _{гом.} , °C
Sd-11	Фторпатит	820-970
	Волластонит	910-1010
	Клинопироксен	950-1000
	Нефелин	920-980
Sd-16	Титанит	>1230
	Клинопироксен	900-970
	Нефелин (центр)	970-1100
	Нефелин (край)	860-930
AF-721*	Фторпатит	1200-1220
	Нефелин	880-1050

* - данные (Базарова и др., 1975).

Химические составы стекол негретых включений расплава в нефелине Садимана приведены в Таблице 5. Стекла содержат относительно высокие концентрации SiO_2 (55.3-58.1 мас.%), FeO_t (8.6-14.0 мас.%), Na_2O (8.7-15.3 мас.%) и летучих компонентов ($\text{F}+\text{Cl}+\text{SO}_3 = 2.4\text{--}3.6$ мас.%); индекс аспаитности - 4.3–8.4. Низкие суммы оксидов подразумевают присутствие других летучих (H_2O , CO_2).

Таблица 5. Химический состав (мас.%) стекол из негретых включений расплава в фенокристах нефелина, нефелиниты вулкана Садиман (Кратерное нагорье).

Образец	Sd-11	Sd-16	Sd-16	Sd-16	Sd-16	Sd-16	Sd-16	AF-721	AF-721	AF-721	AF-721
	Gl+g	Gl+g	Gl+g	Gl+g	Gl+g	Gl+Fl+g	Gl+Fl+g	Gl+g	Gl+Fl+g	Gl+Fl+g	Gl+Fl+g
Фазовый состав включений	Gl+g	Gl+g	Gl+g	Gl+g	Gl+g	Gl+Fl+g	Gl+Fl+g	Gl+g	Gl+Fl+g	Gl+Fl+g	Gl+Fl+g
n	3	2	2	2	2	4	4	1	2	2	2
SiO_2	55.70	56.15	57.16	57.72	55.80	56.94	56.79	57.60	56.54	56.42	
TiO_2	0.97	0.90	0.90	0.61	0.78	1.11	1.25	1.21	1.28	1.27	
Al_2O_3	4.55	2.94	3.21	3.37	3.01	3.60	3.37	3.38	3.44	3.68	
FeO_t	11.74	10.25	10.41	10.50	10.37	10.37	13.03	14.04	13.55	13.69	
MnO	0.27	0.57	0.48	0.45	0.41	0.38	0.54	0.62	0.55	0.53	
MgO	0.18	0.40	0.40	0.27	0.42	0.35	0.27	0.33	0.31	0.34	
CaO	4.18	6.03	6.10	6.40	7.03	5.88	3.41	3.05	4.33	3.09	
BaO	0.21	0.45	0.60	0.51	0.38	0.59	0.51	0.75	0.91	0.50	
Na_2O	8.67	14.62	13.76	14.45	14.13	15.30	10.46	9.16	10.82	10.65	
K_2O	4.96	0.52	0.56	0.56	0.51	0.60	0.68	0.78	0.71	0.70	
P_2O_5	0.03	0.08	0.10	0.06	0.08	0.09	0.17	0.13	0.11	0.13	
F	0.48	0.80	1.03	1.06	1.18	1.08	0.93	1.80	1.42	1.20	
Cl	0.41	0.85	0.67	0.90	0.86	0.65	0.82	0.57	0.79	0.84	
SO_3	0.41	0.41	0.35	0.17	0.26	0.33	0.66	0.55	0.54	0.63	
Сумма	92.76	94.95	95.71	97.01	95.22	97.28	92.88	93.97	95.29	93.66	
O-(F,Cl) ₂	0.30	0.53	0.58	0.65	0.69	0.60	0.57	0.89	0.77	0.70	
Сумма	92.46	94.42	95.13	96.36	94.53	96.68	92.30	93.08	94.51	92.96	
PI	4.32	8.37	7.24	7.24	7.91	7.17	5.32	4.71	5.41	4.97	

Анализ стекол – EMPA; n – число анализов; Gl – стекло; Fl – флюорит; g – газ; PI = (Na+K)/Al.

В нефелинитах вулкана **Мосоник** обильные включения расплава были обнаружены в фенокристах нефелина (Шарыгин, Зайцев, 2012). Их фазовый состав также сильно варьирует: стекло + газ, стекло + газ + флюорит ± дочерние фазы, дочерние фазы + газ ± стекло (Рис. 2.2.-1). Флюорит иногда образует червеобразные или округлые выделения (глобули) в стекле. Другие дочерние фазы представлены дельхайелитом, куспидином, баритом и неидентифицированным Na-Ca-F- силикатом ($\text{SiO}_2 - 39.2\text{--}39.6$; $\text{Na}_2\text{O} - 17.4\text{--}18.8$; $\text{K}_2\text{O} - 2.0\text{--}4.9$; F – 11.4-11.8 мас.%). Следует отметить, что глобули карбонатного состава пока не обнаружены в таких включениях. В процессе нагревания всех типов включений, как и в случае нефелинитов Садимана, наблюдается силикат-фторидная (CaF_2) несмесимость, фиксируемая при 600-630°C по появлению в силикатном расплаве капель CaF_2 жидкости за счет плавления флюорита (Базарова и др., 1975; Шарыгин, Зайцев, 2012). Далее фторидная жидкость и газ исчезают в силикатном расплаве при 830-900°C. При полной раскристаллизации пород признаки силикат-фторидной ликвиации исчезают, а вместо флюорита или совместно с ним образуются F-содержащие силикаты (дельхайелит, куспидин и другие).

Химические составы стекол негретых включений расплава в нефелине вулкана Мосоник приведены в Таблице 6. Стекла имеют достаточно высокие содержания SiO_2 (47.2-54.0 мас.%), FeO_t (9.0-16.0 мас.%), Na_2O (8.2-12.9 мас.%); PI – 3.5–8.1. Низкие суммы анализов подразумевают присутствие летучих (H_2O , CO_2).

Таблица 6. Химический состав (мас.%) стекол из негретых включений расплава в фенокристаллах нефелина, нефелиниты вулкана Мосоник (рифт Грегори).

Образец	MOS4e3	MOS4e3	MOS4e3	MOS4e3	MOS4e3	MOS4e3	MOS7b	AF-789/9	AF-789/9	AF-789/9
	Gl+g	Gl+g	Gl+g	Gl+Fl+g	Gl+Fl+g	Gl+Del+FSil+Brt+g	Gl+Fl+g	Gl+cp+g	Gl+cp+Fl+g	Gl+g
Фазовый состав включений	Gl+g	Gl+g	Gl+g	Gl+Fl+g	Gl+Fl+g	Gl+Del+FSil+Brt+g	Gl+Fl+g	Gl+cp+g	Gl+cp+Fl+g	Gl+g
n	3	2	2	4	2	3	6	1	2	1
SiO ₂	52.79	54.04	51.61	51.18	52.15	47.24	51.55	53.54	54.16	51.42
TiO ₂	0.31	0.84	1.05	0.82	1.03	1.95	1.17	3.13	3.09	3.37
Al ₂ O ₃	3.96	6.28	4.40	5.25	5.09	4.89	3.99	5.61	6.18	5.15
FeO _i	10.50	8.61	9.13	9.59	8.98	15.98	9.23	12.67	13.21	14.81
MnO	0.26	0.29	0.34	0.32	0.25	0.50	0.34			
MgO	0.34	0.34	0.33	0.30	0.39	0.50	0.60	0.28	0.90	1.37
CaO	4.36	3.35	5.24	3.97	6.08	2.68	6.15	2.75	1.51	1.66
BaO							0.21	0.75	0.60	0.73
Na ₂ O	12.94	10.56	11.42	12.56	9.71	12.24	12.00	8.16	8.39	10.41
K ₂ O	11.69	13.37	12.25	11.52	12.57	12.32	11.63	6.17	7.32	7.46
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.36	0.24	0.33
SO ₃	0.21	0.37	0.36	0.42	0.33	1.22	0.52	1.03	0.65	0.85
F							0.45	0.90	0.85	0.84
Cl	0.25	0.31	0.36	0.31	0.38	0.10	0.32	0.76	0.77	0.59
Сумма	97.60	98.34	96.46	96.23	96.92	99.62	98.16	96.11	97.83	98.99
O-(F,Cl) ₂	0.06	0.07	0.08	0.07	0.08	0.02	0.26	0.55	0.53	0.49
Сумма	97.55	98.27	96.38	96.16	96.84	99.60	97.90	95.56	97.30	98.51
PI	8.57	5.07	7.29	6.32	5.81	6.85	8.10	3.58	3.52	4.89

Анализ стекол – EMPA и EDS; n – число анализов; Gl – стекло; Fl – флюорит; g – газ; Del – дельхайелит; FSil – Na-Ca-F-силикат; Brt – барит; cp – неидентифицированные дочерние фазы; PI = (Na+K)/Al.

Таким образом, изучение включений расплава в нефелинитах вулканов Садиман и Мосоник показывает, что извержения натрокарбонатитов маловероятны на этих вулканах, поскольку силикат-солевая несмесимость имела фторидную специфику. Хотя не исключено, что силикат-натрокарбонатитовая ликвация могла проявиться только в ходе конкретных извержений нефелинитовых лав.

2.2.2. Включения расплава в минералах из туфов Лаэтоли, Кратерное нагорье

Палеоантропологическое проявление Лаэтоли располагается на СЗ фланге вулканического поднятия Нгорогоро в северной Танзании. Общая площадь туфов Лаэтоли составляет около 1600 км². Туфовые слои верхних горизонтов Лаэтоли (от Tuff1 до Tuff8, возраст - 3.63-3.85 млн.л., Deino, 2011) хорошо известны и уникальны из-за хорошей сохранности отпечатков ступней, которые, как предполагается, оставил древний человек *Australopithecus afarensis* (Harrison, 2011). Изучение включений расплава в минералах туфов наряду с минералогическими исследованиями пород были предприняты для того, чтобы выяснить - извержения каких вулканов являются источником этих пепловых осадков (Zaitsev et al., 2011, 2015, 2019). Наиболее детально были изучены минералы из слоя Tuff7. Первичные включения расплава были обнаружены в Тi-магнетите (TiO₂ – 8-12 мас.%), клинопироксене, Тi-андрадите (TiO₂ – 10-15 мас.%) и перовските. Фазовый состав включений варьирует: стекло ± газ, стекло + карбонатные глобулы ± дочерние/ксеногенные фазы (фторапатит, мелилит, перовскит и др.) ± газ (Рис. 2.2.-2). Включения с большим количеством карбонатных глобул наиболее характерны для Тi-магнетита, и по морфологии и фазовому составу они напоминают включения расплава, выявленные в нефелине нефелинитов и ийолитов Олдоиньо Ленгаи (Mitchell, 2009; Mitchell, Dawson, 2012;

Sharygin et al., 2012; Секисова и др., 2015). Однако по химическому составу стекла и карбонатной глобулы они резко различаются (Таблицы 2, 3 и 7). Глобулы обогащены SiO_2 (до 20 мас.%), CaO (>25 мас.%) и летучими компонентами (Таблица 7, Рис. 2.2.-2). Концентрации щелочей примерно одинаковы и в глобуле, и в стекле. Такие составы указывают на то, что процесс разделения на силикатную и карбонатную составляющие не был полностью завершён, возможно, из-за быстрого остывания зерен при пепловом извержении.

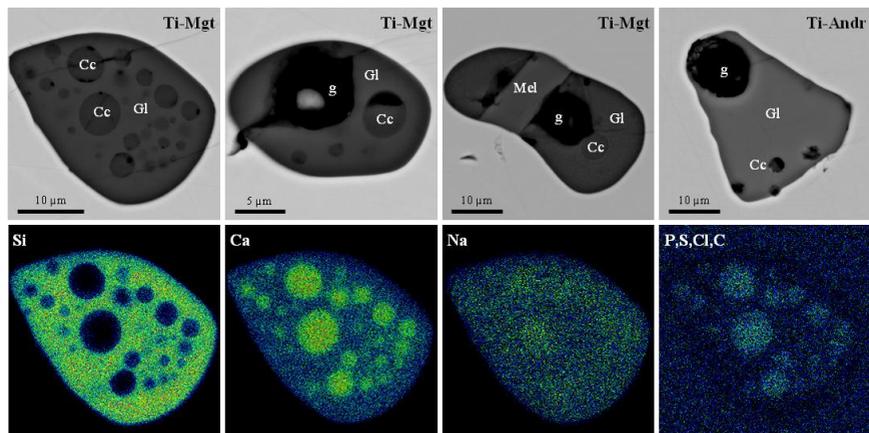


Рис. 2.2.-2. Ликвационные расплавные включения в Ti-магнетите и Ti-андрадите из туфов Лаэтоли (слой Tuff 7), Танзания, BSE фотографии и элементные карты. Символы: Gl - силикатное стекло; g – газовый пузырек; Cc – натрокарбонатитовая глобула; Mel – меллит (алюмоакерманит); Ti-Mgt – титаномагнетит (8-12 мас.% TiO_2), Ti-andr – Ti-андрадит (10-15 мас.% TiO_2).

Таблица 7. Химический состав (EDS, мас.%) стекла и карбонатной глобулы из исходных включений расплава в Ti-магнетите, из слоя Tuff7 Лаэтоли.

Объект	n	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO_x	MnO	MgO	CaO	SrO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	F	Cl	Сумма
Стекло	5	36.51	1.24	11.40	6.78	0.33	2.78	17.45	0.72	11.57	3.23	1.17	0.60	0.00	0.36	94.14
Глобула	3	16.77	0.63	4.38	4.04	0.18	1.92	25.68	0.89	12.50	3.34	2.97	2.41	1.49	0.81	78.00
Стекло	7	34.65	1.63	10.98	6.66	0.28	2.64	16.81	0.71	10.40	3.47	1.21	0.71	0.00	0.37	90.50
Глобула	7	8.04	0.60	1.54	2.75	0.23	1.55	28.87	0.75	8.44	3.04	3.73	3.28	1.94	0.97	65.74

Следует отметить, что такой тип несмесимости - это очень редкое явление в природных системах, и описаны лишь единичные случаи по включениям расплава в минералах. Ликвационные включения с подобным высококремнистым составом карбонатных глобул были недавно обнаружены в фенокристах гаюина из фанолитов Лаахерского вулкана, В.Айфель, Германия (Berndt, Klemme, 2022). Согласно экспериментальным данным (Brooker, Kjarsgaard, 2011), карбонатитовые расплавы с низким или умеренным содержанием щелочей могут образовываться при коровых давлениях посредством жидкостной сепарации от щелочной Si-недосыщенной магмы. Такие карбонатитовые составы могут содержать около 5 мас.% $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ и более 10 мас.% $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ и могут быть родоначальными расплавами для обычных кальциокарбонатитов за счет процессов аккумуляции и фракционирования (Kjarsgaard, 1995; Brooker, Kjarsgaard, 2011).

В целом, фазовый и высокощелочной химический состав ликвационных включений показывает, что пепловый материал из отложений Лаетоли имеет мелилит-нефелинитовый источник, при этом нельзя отвергать, что вулкан мог производить и карбонатные лавы. По геохимическим, минералогическим и геохронологическим признакам, в пределах рифта Грегори и Кратерного нагорья только два вулкана Эссимигор и Мосоник подходят в качестве источника для верхних слоев туфов Лаетоли, однако они расположены на расстоянии около 100 км от них. Вулканы Садиман, Олдоньо Ленгаи и другие уже не рассматриваются как источники по возрастным критериям (Zaitsev et al., 2011, 2015, 2019).

Таким образом, результаты термобарогеохимических исследований пород вулканов Олдоньо Ленгаи, Мосоник и Садиман, а также туфов Лаетоли, свидетельствуют о проявлении силикатно-солевой несмесимости, однако она имеет различную специфику в разных породах. В нефелинитах и ийолитах Ленгаи – это силикат-натрокарбонатная ликвация, в нефелинитах Мосоника и Садимана – это силикат-фторидная (CaF_2) несмесимость, а в туфах Лаетоли – силикат-натрокарбонатная ликвация, причем карбонатная составляющая обогащена Si, а силикатная компонента – наоборот Si-недосыщена. В фонолитах Ленгаи ликвационные явления не обнаружены.

По материалам подглав 2.1.-2.2. сформулировано **второе защищаемое положение.**

2.3. Мелилитолиты вулкана Пьян ди Челле, Умбрия, Италия

Мелилитовые породы вулкана Пьян ди Челле являются еще одним ярким примером, при кристаллизации которых проявилась силикат-карбонатная несмесимость. Данный вулкан является частью вулканического комплекса Сан Венанцо и относится к плестоценовой камафугит-карбонатитовой провинции в центральной части Аппенинского полуострова. Лавовые потоки представлены венанцитами (лейцит-кальсилит-оливиновые мелилититы), пирокластическая часть вулкана сложена карбонатитовыми туфами, карбонатит-мелилитовыми агломератами и карбонатитовыми пеплами (Stoppa, Cundari, 1998; Zanon, 2005). Мелилитолиты относятся к финальному этапу активности вулкана Пьян ди Челле. Они образуют своеобразные пегматоидные жильные тела с большим количеством пустот в одном из потоков мелилититовых лав – венанцитов (Stoppa, 1995). Мелилитолиты содержат фенокристы мелилита (до 5 см), оливина, лейцита, фторфлогопита и Ti-магнетита. Данная ассоциация по своему модальному составу напоминает основную массу вмещающих венанцитов (Stoppa, Cundari, 1998; Панина и др., 2003). Интерстиции между крупными кристаллами заполнены мелкозернистой основной массой, представленной фторфлогопитом, нефелином, кальсилитом, Ti-магнетитом, Zr-Ti-дисиликатами, фторапатитом, диопсидом, умбрианитом, кирштейнитом, вестервелдитом, сульфидами (пирротин, бартонит-хлорбартонит, галенит), эгрином, арфвед-сонитом, бариооолгитом, бафертиситом, коричневым или зеленоватым стеклом (Stoppa et al., 1997; Sharygin et al., 1996, 2011, 2012; 2013; Sharygin, 1999, 2001, 2015; Шарыгин, 2012). В стекле основной массы, а также в диопсиде и кальсилите, присутствуют флюорит-карбонатные обособления (Рис. 2.3.-1). Следует отметить, что именно в мелилитолитах Пьян ди Челле был впервые найден умбрианит $\text{K}_7\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_3\text{Si}_{10}\text{O}_{29}]\text{F}_2\text{Cl}_2$ как минерал основной массы (Sharygin et al., 2013).

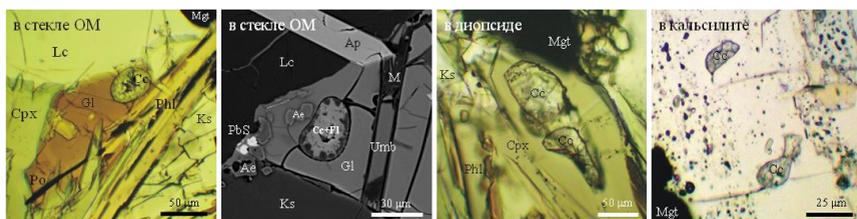


Рис. 2.3.-1. Карбонатные обособления в стекле, диопсиде и кальците из основной массы мелилитолита, вулкан Пьян ди Челле, Италия, проходящий свет и BSE изображение. Символы: Gl - силикатное стекло основной массы; Cc - карбонатное обособление; Lc - лейцит; Mgt - титаномагнетит; Cpx - диопсид; Ks - кальцит; Phl - фторфлогопит; Po - пирротин; PbS - галенит; Fl - флюорит; Ae - эгирин; Ap - фторапатит; Umb - умбрианит; M - макдональдит (?).

Включения расплава были выявлены как в фенокристах, так и в минералах основной массы мелилитолитов Пьян ди Челле (Sharygin et al., 1996; Stoppa et al., 1997; Sharygin, 1999, 2001, 2015). В фенокристах (мелилит, оливин, лейцит) включения расплава обычно располагаются во внешних зонах, тогда как в минералах основной массы (нефелин, кальцит, фторапатит и др.) они приурочены к центру зерен. Их фазовый состав: зеленоватое стекло + газовый пузырь ± карбонатная глобула ± дочерние/ксеногенные фазы (Рис. 2.3.-2). Карбонатная глобула (CaCO_3 или $\text{CaCO}_3+\text{CaF}_2$) фиксируется практически во всех минералах мелилитолитов.

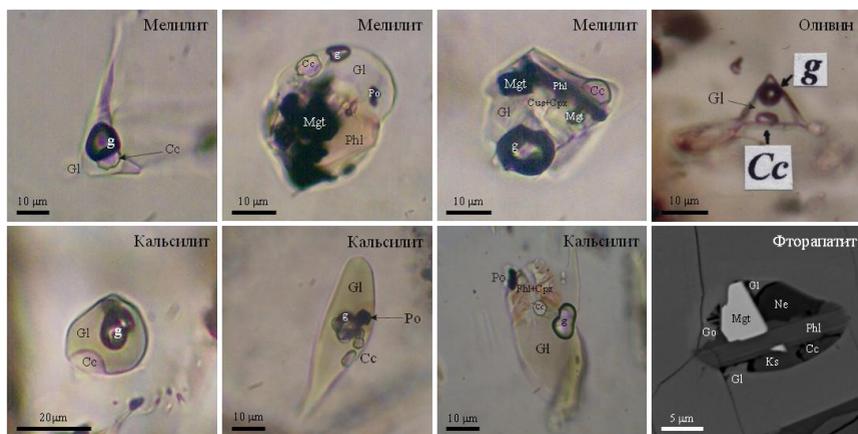


Рис. 2.3.-2. Включения расплава с карбонатной фазой в минералах мелилитолита, вулкан Пьян ди Челле, Италия, проходящий свет и BSE изображения. Символы: Gl - силикатное стекло; Cc - карбонатное обособление; g - газовый пузырек; Mgt - титаномагнетит; Cpx - диопсид; Ks - кальцит; Ne - нефелин; Phl - фторфлогопит; Po - пирротин; Ap - фторапатит; Go - гётценит; Cus - Zr-куспидин.

Температуры гомогенизации включений составляют выше 1000°C в фенокристах и выше $830-870^\circ\text{C}$ в кальците, нефелине и куспидине из основной массы (Stoppa et al., 1997; Sharygin, 1999, 2001, 2015). Термические эксперименты с включениями в мелилите и кальците выявили следующие важные моменты: $560-$

620°C - плавление силикатного стекла; 600-650°C – плавление в карбонатной глобуле; 730-800°C – плавление сульфидов, вестервелдита и умбрианита. Во включениях в мелилите другие бесцветные фазы (куспидин, кальсилит, нефелин) исчезают при 850-900°C, а слюда плавится при 950-1050°C (Stoppa et al., 1997; Sharygin, 1999, 2001). Помимо этого при температурах более 900°C в силикатном расплаве дополнительно появляются кристаллики клинопироксена и капли карбонатитового расплава. Один из термических экспериментов для включения в мелилите показан на Рис. 2.3.-3. Таким образом, силикатно-карбонатная несмесимость в мелилитолитах Пьян ди Челле фиксируется в интервале температур 670-1000°C.

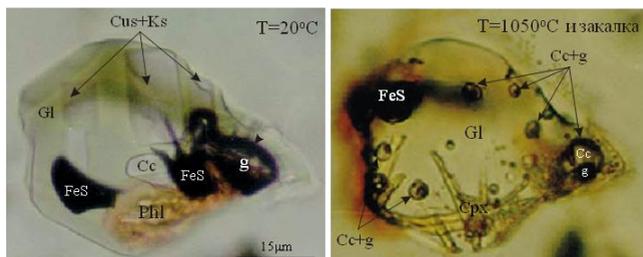


Рис. 2.3.-3. Термический эксперимент для включения расплава с карбонатной фазой в мелилите мелилитолита, вулкан Пьян-ди-Челле, Италия, проходящий свет. Символы: Gl – силикатное стекло; Cc – карбонатное обособление; g – газовый пузырек; Cpx – диопсид; Ks – кальсилит; Cus – Zr-куспидин; Phl – фторфлогопит; FeS – сульфиды.

Геологические и петрологические данные для вулкана Пьян ди Челле свидетельствуют о том, исходный мелилитоликовый расплав является остаточным продуктом жидкости венанцитового состава, который был обогащен летучими (CO_2 , F, Cl) и редкими элементами (REE, Nb, Zr, Ba, Sr, B, Li, Be) (Stoppa, 1996; Stoppa et al., 1997; Stoppa, Cundari, 1998). Представительные данные по составу для породы, стекол включений и стекла основной массы приведены в Таблице 8.

В целом, эволюция мелилитоликового расплава имела фонолитовый агапитовый характер и была направлена в сторону постепенного повышения концентраций SiO_2 , FeO , щелочей, легких элементов (B, Be, Li), Ba, S, F, Cl, и возможно H_2O , и уменьшения содержаний Al_2O_3 , MgO и CaO (Sharygin, 1999, 2001). Кристаллизация ранних минералов, отделение карбонатной жидкости и возможная дегазация CO_2 были чрезвычайно благоприятны для накопления редких и летучих элементов в остаточном агапитовом расплаве с $(\text{K}+\text{Na})/\text{Al} > 5$. Все эти факторы привели к понижению солидуса силикатного расплава (до 500-600°C) и приводило к формированию специфических фаз (умбрианит, вестервелдит, K-сульфиды, барноольгит, бафертсит и др.) на самых поздних стадиях. Кристаллизация Ca-силикатов (мелилит, Zr-куспидин, гётценит, диопсид) и, соответственно, накопление щелочей, вероятно, препятствовали отделению высококальциевой карбонатной жидкости при высоких температурах. Большое количество карбонатных глобул во включениях в кальсилит свидетельствует о том, что отделение карбонатитового расплава происходило после кристаллизации этого минерала (при температурах ниже 800°C). По модальному составу карбонатная фракция соответствовала $\text{CaCO}_3 \pm \text{CaF}_2$.

Таблица 8. Химический (мас.%) и редкоземельный (г/т) состав негретых стекол включений в минералах, стекол основной массы и породы, мелилитолит вулкана Пьян ди Челле, Италия.

	Мелилито-лит	Стекла включений		Стекло основной массы	
		в мелилите	в кальсилите	зеленое	коричневое
SiO ₂	40.15	37.41	46.99	47.51	48.11
TiO ₂	1.81	5.59	2.21	2.48	2.38
Al ₂ O ₃	10.47	2.67	2.79	2.22	3.14
FeO _i	9.95	16.13	19.35	18.04	18.88
MnO	0.19	0.71	0.51	0.59	0.57
MgO	8.93	1.79	1.53	1.40	1.28
CaO	17.71	4.73	2.01	1.96	1.66
Na ₂ O	1.98	5.88	5.36	4.75	3.21
K ₂ O	5.89	13.98	5.12	5.11	4.68
P ₂ O ₅	0.96	0.56	0.57	0.63	0.62
F	0.67	1.96	1.32		
Cl		0.32	0.12		
S	0.01	0.28	0.56		
H ₂ O	0.21	0.07	0.22	0.58	0.78
CO ₂	1.27				
Сумма	99.91	91.16	88.08	85.27	85.29
PI	0.88	8.93	4.94	5.78	3.17
Сумма REE	1239	344	330	1070	766
Cr	250	103	34	42	50
Ba	1244	1440	5960	20257	12529
Sr	2437	2468	3205	8885	6883
Zr	879	1849	2777	2872	4841
Nb	121	209	147	288	199
Y	72	51	24	46	53
Th	79	410	220	711	460
Li	94	1092	1881	3771	3224
Be	30	39	116	253	225
B	160	12323	10190	17956	15318

Анализ стекол – EMPA+ SIMS (включая H₂O). Анализ породы – Stoppa, Cundari (1998). PI = (Na+K)/Al.

Следует отметить, что в пределах Аппенинской камафугит-карбонатитовой провинции включения расплава в минералах изучались также в породах Колле Фаббри (Sharygin, Stoppa, 2005; Stoppa, Sharygin, 2009; Panina et al., 2013), Купаелло (Исакова и др., 2017) и Вултупе (Sharygin et al., 2005; Solovova et al., 2005; Stoppa et al., 2009; Panina, Stoppa, 2009). В некоторых включениях из пород этих проявлений также отмечалась силикат-карбонатная несмесимость.

2.4. Полиминеральные щелочно-карбонатные включения в породах щелочно-карбонатитовых интрузивных комплексов

Многообразие вариантов силикатно-солевой несмесимости (силикат + Са-карбонат; силикат + Na-Са-карбонат, силикат + СаF₂ и др.) в щелочных вулканических породах и связанных с ними карбонатитами дает возможность проецировать эти процессы на генезис щелочно-карбонатитовых интрузий разного возраста. Существуют значительные различия по составу между современными высоконатровыми карбонатитовыми лавами и низкощелочными древними карбонатитами, и это одна из главных проблем в петрологии щелочных пород и карбонатитов. Хотя в обоих случаях всегда рассматривается генетическая пара карбонатит – силикатные породы (ийолиты, нефелиниты и т.д.), и в качестве

основных механизмов для объяснения генезиса интрузивных карбонатитов всегда учитываются фракционная кристаллизация и жидкостная несмесимость. Поэтому всегда возникают вопросы, а какова роль щелочнокарбонатитового компонента в формировании интрузивных кальциокарбонатитов и не являются ли кальциокарбонатиты «бывшими натрокарбонатитами» по аналогии с вторичными преобразованиями натрокарбонатитов на Олдоиньо Ленгаи (Keller, Zaitsev, 2010; Зайцев, 2010; Zaitsev et al., 2013)? Изучение различных типов включений (кристаллических, расплавных и флюидных) в минералах интрузивных карбонатитов и ассоциирующих щелочных пород позволяет выяснить роль натрокарбонатитового компонента в формировании щелочно-карбонатитовых интрузий. И такие исследования интенсивно проводятся в последние десятилетия. Все это весьма актуально из-за того, что с карбонатитосодержащими интрузиями обычно связаны крупные месторождения стратегических металлов (Nb, Ta, Zr, REE), а также месторождения апатита, магнетита и других минеральных ресурсов.

Следует отметить, что щелочные карбонаты (ньерецит, шортит, зйтелит, брэдлеит, нортупит, бурбанкит и другие) являются постоянными компонентами полифазных (расплавных ?) включений в минералах карбонатитов, фоскоритов и силикатных пород многих щелочно-ультраосновных карбонатитовых интрузий (натровый ряд) в мире: Гули, Кугда, Крестовская и Маган, Полярная Сибирь, Россия (Kogarko et al., 1991; Henderson et al., 1999; Расс, Плечов, 2000; Panina, 2005; Исакова и др., 2015; Панина, Исакова, 2016; Chaika et al., 2021); Гардинер, Гренландия (Nielsen et al., 1997; Veksler et al., 1998); Белая Зима, Большая Тагна и др., В.Саян, Россия (Андреева, 2014; Андреева и др., 2004, 2006, 2007; Sharygin, Doroshkevich, 2017; Chaika et al., 2021); Ковдор, Африканда и др., Кольский полуостров, Россия (Veksler et al., 1998; Zaitsev, Chakhmouradian, 2002; Соколов и др., 2006; Zaitsev et al., 2015; Chakhmouradian et al., 2016; Шарьгин, 2016; Potter et al., 2018, 2020); Чуктукон, Чадобецкое поднятие, Россия (Doroshkevich et al., 2021); Палабора, Южная Африка (Соловова и др., 1998; Шарьгин и др., 2011); Ока, Канада (Chen et al., 2013); смотри также обзоры в работах Панина, Моторина (2008), Chakhmouradian et al. (2016) и Kamenetsky et al. (2021). По включениям расплава силикатно-солевая несмесимость также отмечалась и в породах калиевых щелочных интрузий В.Памира (Соловова и др., 1996; Solovova, Girmis, 2012), Алдана (Панина, Моторина, 2008) и Монголии (Андреева и др., 1998, 1999; Андреева, 2000; Самойлов и др., 1988). В пределах щелочно-ультраосновных карбонатитовых интрузий выявленные включения с щелочными карбонатами в большинстве случаев являются вторичными по происхождению и характеризуют поздние этапы формирования пород. Диссертант принимал активное участие в изучении полиминеральных включений в сѣвитах Белозиминского массива и трубке карбонатитовых лампрофирах Восточно-Саянской провинции (Шарьгин, Дорошкевич, 2016; Sharygin, Doroshkevich, 2017; новые данные), в кальциокарбонатитах и карбонатитовых лампрофирах Чуктуконского массива (Шарьгин и др., 2016, Doroshkevich et al., 2020), в фоскоритах Палаборы и Ковдора (Шарьгин и др., 2011; Шарьгин, 2016). Представительные включения в минералах исследованных пород показаны на Рис. 2.4.-1.

Были изучены полиминеральные включения в минералах фоскоритов Ковдорского массива (магнетит, оливин, бадделеит, апатит, Шарьгин, 2016). Следует отметить, что в породах Ковдора ранее описывались полиминеральные/расплавные включения в минералах силикатных пород (Veksler et al., 1998;

Соколов и др., 2006) и полиминеральные включения в магнетите из фоскоритов и карбонатитов (Zaitsev et al., 2015). В результате наших исследований был существенно расширен список фаз, обнаруженных во включениях в минералах фоскоритов. Полиминеральные включения в магнетите (первичные/вторичные ?) имеют существенно карбонатный состав с незначительной долей силикатов, оксидов и сульфидов (Рис. 2.4.-1). В магнетите были обнаружены следующие карбонаты: «ньерерит» с высокими содержаниями K_2O и SO_3 , ньерерит, шортит, доломит, кальцит, магнезит, эйтелит, нортупит, брэдлеит и другие. Полный список фаз, выявленных во включениях в магнетите и других минералах фоскоритов, представлен в Таблице 9.

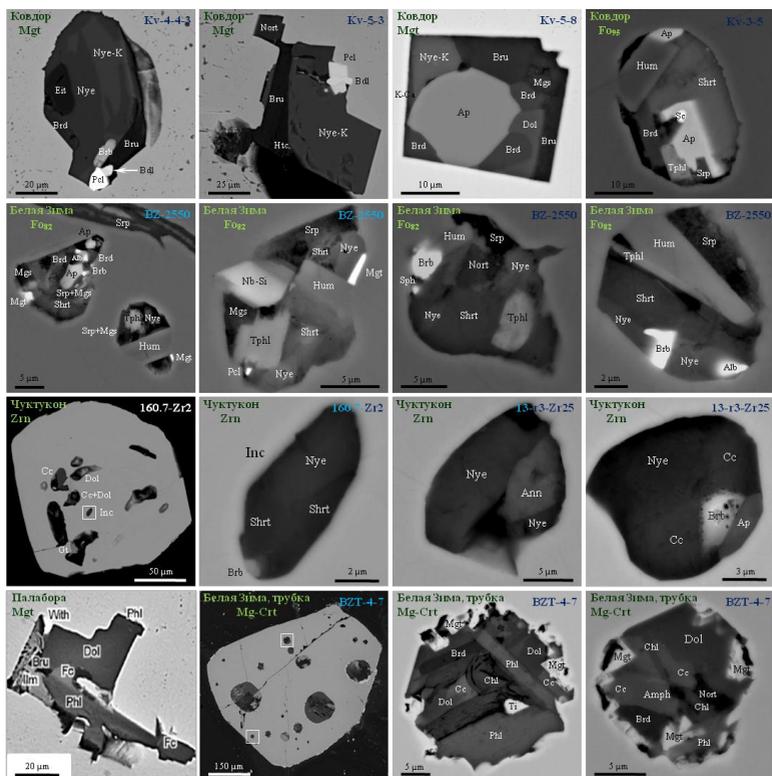


Рис. 2.4.-1. Полиминеральные щелочно-карбонатные включения в минералах карбонатитовых пород из щелочно-карбонатитовых интрузий, BSE фотографии. Ковдор – из фоскоритов; Белая Зима – из сивтов; Чуктукон – из кальциокарбонатитов (160.7-Zr2) и дамъернитов (13-13-Zr25); Палаора – из фоскоритов; Белая Зима, трубка – из карбонатитового лампрофира. Символы: Nye-K – «ньерерит» с высокими содержаниями K_2O и SO_3 ; Nye – «ньереритовая фаза»; Shrt – шортит; Cc – кальцит; Dol – доломит; Mgs – магнезит; K-Ca – K-Ca-карбонат (файрчилдит/бючлит ?); Fc – файрчилдит/бючлит; With – витерит; Brb – бурбанкит-ханнешит; Brd – брэдлеит; Eit – эйтелит; Nort – нортупит; Ap – апортупит; Alb – алабандин; Sph – сфалерит; Bdl – баделлит; Bru – брусит; Pcl – флюоркальциопирохлор; Htc – минерал надгруппы гидроталькита; Gt – гётит; Ilm – ильменит; Mg-Crt – магнезихромит в оливине; Mgt – магнетит; Sc – Sc-ниобаты; Ti – Fe-Cr-титанат; Hum – гумит-клиногумит; Spr – серпентин; Trphl – тетраферрифлогопит; Ann – аннит; Phl – флогопит; Fo – форстерит; Zrn – циркон; Chl – хлорит; Amph – амфибол; Nb-Si – Nb-силикат.

Таблица 9. Список минеральных фаз, выявленных во включениях в минералах фоскоритов Ковдорского массива.

Минерал	Формула	Минерал	Формула
Сильвин	KCl	Ньерерит	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂
Галит	NaCl	Файрчилдит/бючлиит	K ₂ Ca(CO ₃) ₂
Пирротин	Fe _{1-x} S	Эйтелит	Na ₂ Mg(CO ₃) ₂
Сфалерит/вюрцит	ZnS	Шортит	Na ₂ Ca ₂ (CO ₃) ₃
Галенит	PbS	Бурбанкит	(Na, Ca) ₅ (Sr, Ca, REE, Ba) ₂ (CO ₃) ₅
Джерфшерит	K ₆ (Fe, Cu, Ni) ₂₅ S ₂₆ Cl	Ханнешит	(Na, Ca) ₃ (Ba, Sr, REE, Ca) ₂ (CO ₃) ₅
Валлерит	4(Fe, Cu)S•3(Mg, Al)(OH) ₂	Нортупит	Na ₃ Mg(CO ₃) ₂ Cl
Бадделит	ZrO ₂	Тихит	Na ₂ Mg ₂ (SO ₄)(CO ₃) ₄
Ильменит	FeTiO ₃	Брэддиит	Na ₃ Mg(PO ₄)(CO ₃)
Пирофанит	MnTiO ₃	<i>K-Na-Mg-F-карбонат</i>	(Na, K)Mg(CO ₃)F
Гейкелит	MgTiO ₃	Гидроталькит	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ •4(H ₂ O)
Перовскит	CaTiO ₃	Квинтинит	Mg ₄ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₂ •3H ₂ O
Шпинель	MgAl ₂ O ₄	Тенардит	Na ₂ (SO ₄)
Ульвошпинель	Fe ₂ TiO ₄	Фторапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F
Цирконолит	CaZr(Ti, Nb) ₂ O ₇	Гидоксилпатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)
Флюоркальциопироклор	CaNaNb ₂ O ₆ F	<i>Sc-содержащие фазы</i>	NaSc ₄ NbO ₉ -Na ₂ Sc ₃ NbO ₈ , (Sc, Ca)PO ₄
Брусит	Mg(OH) ₂	Форстерит	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄
Диаспор/Бёмит	AlO(OH)	Гумит	(Mg, Fe) ₇ (SiO ₄) ₃ (F, OH) ₂
<i>Варевикит ?</i>	(Mg, Ti, Fe, Al) ₂ (BO ₃)O	Клиногумит	(Mg, Fe) ₉ (SiO ₄) ₄ (F, OH) ₂
Кальцит	Ca(CO ₃)	Флогопит	KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂
Магнезит	Mg(CO ₃)	Тетраферрифлогопит	KMg ₃ (FeSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂
Витерит	Ba(CO ₃)	Киношталит	BaMg ₃ (Al ₂ Si ₂ O ₁₀)(OH) ₂
Стронцианит	Sr(CO ₃)	Серпентин	(Mg, Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	Клинохлор	(Mg, Fe) ₂ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈
Норсетит	BaMg(CO ₃) ₂	<i>Na-Al-Mg-F-силикат</i>	Na ₂ Mg ₉ Al ₃ Si ₃ O ₃₀ F

В таблице использованы данные по (Zaitsev et al., 2015; Шарыгин, 2016; Kamenetsky et al., 2021). Слабо идентифицированные фазы выделены курсивом.

Вторичные полиминеральные (расплавные ?) включения, образующие трассирующие цепочки в минерале-хозяине, были также выявлены в оливине и бадделците фоскоритов Ковдора (Рис. 2.4.-1); в них карбонаты преобладают над остальными фазами. Включения в оливине помимо карбонатов содержат тетраферрифлогопит, гумит-клиногумит, апатит, серпентин и Sc-фазы. Следует отметить, что на данный момент пока трудно интерпретировать генезис всех этих включений, поскольку в некоторых полиминеральных включениях присутствуют фазы с высокими содержаниями воды (минералы группы гидроталькита, брусит и др.). Скорее всего, их появление следует связывать с позднемагматическими или постмагматическими этапами формирования пород.

В кальцитовых карбонатитах Белозиминского массива (В.Саян) были изучены вторичные расплавные (?) включения в оливине, которые приурочены к залеченным трещинкам и имеют силикатно-карбонатный состав (Рис. 2.4.-1). В них были обнаружены простые карбонаты (кальцит, доломит), Na-Ca-карбонаты (в основном, шортит и ньерерит), нортупит, брэддиит, эйтелит, Ba-Sr-Ca-карбонаты (олексинскит и др.), тетраферрифлогопит, гумит-клиногумит, пироклор, магнетит, сульфиды (алабандин, сфалерит) и фаза, концентрирующая скандий (Na-Mn-Mg-Nb-силикат). В целом, состав этих включений отражает особенности эволюции карбонатитов Белозиминского массива на их поздних стадиях кристаллизации, а именно обогащение щелочами и летучими компонентами (Cl, F и др.) (Шарыгин, Дорошкевич, 2016; Sharygin, Doroshkevich, 2017). Также было установлено, что эти включения легко подвергаются вторичным изменениям, что приводит к

исчезновению щелочных карбонатов и появлению доломита, серпентина и магнезита. По своему фазовому составу свежие включения в оливине карбонатитов Белой Зимы сильно напоминают включения в минералах фоскоритов Ковдора.

Полиминеральные включения были изучены в цирконах из кальциокарбонатитов и дамтьернитов Чуктуконского массива, Чадобецкое подняtie (Doroshkevich et al., 2021). В кальциокарбонатитах вторичные включения содержат только карбонаты: кальцит + доломит и ньеререрит+ шортит + бурбанкит (Рис. 2.4.-1). В дамтьернитах помимо карбонатных включений присутствуют и существенно силикатные полиминеральные включения. Они располагаются в центральных зонах циркона, но являются вторичными согласно данным по катодолюминисценции (Doroshkevich et al., 2021). В наиболее крупных включениях были выявлены альбит, калишпат, аннит, катаплеит, минералы группы канкринита и пирохлора, содалит, кальцит, доломит и Na-цеолит, а также магнезио-арфведсонит, торит и фторфлогопит. Следует отметить, что детальное изучение минералогии карбонатитов Чуктукона привело к открытию нового минерала – риппита $K_2(Nb,Ti)_2(Si_4O_{12})O(O,F)$ (Doroshkevich et al., 2016; Sharygin et al., 2020).

В магнетите из фоскоритов массива Палабора (Южная Африка) совместно с другими полиминеральными включениями было выявлено силикатно-карбонатное включение с файрчилдитом/бючлиитом $K_2Ca(CO_3)_2$ (Шарыгин и др., 2011). Помимо K-Ca-карбоната оно содержит доломит, пикроильменит, флогопит, брусит, витерит и галит (Рис. 2.4.-1).

Многофазные включения были обнаружены в магнезиохромите в трубке карбонатитовых лампрофиров, которая располагается между массивами Белая Зима и Средняя Зима (В.Саян). Эти включения являются первичными по генезису и декорируют зоны роста магнезиохромита, который сам является кристаллическим включением в оливине (ныне серпентин). Они имеют силикатно-карбонатный состав и некоторые из них содержат флогопит, доломит, кальцит, Sr-магнетит, нортупит, брэдлит и хлорит (Рис. 2.4.-1).

Следует отметить, что по своему фазовому составу полиминеральные включения в минералах вышеупомянутых интрузий очень похожи на вторичные силикатно-карбонатные включения в оливине и клинопироксене из ийолитов Олдонью Ленгаи (Рис. 2.1.-9 и 2.1.10), в которых уже не видны признаки силикатно-карбонатной несмесимости.

Таким образом, обзор по включениям в минералах карбонатитов и ассоциирующих силикатных пород указывает на возможность существования щелочно-карбонатитового расплава в процессе становления крупных щелочно-ультраосновных карбонатитовых интрузивных комплексов. Его появление следует связывать с позднемагматическими или постмагматическими этапами формирования пород в пределах таких интрузий. Не исключено также, что отделение такого высокощелочного карбонатного расплава могло быть предвестником процессов фенизации вокруг щелочно-карбонатитовых интрузий. Щелочно-карбонатитовый (натрокарбонатитовый) расплав можно рассматривать как конечный результат эволюции кальциокарбонатитовой магмы, которая сама является одним из ликвантов при силикат-карбонатной глубинной несмесимости.

По материалам подглав 2.3-2.4. сформулировано **третье защищаемое положение.**

Глава 3. Силикат-натрофосфатная несмесимость и редкие минералы на поздних этапах кристаллизации в магматических железных метеоритах

Предполагается, что железные метеориты магматического происхождения являются фрагментами ядер планетозималей. При этом каждая группа магматических железных метеоритов формировалась по сходным физическим механизмам, включавшим фракционную кристаллизацию, несмесимость силикат-металл, реакция твердой силикатной фазы с металлическим расплавом и другие варианты (Schaudy et al., 1972; Scott, Wasson, 1975; Pernicka, Wasson, 1987). В железных метеоритах постоянно присутствуют троилитовые нодулы и обособления, представляющие продукты солидификации сульфидного расплава, который образовался за счет отделения от Fe-металлической жидкости и в котором концентрировались халькофильные и второстепенные элементы. Детальное исследование сульфидных ассоциаций в железных метеоритах способствует выявлению микрофаз (фосфаты, силикаты, сульфиды и другие, а также микровключения расплава), которые иногда имеют экзотический состав и образуются на самых поздних этапах становления метеоритов.

Следует отметить, что приуроченность высоконатровых Fe-Mg-Mn-Са-фосфатов к троилитовым нодулам (иногда в виде включений) является обычной характеристикой большинства магматических железных метеоритов (Olsen et al., 1999; Britvin et al., 2020 и другие работы). Наиболее ярким примером таких ассоциаций является метеорит Cape York (ША), в троилитовых нодулах которого были обнаружены бухвальдит, маричит, $\text{Na}(\text{Ca},\text{Fe})(\text{PO}_4)$, $\text{Na}_4(\text{Mn},\text{Fe})(\text{PO}_4)_2$ и Na-K-Са-Cr-фосфат, а также джерфшиерит и его бесхлорный аналог (Kracher et al., 1977; Olsen et al., 1977, 1999). Другим примером может служить метеорит Morasko (IAB-MG) (Kargowski et al., 2013, 2015, 2016). В графит-троилитовых нодулах этого железного метеорита присутствуют многочисленные акцессорные фазы (силикаты, сульфиды, металлы, фосфиды) и фосфаты (фторапатит, бухвальдит, брианит, меррилит, чохраньскиит и мораскоит $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)\text{F}$). В целом, приведенные примеры показывают тесную связь между сульфидами и фосфатами, однако механизм накопления фосфора и кристаллизации фосфатов в железных метеоритах пока не всегда понятен, и не исключается, что ликвационные явления, возможно, являются основными процессами, способствующими этому. Рассмотрим некоторые особенности эволюции метеоритного вещества (различные типы жидкостной несмесимости, кристаллизация поздних фаз) на примере трех железных метеоритов: Эльга, Дарьинское и Уакиит.

3.1. Силикат-натрофосфатная несмесимость в метеорите Эльга (ШЕ)

Метеорит Эльга был найден в 1959 году на территории Якутии, на прииске «Разведчик» в бассейне реки Эльги, левого притока реки Индигирки. Этот метеорит относится к группе ШЕ железных метеоритов и содержит силикатные включения (Рис. 3.1.-1). Содержание ключевых элементов в металлической части: Ni - 8 мас.%, Ga - 23 ppm, Ge - 72 ppm, Ir - 3.2 ppm (Wasson, 1970). По структуре металлической части он относится к тонкоструктурным октаэдритам (Пляшкевич, 1962). Силикатные включения имеют преимущественно округлую или овальную форму, размеры - 1-5 мм, иногда до 10-15 мм. Они существенно варьируют по структуре, химизму и минеральному составу. Большинство из них имеют серовато-зеленую окраску и содержат клинопироксен (25-50%), ортопироксен (1-5%) и

стекло (45-70%), иногда фосфаты (фторапатит, мерриллит, панетит), оливин, хромит и рутил (Кваша и др., 1974; Osadchii et al., 1981; Шарыгин, 2005, 2017; Nazarov et al., 2013; Теплякова и др., 2012; 2018; Litasov, Podgornykh, 2017; Sharygin, 2020). Идеально сферические включения имеют молочно-белый цвет и состоят из стекла или SiO₂-полевошпатового агрегата с минимальным количеством фемических силикатов. Вокруг всех включений обычно присутствует шрейберзитовая оторочка и прерывистая кайма троилита. Помимо этого выявлены включения, состоящие из примерно равного количества силикатов и троилита. Для металла также характерны обособления троилита и шрейберзита. В целом, силикатные включения в метеорите Эльга подобны таковым из других ПЕ метеоритов (например, Kodaikanal, Weekeroo Station, Colomera).

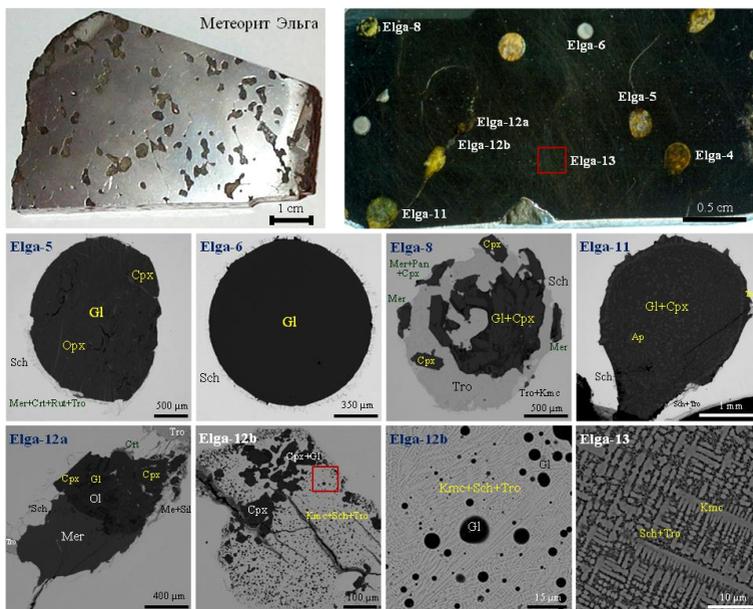


Рис. 3.1.-1. Общий вид двух фрагментов метеорита Эльга, силикатные включения и зоны импактного плавления в металле, обычный свет и BSE фотографии. Символы: Elga-4 – Elga-13 – индивидуальные силикатные включения и участки плавления, Gl - стекло; Sch – шрейберзит; Tro – троилит; Cpx – диопсид; Pan – панетит; Mer – мерриллит; Orp – энстатит; Crt – хромит; Rut – рутил; Kmc – камасит; Ap – фторапатит; OI – форстерит; Me+Sil – силикатные глобулы в закаленном металле (Kmc + Sch + Tro).

Для метеорита Эльга выявлены многочисленные признаки локального импактного плавления как в металле, так и в силикатных включениях (Рис. 3.1.-1, Пляшкевич, 1962; Кваша и др., 1974; Osadchii et al., 1981; Шарыгин, 2005, 2017; Litasov, Podgornykh, 2017; Litasov et al., 2019; Nazarov et al., 2013; Теплякова и др., 2012; 2018; Хисина и др., 2017, 2019; Senin et al., 2018; Теплякова, Лоренц, 2019; Sharygin, 2020). Верхний предел давления при импактном событии пока дискусионен; предполагается, что он мог быть от 12-15 до 20 GPa (Litasov, Podgornykh, 2017; Litasov et al., 2019).

Один из типов силикатных включений в метеорите существенно отличается от прочих по фазовому составу и уникальной минералогии, и в них достоверно фиксируется силикат-натрофосфатная жидкостная несмесимость с образованием фосфатных глобул в силикатной матрице. На данный момент в исследованных образцах метеорита Эльга выявлено два таких включения (Litasov, Podgornykh, 2017; Sharygin, 2020), что составляет примерно 10% от числа изученных включений. В отличие от других типов включений, ликвационные включения существенно обогащены щелочами (главным образом, Na_2O) и TiO_2 . Диссертантом было детально изучено одно из таких включений (Elga-4, около 3 мм, Рис. 3.1.-2), все данные представлены в статье (Sharygin, 2020).

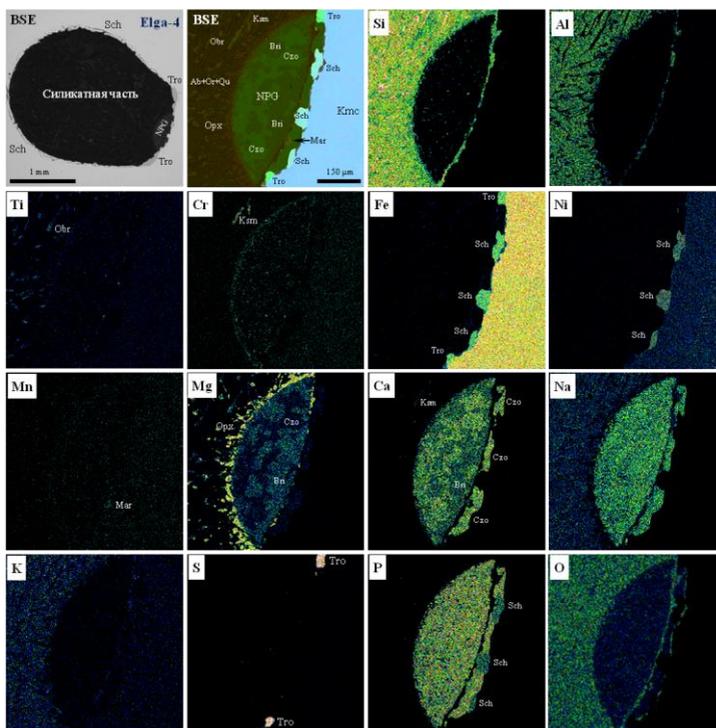


Рис. 3.1.-2. BSE фотографии и элементные карты для включения с силикат-натрофосфатной несмесимостью (Elga-4), метеорит Эльга. Символы: NPG – натрофосфатная глобула; Sch – шрейберзит; Tro – троилит; Ab – альбит; Or – калишпат; Qz – кварц; Obr – амфибол подгруппы обертиита; Orx – энстатит; Ksm – клинопироксен серни дилопсид – космохлор - $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$; Bri – брианит; Czo – чохральскиит; Mar – маричит; Kmc – камасит.

3.1.1. Включение с силикат-натрофосфатной несмесимостью

Изученное силикатное включение имеет овальную форму и коричневатый цвет. Соотношение силикатного и натрофосфатного компонентов примерно составляет 90:10. Шрейберзит и троилит образуют прерывистую кайму вокруг включения. Высоконатровые Ca-Mg-Fe-фосфаты формируют менискообразной

выделение, что свидетельствует о силикат-натрофосфатной жидкостной несмесимости в процессе остывания исходного расплава. Подобные формы сегрегации одной из ликвирующих фаз были выявлены во включениях с силикат-силикатной несмесимостью в самородном железе из габбро-норитов массива Хунгтукун, Таймыр (Рябов, 1989; Kamenetsky et al., 2013). Силикатная часть представлена тонкокристаллическим агрегатом полевых шпатов и кварца (количество стекла минимально) и темноцветными Na-Ti-Cr-обогащенными силикатами (амфибол, клинопироксен, энigmatит), ортопироксеном и хромитом (Рис. 3.1.-3). Следует отметить, что изначально кристаллизовался гомогенный K-Na-полевой шпат, который со снижением температуры распался на альбит и калишпат. Появление Fe-хлорита, гётита и водного Fe-фосфата (вивианит ?) в силикатной части связано с процессом вторичного изменения материала. Оксиямфибол подгруппы обертиита является доминирующим темноцветом, в подчиненном количестве присутствуют минерал подгруппы энigmatита, клинопироксен серии диопсид - космохлор - $\text{Na}(\text{Mg},\text{Fe})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$, энстатит и хромит, причем три последних минерала обычно приурочены к контакту натрофосфатной и силикатной частей. Натрофосфатная составляющая представлена агрегатом двух ортофосфатов (чохранскийит + брианит); маричит, клинопироксен состава космохлор - $\text{Na}(\text{Mg},\text{Fe})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$, Fe-Ni-сульфид (пентландит ?) и тетраэтит присутствуют в подчиненных количествах (Рис. 3.1.-3).

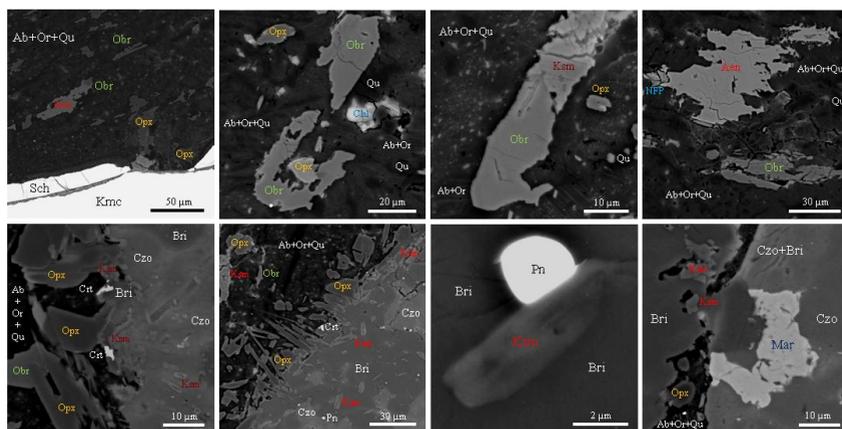


Рис. 3.1.-3. Минеральные ассоциации в силикатной и натрофосфатной частях включения с несмесимостью (Elga-4), метеорит Эльга, BSE фотографии. Символы: Kmc – камасит; Sch – шрейберзит; Pn – пентландит; Ab – альбит; Or – калишпат; Qu – кварц; Aep – Mg-энigmatит; Obr – амфибол подгруппы обертиита; Opx – энстатит; Ksm – клинопироксен серии диопсид – космохлор – $\text{Na}(\text{Mg},\text{Fe})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$; Cr – хромит; Eri – брианит; Czo – чохранскийит; Mar – маричит; NFP – водный Na-Fe-фосфат; Chl – хлорит ?.

3.1.2. Химический состав минералов в ликвационном включении

Составы полевых шпатов сильно варьируют из-за чередования «слоев» альбита и калишпата в большинстве зерен. Гомогенные зерна встречаются редко. Предельные составы соответствуют $\text{Ab}_{92.4}\text{Or}_{7.5}\text{An}_{0.1}$ для альбита и $\text{Ab}_{27.8}\text{Or}_{71.3}\text{An}_{0.9}$ для калишпата. Силикатное стекло не содержит CaO и сильно варьирует по

главным компонентам в зависимости от степени раскристаллизации разных участков включения (в мас.%): SiO₂ 68.1–79.1; Al₂O₃ 10.6–16.9; FeO 1.1–3.4; MgO 0.2–0.6; Na₂O 5.8–8.7; K₂O 2.3–3.9. В целом, такие вариации характерны для всех силикатных включений со стеклом, в котором практически отсутствует H₂O (0.06–0.12 мас.%, SIMS data, Шарьгин, 2005).

Оксиамфибол имеет следующий средний состав (Na_{0.85}K_{0.13})(Na_{1.67}Ca_{0.33})(Mg_{2.73}Fe²⁺_{0.70}Fe³⁺_{0.21}Mn_{0.05}Cr_{0.03}Ti_{1.28})(Si_{7.77}Fe³⁺_{0.16}Al_{0.07}O₂₂)(O_{1.87}F_{0.13}) (n = 54). Он относится к подгруппе обертита и относительно близок к ферри-обертииту NaNa₂Mg₃Fe³⁺Ti(Si₈O₂₂)O₂. Однако он сильно отличается от земных оксиамфиболов подгруппы обертита (Hawthorne et al., 1998, 2000, 2010; Oberti et al., 2017) более высокими концентрациями Ti (1.03–1.57 ф.е.). В целом, вариации состава очень существенные: от ферри-обертита NaNa₂Mg₃Fe³⁺Ti(Si₈O₂₂)O₂ до гипотетических мишалов NaNa₂Mg₃(Fe²⁺_{0.5}Ti_{0.5})Ti(Si₈O₂₂)O₂ и NaNa₂Fe²⁺₃(Fe²⁺_{0.5}Ti_{0.5})Ti(Si₈O₂₂)O₂ (Рис. 3.1.-4), что подразумевает следующие изоморфные схемы: 2Fe³⁺ ↔ Ti⁴⁺ + Fe²⁺ и 2Mg²⁺ + 2Fe³⁺ ↔ Ti⁴⁺ + 3Fe²⁺. Амфибол из метеорита Эльга также характеризуется умеренными содержаниями K₂O (до 1.2 мас.%, 0.23 ф.е.) и F (до 0.5 мас.%, 0.23 ф.е.); согласно рамановским спектрам концентрации воды близки к нулю. Оксиамфиболы такого состава впервые описаны в метеоритных ассоциациях. Не исключается возможность присутствия Ti³⁺ в этих амфиболах, и один из гипотетических мишалов может быть выражен как NaNa₂Mg₃Ti³⁺Ti⁴⁺(Si₈O₂₂)O₂.

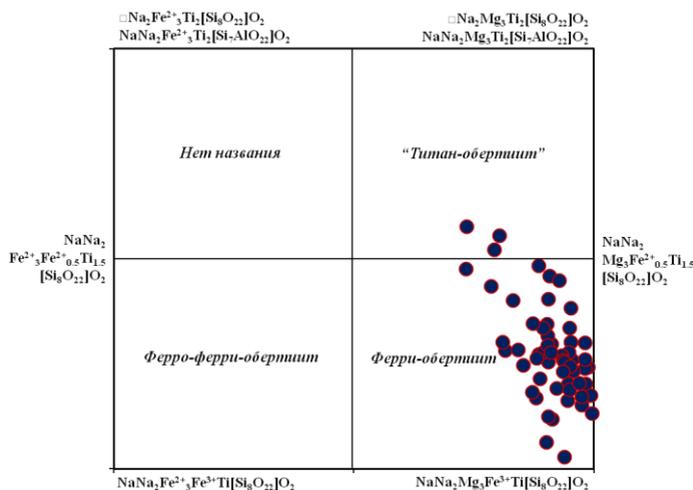


Рис. 3.1.-4. Предполагаемая классификационная диаграмма для высоко-Ti амфиболов подгруппы обертита (данные для включения Elga-4).

Минерал подгруппы энigmatита имеет следующий средний состав: Na_{2.00}(Mg_{2.67}Fe²⁺_{2.00}Fe³⁺_{0.16}Na_{0.08}Mn_{0.07}Cr_{0.03})Ti_{0.99}(Si_{5.91}Al_{0.01}Fe³⁺_{0.08}O₁₈)O₂ (n = 11), и характеризуется преобладанием Mg над Fe²⁺ (Рис. 3.1.-5). В целом, по современной номенклатуре надгруппы сапфирина (Kunzmann, 1999; Grew et al., 2008) минерал из метеорита Эльга соответствует медианным значениям серии энigmatит Na₂Fe²⁺₅TiSi₆O₁₈O₂ – гипотетический Na₂Mg₅TiSi₆O₁₈O₂.

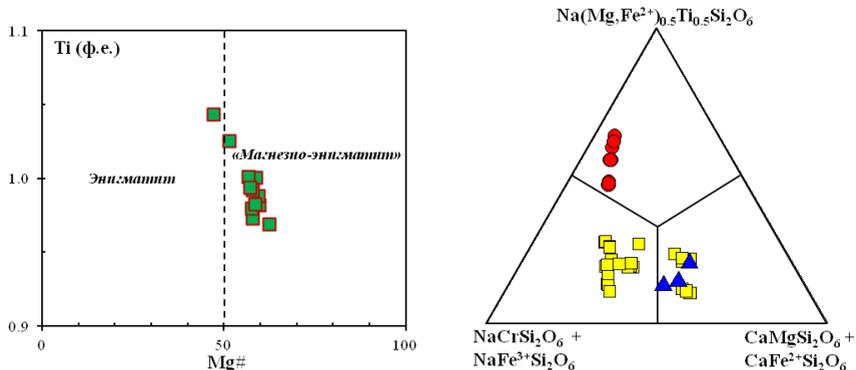


Рис. 3.1.-5. Составы минерала подгруппы энигматита и клинопироксенов из ликвационного включения Elga-4. Символы: Mg# = $Mg/(Mg + Fe^{2+})$; квадраты – из силикатной части включения; треугольники – на контакте силикатной и натрофосфатной частей; круги – из натрофосфатной глобулы.

По преобладанию магниевого минала (53–57 мол.%) он относится к потенциально новому минеральному виду, «магнезио-энигматит» $Na_2Mg_5TiSi_6O_{18}O_2$. Такие составы впервые описаны в метеоритных ассоциациях.

Низко-Са пироксен (энстатит ?) имеет существенные вариации по составу: от $En_{81.3}Fs_{17.4}Wo_{1.3}$ до $En_{65.3}Fs_{33.0}Wo_{1.7}$. Резкое повышение содержаний ферросиликатового компонента (от центра к краю) характерно для зональных зерен на контакте силикатной части и натрофосфатной глобулы. Все энстатиты также содержат TiO_2 (до 0.4), Cr_2O_3 (до 0.5), Al_2O_3 (до 0.2), MnO (до 1.7) и Na_2O (до 0.3 мас.%).

Все клинопироксены в силикатной части включения обеднены Al_2O_3 и относятся к серии диопсид $Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$ - космохлор $NaCrSi_2O_6$ - гипотетический минал $Na(Mg,Fe)_{0.5}Ti_{0.5}Si_2O_6$ с подчиненными количествами эгирина $NaFe^{3+}Si_2O_6$ и геденбергита $CaFe^{2+}Si_2O_6$ (Рис. 3.1.-5). При этом клинопироксены, обогащенные космохлором и $Na(Mg,Fe)_{0.5}Ti_{0.5}Si_2O_6$, располагаются вблизи контакта с натрофосфатной глобулой (Рис. 3.1-3). Клинопироксены из натрофосфатной части соответствуют ряду космохлор - $Na(Mg,Fe)_{0.5}Ti_{0.5}Si_2O_6$, и концентрации последнего минала достигают 47-64 мол.% (Рис. 3.1.-5), что дает основание рассуждать о потенциально новом минеральном виде $Na(Mg,Fe)_{0.5}Ti_{0.5}Si_2O_6$. Однако из-за возможного присутствия Ti^{3+} в таких клинопироксенах, вместо этого минала (или совместно с ним) нельзя исключить присутствие высоких концентраций коломеранта $NaTi^{3+}Si_2O_6$. Этот новый натровый клинопироксен (IMA 2021-061) был недавно обнаружен в железном метеорите Colomera ПЕ (Ма, 2021), «соседа» метеорита Эльга по группе ПЕ.

Брианит $Na_2CaMg(PO_4)_2$ и чохральскиит $Na_4Ca_3Mg(PO_4)_4$ являются главными ортофосфатами натрофосфатной глобулы во включении Elga-4, маричит $NaFe(PO_4)$ - второстепенный минерал (Рис. 3.1.-3). В целом, метеорит Эльга – это вторая находка для чохральскиита, третья – для брианита и шестая находка для маричита. В отличие от идеальных и гопотипных составов (Karwowski et al., 2016; Fuchs et al., 1967) чохральскиит и брианит содержат большее количество FeO (2.3–5.1 и 3.0–4.3 мас.%) и MnO (0.4–1.5 и 0.3–0.7 мас.%). Маричит Эльги более обогащен MgO (5.3–6.2) и CaO (0.5–1.5 мас.%) в сравнении с составами из других метеоритов (Kracher et al., 1977; Lauretta et al., 2001).

Проведенные исследования по ликвационному включению показывают, что силикат-натрофосфатная жидкостная несмесимость и закалка включения, вероятно, происходили при высоких температурах (>1000–1100°C, минимальная оценка по сухой кварц-полевошпатовой эвтектике). Максимальные РТХ-условия разделения исходного силикатного расплава на силикатную и натрофосфатную жидкости, к сожалению, не удается оценить. Изучение минералогии этого включения позволяет рассуждать о находках в метеорите Эльга трех потенциально новых Na-Mg-Ti-силикатов: амфибола подгруппы обертиита $\text{NaNa}_2\text{Mg}_3\text{Fe}^{2+}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{O}_2$, Mg-аналога энigmatита $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{TiSi}_6\text{O}_{18}\text{O}_2$ и Na-Ti-Mg-клинопироксена $\text{NaMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_6$.

3.2. Силикат-натрофосфатная несмесимость в метеорите Дарьинское (ПС)

Метеорит Дарьинское был найден в 1984 году около села Рубежинское (Приуральский район, Уральская область, КазССР, ныне Зеленцовский район, Западно-Уральская область, Казахстан). Он относится к группе ПС (плесситовые октаэдриты), самой малочисленной из всех магматических железных метеоритов (восемь представителей, Wasson, 1969; Tornabene et al., 2020), которая характеризуется небольшим обеднением некоторыми летучими сидерофильными элементами, такими как Ga и Ge.

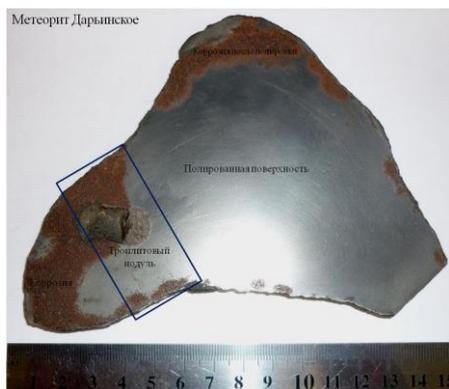


Рис. 3.2.-1. Общий вид одной из пластин железного метеорита Дарьинское (ПС) (724 г). Контур – вырезанный фрагмент, использованный для исследований.

Метеорит имеет угловато-округлую форму и представлен в основном тонкозернистым агрегатом металлов, в котором присутствуют нодули (1-3 см) и более мелкие зерна троилита (до 0.5 мм) (Рис. 3.2.-1). Они обычно окружены прерывистой оторочкой шрейберзита, за которой следует зона крупнозернистого камасита (до 0.5 мм). В металле иногда выявляются отдельные кристаллы хромита (до 0.2 мм), которые обычно тесно связаны с троилитом, и в таких ассоциациях иногда присутствуют самородная медь, добреслит и тетрагэнит-аварунит. Пентландит и кобальтпентландит, реже годлевскит, также приурочены к троилитовым обособлениям. Собственно мелкозернистая металлическая часть представлена камаситом (крупные зерна до 0.5 мм), шрейберзитом и плесситовым агрегатом (камасит + тэнит ± тетрагэнит). При травлении полированной поверхности выявляются неярко выраженные ориентированные структуры. В метеорите Дарьинское практически отсутствуют какие-либо признаки метаморфизма.

В троилитовом нодуле железного метеорита Дарьинское ПС были выявлены высоконатровые фосфатные и силикатные включения расплава (10-20 микрон) (Рис. 3.2.-2). Располагаются они поодиночке, имеют округлую форму и являются

первичными по происхождению, поскольку не приурочены к каким-либо залеченным трещинам. Вокруг включений обычно присутствует сульфидная ассоциация (К-сульфиды, пентландит, халькопирит, кубанит ?) (Sharygin, 2019; Шарыгин, 2022).

Большинство фосфатных включений подверглись вторичным изменениям, представлены трудно диагностируемыми водными Ca-Fe-Mn-Mg-фосфатами, которые, возможно, являются продуктами замещения безводных высоконатровых ортофосфатов (маричита $\text{NaFe}(\text{PO}_4)$, чохраньскита $\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)_4$, брианита $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$ и других Na-содержащих фаз). Только бухвальдит $\text{NaCa}(\text{PO}_4)$ и безглиноземистый Na-Ti-Cr-силикат были выявлены как первичные фазы включений; а среди вторичных фосфатов был определен монетит $\text{CaH}(\text{PO}_4)$.

Силикатные включения в основном содержат стекло, иногда появляются силикатные фазы (гриналит ?) и зерна фосфатов (или фосфатные глобулы) (Рис. 3.2.-2). Одно полиминеральное включение (магнезиохромит + чохраньскит + стекло, Рис. 3.2.-2, Dr-z8x) было обнаружено в камасите из оторочки вокруг троилитового нодуля. Силикатные стекла имеют кислый и высоконатровый щелочной состав ($\text{SiO}_2 - 60.8-74.4$ мас.%, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} - 13.9-16.8$ мас.%), обогащены TiO_2 (2.2-11.2 мас.%) и Cr_2O_3 (1.5-3.4 мас.%) и практически не содержат Al_2O_3 (<0.2 мас.%).

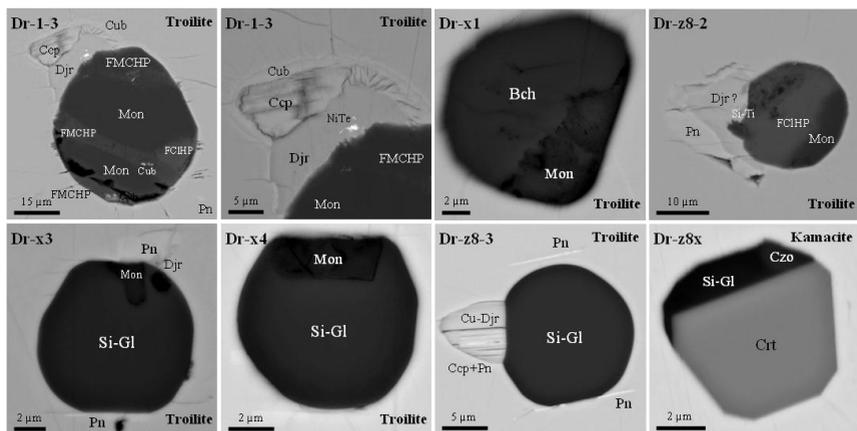


Рис. 3.2.-2. Фосфатные и силикатные включения в троилитовом нодуле и в камасите вокруг нодуля, метеорит Даринское, BSE фотографии. Символы: Djr – бесхлорный джерфшерит; Cu-Djr – Cu-джерфшерит – мурунскит ?; Djr ? – Fe-Ni-Cu-сульфид с низким содержанием К (измененный джерфшерит ?); Ccp – халькопирит; Pn – пентландит; Cub – Cu-Fe-сульфид (кубанит ?); NiTe – Ni-Te-фаза; Mon – монетит; FMCHP – водный Fe-Mn-Ca-фосфат; NFMCHP – водный Na-Fe-Mn-Ca-фосфат; FeClHP – водный Cl-содержащий Fe-фосфат; Bch – бухвальдит; Czo – чохраньскит ?; Si-Ti – неидентифицированный Ti-силикат; Srp – водный Cl-содержащий Fe-силикат (гриналит ?); Si-Gl – Na-Ti силикатное стекло; Crt – магнезиохромит.

Раскристаллизация такого экзотического силикатного расплава, возможно, привела бы к ассоциации SiO_2 фаза + Na-Ti-Fe- амфибол (обертнит) + энigmatит (или его Mg-аналог) + космохлор (и/или $\text{Na}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$) подобно той, что была выявлена в силикат-натрофосфатном ликвационном включении в метеорите Эльга (Sharygin, 2020).

Включения расплава представляют собой самые поздние продукты кристаллизации метеорита Дарьинское. Сосуществование в троилитовом нодуле различных типов включений (чисто фосфатные, фосфатные с второстепенным силикатом, силикатные с фосфатом/фосфатной глобулой и чисто силикатные) свидетельствует об их гетерогенном захвате и о большой вероятности существования силикат-натрофосфатной ликвиации в сульфидном расплаве на самых поздних этапах формирования метеорита. Возможно, это происходило при температурах около 1000°C (оценка по переходу троилитовый расплав → троилит). В целом, детальное изучение метеорита Дарьинское предполагает следующую эволюцию расплава при кристаллизации со снижением температуры: исходный металл-сульфидный расплав → металл-сульфидная несмесимость → металл (твердая фаза) + капли FeS сульфидной жидкости → отделение силикат-натрофосфатного расплава от сульфидной жидкости → силикат-натрофосфатная несмесимость в сульфидной жидкости → троилитовые нодулы с силикатными и натрофосфатными включениями. Следует отметить, что подобная эволюционная схема, возможно, характерна для большинства магматических железных метеоритов, с оговоркой, что составы силикатной и фосфатной составляющих могут быть немного другими.

Изучение микровключений и микроассоциаций в метеорите Дарьинское также способствовало выявлению редких и потенциально новых минералов (бесхлорный джерфшерит, «Cu-джерфшерит» $K_7(Cu,Fe)_{25}S_{26}$, NiTe, Ni_3Fe_2 , интерметаллиды Fe-Ni-Os-Ir-Pt, чохраньскиит, бухвальдит и монетит).

3.3. Редкие минералы в сульфидных ассоциациях метеорита Уакит (IIAB)

Метеорит Уакит был найден летом 2016 года при золотодобывающих работах на террасе ручья Мухтунный в 4 км от поселка Уакит (Баунтовский Эвенкийский район, Республика Бурятия). В Международном Метеоритном обществе метеорит был зарегистрирован в июне 2017 года (Uakit, регистрация была сделана диссертантом). Камасит является главным минералом метеорита (>98 об.%), остальные минералы представлены во второстепенных и аксессуарных количествах (шрейберзит, троилит, добреелит и др.). Для метеорита характерно присутствие крупных (до 1 см) сульфидных нодулей добреелит-троилитового состава (Рис. 3.3.-1), а также более мелких сульфидных обособлений (Рис. 3.3.-2 и 3.3.-3).

Появление магнетита, сидерита, пентландита, хизлевудита, тетратэнита и аварунита-никеля, а также гётита, акагенита, гипса и водного Fe-фосфата, по-видимому, следует относить к различным этапам преобразования метеорита в земных условиях. В целом, по структурным и геохимическим характеристикам метеорит Уакит относится к группе IIAB, и при этом он больше тяготеет к подгруппе IIА (Рипп и др., 2017). Валовый состав метеорита (ICP-MS, ИГМ СО РАН, n=2): Ni = 5.47; Co = 0.45 (оба в мас.%); Si = 732-886; P = 989-1063; Cr = 127-139; Cu = 149-294; V = 0.10-0.24; Zn = 6-68; Ga = 49-50; Ge = 203-215; As = 2.4-3.0; Mo = 5.1-5.9; Ru = 18.7; Rh = 2.0; Pd = 1.26-1.40; Sn = 6.9-44; Sb = 0.064-0.10; W = 3.0; Re = 1.67-1.76; Ir = 20; Pt = 24; Au = 0.51-0.53 (все в г/т). Средние составы для главных металлов (EMPA-WDS, ИГМ СО РАН, в мас.%): камасит (n=25; Fe = 93.38±0.56; Ni = 6.18±0.48; Co = 0.49±0.05); тэнит (n=13; Fe = 68.19±6.62; Ni = 31.62±6.79; Co = 0.14±0.05); когенит (n=14; Fe = 91.60±0.31; Ni = 1.59±0.05; Co = 0.07±0.02).



Рис. 3.3.-1. Общий вид одного из срезов метеорита Уакиг (ПАВ). Символы: Dbr+Tro – добреелит-троилитовый нодуль.

В отличие от других метеоритов ПАВ (Axon et al., 1981), метеорит Уакиг характеризуется широким набором экзотических аксессуарных минералов: когнит Fe_3C , карлсбергит CrN, сфалерит ZnS , никельфосфид $(\text{Ni,Fe})_3\text{P}$, калининит $(\text{Zn,Fe})\text{Cr}_2\text{S}_4$, уакигит VN и гроховскиит CuCrS_2 , которые относятся к первичному парагенезису (Рипп и др., 2017; Ласточкин и др., 2017; Шарыгин, 2018; Sharygin, 2020; Sharygin et al., 2020). Все эти минералы наиболее характерны для мелких полиминеральных обособлений ($<100 \mu\text{m}$) в камасите и представлены следующими ассоциациями: тэнит + никельфосфид, когнит + шрейберзит, когнит + тэнит + никельфосфид, добреелит + троилит \pm медь, калининит (или Zn-дobreелит) + карлсбергит и сфалерит + карлсбергит (Рис. 3.3.-2). Шрейберзит и карлсбергит часто образуют ориентированные включения в зернах камасита. Химические составы всех вышеотмеченных фаз приведены в работе (Sharygin et al., 2020).

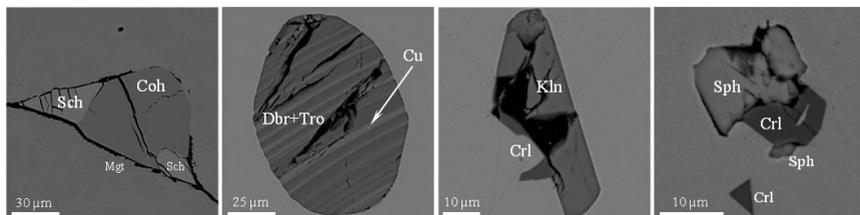


Рис. 3.3.-2. Полиминеральные включения в камасите, метеорит Уакиг (ПАВ), BSE фотографии. Символы: Sch – шрейберзит; Coh – когнит; Mgt – магнетит; Dbr – добреелит; Tro – троилит; Cu – медь; CrI – карлсбергит; Kln – калининит; Sph – сфалерит.

Следует отметить, что в метеорите Уакиг диссертантом совместно с другими исследователями были открыты и детально описаны два новых минерала, уакигит VN (Sharygin et al., 2018, 2020) и гроховскиит CuCrS_2 (Sharygin et al., 2019; Sharygin, 2020). Оба минерала выявлены в сульфидных обособлениях добреелит-троилитового состава.

Уакигит VN был обнаружен в мелких сульфидных включениях ($<100 \mu\text{m}$) в камасите (Рис. 3.3.-3), а также в краевых зонах крупных добреелит-троилитовых нодулях. Структура мелких включений характеризуется чередованием слоев добреелита и троилита, которые, по-видимому, образовались при твердофазном распаде исходного Fe-Cr-сульфида. Большинство включений пронизаны микротрещинками, которые вероятно появились при ударном метаморфизме и на данный момент заполнены магнетитом, реже другими вторичными минералами.

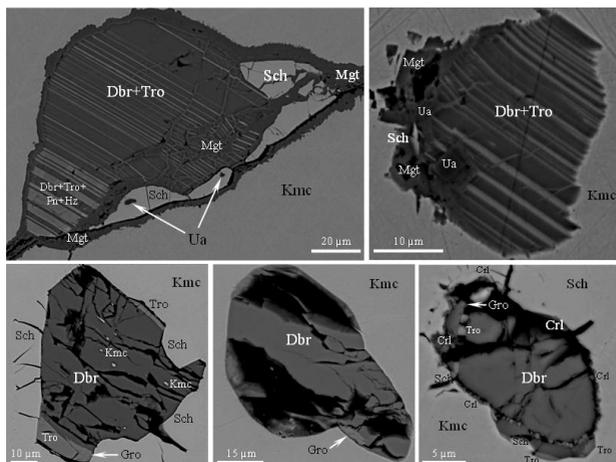


Рис. 3.3.-3. Уакитит VN и гроховскиит CuCrS_2 в сульфидных обособлениях в метеорите Уакит (ПАВ), BSE фотографии. Символы: Kmc – камасит; Mgt – магнетит; Sch – шрейберзит; Dbr – добреелит; Tro – троилит; Pn – пентландит; Hz – хизлевудит; Ua – уакитит; Gro – гроховскиит; CrI – карлсбергит.

Еще одной особенностью таких включений является присутствие Ni-Fe-сульфидов (пентландит, хизлевудит), образующихся за счет замещения троилита. Размеры уакитита редко превышает 5 μm , он образует идиоморфные кристаллы в добреелит-троилитовом агрегате и округлые зерна в шрейберзите (Рис. 3.3.-3). Средний химический состав уакитита близок к идеальному VN, но характеризуется постоянным присутствием Cr и Fe ($\text{V}_{0.91}\text{Cr}_{0.07}\text{Fe}_{0.02}\text{V}$), что свидетельствует об ограниченном изоморфизме VN-CrN (Sharygin et al., 2020). Следует отметить, что в метеорите Уакит пока не удалось обнаружить сосуществование уакитита и карлсбергита CrN в пределах одного сульфидного включения.

Гроховскиит CuCrS_2 также был выявлен в мелких сульфидных включениях (<60 μm) в камасите. Он ассоциирует добреелитом, троилитом, шрейберзитом, иногда с камаситом и с карлсбергитом или уакититом (Рис. 3.3.-3). В таких включениях отсутствуют какие-либо признаки вторичных изменений (появление магнетита и т.д.) и они имеют специфический облик, так как добреелит и троилит не образуют полосчатую структуру. Взаимоотношения минералов выявляют, что гроховскиит кристаллизовался позже шрейберзита и троилита, но раньше добреелита. Размеры гроховскиита не превышают 20 μm и по химическому составу он немного отличается от идеального CuCrS_2 более низкими концентрациями Cu и Cr при постоянной примеси Fe ($\text{Cu}_{0.930}\text{Cr}_{0.952}\text{Fe}_{0.118}\text{Ni}_{0.005}\text{S}_{1.995}$).

Из-за малых размеров не удалось определить параметры ячейки для уакитита и гроховскиита и, соответственно, их кристаллические структуры не были расшифрованы. Однако при помощи EBSD данных (Рис. 3.3.-4) выявлено, что уакитит является структурным аналогом синтетической фазы δ -VN (Kubel et al., 1988), а гроховскиит – синтетического соединения α - CuCrS_2 (Tewari et al., 2010). Уакитит (δ -VN, $Fm\bar{3}m$, $a = 4.1328(3) \text{ \AA}$, $V = 70.59 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$) является членом группы осборнита (осборнит TiN, карлсбергит CrN). Гроховскиит (α - CuCrS_2 , тригональный, $R\bar{3}m$, $a = 3.4794(8) \text{ \AA}$, $c = 18.702(4) \text{ \AA}$, $V = 196.08(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 3$) в структурном плане относится к группе косуэллсилверита (косуэллсилверит NaCrS_2 , шёллхорнит $\text{Na}_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_1[\text{CrS}_2]$, кронусит $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$), которая близка к группе делафоссита (делафоссит CuFeO_2 , макконелит CuCrO_2).

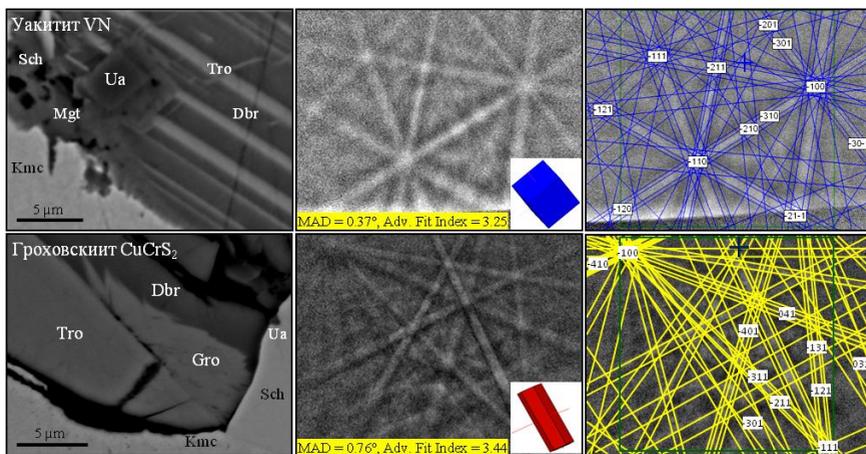


Рис. 3.3.-4. EBSD данные (исходная и индексированная модели Кикучи) для уакитита и гроховскиита из метеорита Уакит. MAD – среднее угловое отклонение от структурных моделей сравнения: синтетический δ -VN (Kubel et al., 1988) – для уакитита; синтетический α -CuCrS₂ (Tewari et al., 2010) – для гроховскиита. Дистанция от детектора – 15-20 мм. Символы: Sch – шрейберзит; Mgt – магнетит; Dbr – добреелит; Tro – троилит; Kmc – камасит; Ua – уакитит; Gro – гроховскиит.

Таким образом, минералогия полиминеральных и сульфидных включений выявляет широкое видовое разнообразие неоксидных минералов Cr, V, Zn и Cu в метеорите Уакит (нитриды, сульфиды). Фазовые взаимоотношения в сульфидных включениях показывают, что уакитит и гроховскиит являются первичными и относительно ранними фазами. Сульфидные ассоциации в метеорите, по-видимому, формировались благодаря отделению Fe-Cr-обогащенной сульфидной жидкости от Fe-Ni металлического расплава при температуре выше 1000°C. Кристаллизация уакитита и гроховскиита в сульфидном расплаве происходила при высоких температурах (около 1000°C), но не ниже $650 \pm 50^\circ\text{C}$ согласно данным в системах Cr-Fe-S и Cu-Cr-S (El Goresy, Kullerud, 1969; Шабунина, Аминов, 1994).

По материалам главы 3, посвященной метеоритам, сформулировано **четвертое защищаемое положение**.

Закключение

Проведенные исследования по минералогии в совокупности с анализом фазовых диаграмм позволили предложить несколько новых ассоциаций для оценки пиковых температур формирования некоторых типов пирометаморфических пород. В частности, ассоциации Fe-перовскит + шарыгинит/шуламитит и Fe-перовскит + наталякуликит могут быть использованы в качестве новых температурных реперов для метакарбонатных ларнитовых пород высоко-температурной субфации спуррит-мервинитовой фации метаморфизма. На базе фазовой диаграммы в системе CaTiO₃-Ca₂Fe³⁺O₅ для оценки температуры учитываются конкретный состав Fe-перовскита и молярное соотношение фаз. Ранее температурную оценку этих пород практически невозможно было сделать из-за отсутствия надежных термометров. Данные минеральные ассоциации были протестированы как температурные реперы на примере пород пирогенного

комплекса Хатрурим Бэзин (Израиль), но также они могут быть использованы и для температурной оценки ксенолитов метакarbonатных пород в вулканитах и метакarbonатных пород из природных горельников и горелых терриконах угольных шахт. Парагенезис корунд-гематит и присутствие фазы FeAlO_3 могут быть применены для оценки пиковых температур формирования для плагиоклаз-клинопироксеновых пирогенных пород на основании фазовой диаграммы для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Эти температурные реперы были протестированы на плагиоклаз-клинопироксеновых породах Хатрурим Бэзин, которые ранее не удавалось охарактеризовать по температуре. Пара корунд-гематит также может быть использована как термометр для высокоглиноземистых метаморфических и магматических пород.

Термобарогеохимическое изучение пород Олдоиньо Ленгаи (Танзания) в совокупности с ранее проведенными вулканологическими и петрологическими исследованиями показало, что появление натрокарбонатитового расплава генетически связано с нефелинитовой магмой благодаря силикат-натрокарбонатитовой несмесимости при температурах выше 900°C в промежуточной близповерхностной магматической камере. Образование натрокарбонатитовой жидкости ни пространственно, ни генетически не связано с расплавами фонолитового состава. По включениям расплава в минералах силикатно-солевая жидкостная несмесимость фиксируется и при формировании других вулканов в пределах рифта Грегори и Кратерного нагорья (Восточно-Африканская рифтовая система): в нефелинитах вулканов Садиман и Мосоник это силикат-фторидная (CaF_2) ликвация, а в туфах Лаэтоли – силикат-натрокарбонатитовая жидкостная несмесимость. Натрокарбонатитовая составляющая также фиксируется на самых поздних этапах формирования щелочно-карбонатитовых интрузивных комплексов. В частности, вторичные существенно карбонатные и полиминеральные включения с Na-карбонатами присутствуют в минералах кальциокарбонатитов и фоскоритов. Это свидетельствует о характере эволюции исходного кальциокарбонатитового расплава в сторону составов, обогащенных щелочами, и возможно, вплоть до появления натрокарбонатитовых составов.

Минералогические исследования железных метеоритов Эльга и Дарьинское выявили продукты силикат-натрофосфатной жидкостной несмесимости, которая существовала при температурах $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ на поздних стадиях эволюции этих метеоритов. Это приводило к образованию специфических ассоциаций: кварц + полевые шпаты + Na-Ti-Cr-Mg-силикаты («Mg-энигматит», Ti-оксиамфибол, Na-Ti-Cr-Mg-клинопироксены) в метеорите Эльга и высоко-Na-Ti силикатное стекло + Mg-Fe-силикаты в метеорите Дарьинское в силикатной части, и к формированию агрегата высоконатровых Ca-Mg-Fe-ортофосфатов в фосфатной части. В железном метеорите Уакит были обнаружены добреелит, калининит, карлсбергит, сфалерит, уакитит и гроховскиит. Кристаллизация этих фаз в металлической и в сульфидной частях происходила благодаря перераспределению Cr, V, Zn и Cu между Fe-Cr-обогащенной сульфидной жидкостью и Fe-Ni металлического расплава при температуре выше 1000°C .

Таким образом, в результате исследований достигнута основная цель данной работы - реконструкция условий кристаллизации некоторых типов щелочных пород и карбонатитов, пирогенных пород и метеоритов.

Основные публикации по теме диссертации за 2012-2021 гг.

1. **Sharygin V.V.**, Kamenetsky V.S., Zaitsev A.N., Kamenetsky M.B. Silicate-natrocobaltite liquid immiscibility in 1917 eruption combeite-wollastonite nephelinite, Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania: melt inclusion study // *Lithos*, 2012, v. 152, p. 23-39. (**Кварталь журналы по SCIMAGO/Scopus - Q1**)
2. **Sharygin V.V.**, Lazic B., Armbruster T.M., Murashko M.N., Wirth R., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Vapnik Y., Britvin S.N., Logvinova A.M. Shulamite $\text{Ca}_2\text{TiFe}^{3+}\text{AlO}_8$ - a new perovskite-related mineral from Hatrurim Basin, Israel // *European Journal of Mineralogy*, 2013, v. 25, n. 1, p. 97-111. (**Q2**)
3. **Sharygin V.V.**, Pekov I.V., Zubkova N.V., Khomyakov A.P., Stoppa F., Pushcharovsky D.Yu. Umbrianite, $\text{K}_7\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_3\text{Si}_{10}\text{O}_{29}]\text{F}_2\text{Cl}_2$, a new mineral species from melilitolite of the Pian di Celle volcano, Umbria, Italy // *European Journal of Mineralogy*, 2013, v. 25, n. 4, p. 655-669. (**Q2**)
4. **Sharygin V.V.** Zincian micas from peralkaline phonolites of the Oktyabrsky massif, Azov Sea region, Ukrainian Shield // *European Journal of Mineralogy*, 2015, v. 27, no. 4, p. 521-533. (**Q2**)
5. **Шарьгин В.В.** Минералы надгруппы майенита из горелого террикона Челябинского угольного бассейна // *Геология и геофизика*, 2015, т. 56, № 11, с. 2031-2052. (**Q2**)
6. **Шарьгин В.В.**, Зубкова Н.В., Пеков И.В., Русаков В.С., Ксенофонтов Д.А., Нигматулина Е.Н., Владыкин Н.В., Пушаровский Д.Ю. Литийсодержащий Na-Fe-амфибол из криолитовых пород Катугинского редкометального месторождения (Забайкалье, Россия): особенности состава и кристаллическая структура // *Геология и геофизика*, 2016, т. 57, № 8, с. 1511-1526. (**Q2**)
7. **Sharygin V.V.**, Kamenetsky V.S., Zhitova L.M., Belousov A.B., Abersteiner A. Copper-containing magnesioferrite in vesicular thachyandesite in a lava tube from the 2012–2013 eruption of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Minerals*, 2018, v. 8 (11), article 514. (**Q2**)
8. **Sharygin V.V.** A hibonite-spinel-corundum-hematite assemblage in plagioclase-clinopyroxene pyrometamorphic rock, Hatrurim Basin, Israel: chemical composition, genesis and temperature estimation // *Mineralogical Magazine*, 2019, v. 83, no. 1, p. 123-135. (**Q2**)
9. **Sharygin V.V.**, Yakovlev G.A., Wirth R., Seryotkin Y.V., Sokol E.V., Nigmatulina E.N., Karmanov N.S., Pautov L.A. Nataliakulikite, $\text{Ca}_4\text{Ti}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Si}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{O}_{11}$, a new perovskite-supergroup mineral from Hatrurim Basin, Negev Desert, Israel // *Minerals*, 2019, 9 (11), article 700. (**Q2**)
10. **Sharygin V.V.**, Ripp G.S., Yakovlev G.A., Seryotkin Y.V., Karmanov N.S., Izbrodin I.A., Grokhovsky V.I., Khromova E.A. Uakitite, VN, a new mononitride mineral from Uakit iron meteorite (IIAB) // *Minerals*, 2020, 10 (2), article 150. (**Q2**)
11. **Sharygin V.V.** Mineralogy of silicate-natrophosphate immiscible inclusion in Elga III iron meteorite // *Minerals*, 2020, 10 (5), article 437. (**Q2**)
12. **Sharygin V.V.**, Doroshkevich A.G., Seryotkin Yu.V., Karmanov N.S., Belogub E.V., Moroz T.N., Nigmatulina E.N., Yelissev A.P., Vedenyapin V.N., Kupriyanov I.N. Rippite, $\text{K}_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{O}(\text{O}, \text{F})$, a new K-Nb-cyclosilicate from Chuktukon carbonatite massif, Chadobets upland, Krasnoyarsk Territory, Russia // *Minerals*, 2020, 10 (12), article 1102. (**Q2**)
13. **Sharygin V.V.** Editorial for Special Issue “Mineralogy of Meteorites” // *Minerals*, 2021, 11(4), article 363. (**Q2**)
14. **Sharygin V.V.**, Britvin S.N., Kaminsky F.V., Wirth R., Nigmatulina E.N., Yakovlev G.A., Novoselov K.A., Murashko M.N. Ellinaite, CaCr_2O_4 , a new natural post-spinel oxide from Hatrurim Basin, Israel, and Juina kimberlite field, Brazil // *European Journal of Mineralogy*, 2021, v. 33, p. 727–742. (**Q2**)
15. Секисова В.С., Шарьгин В.В., Зайцев А.Н., Стрекопытов С. Ликвационные явления при кристаллизации форстерит-флогопитовых ийолитов вулкана Олдоиньо Ленгаи, Танзания:

- по данным изучения включений расплава в минералах // *Геология и геофизика*, 2015, т. 56, № 12, с. 2173-2197. (Q2)
16. Старикова А.Е., Шарыгин В.В., Склярёв Е.В. Барьерные фторалюминаты Катугинского редкометалльного месторождения, Забайкальский край, Россия // *Доклады Академии Наук*, 2017, т. 472, № 2, с. 180-184. (Q2)
 17. Doroshkevich A.G., Sharygin V.V., Belousova E.A., Izbrodin I.A., Prokopyev I.R. Zircon from the Chuktukon alkaline ultramafic carbonatite complex (Chadobets uplift, Siberian craton) as evidence of source heterogeneity // *Lithos*, 2021, v. 382-383, article 105957. (Q1)
 18. Nedosekova I.L., Belousova E.A., Sharygin V.V., Belyatsky B.V., Bayanova T.B. Origin and evolution of the Ilmeny-Vishnevogorsky carbonatites (Urals, Russia): insights from trace-elements compositions, Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb, Lu-Hf isotope data // *Mineralogy and Petrology*, 2013, v. 107, iss. 1, p. 101-123. (Q2)
 19. Zaitsev A.N., Spratt J., Sharygin V.V., Wenzel T., Zaitseva O.A., Markl G. Mineralogy of the Laetoli Footprint Tuff: A comparison with possible volcanic sources from the Crater Highlands and Gregory Rift // *Journal of African Earth Sciences*, 2015, v. 111, p. 214-221. (Q2)
 20. Чеботарев Д.А., Дорошкевич А.Г., Шарыгин В.В., Юдин Д.С., Пономарчук А.В., Сергеев С.А. Геохронология Чуктуконского карбонатитового массива, Чадобецкое поднятие, Красноярский край, Россия // *Геология и геофизика*, 2017, т. 58, № 10, с. 1542-1553. (Q1)
 21. Doroshkevich A.G., Chebotarev D.A., Sharygin V.V., Prokopyev I.R., Nikolenko A.M. Petrology of the alkaline silicate rocks and carbonatites of the Chuktukon massif, Chadobets upland, Russia: sources, evolution of the magmas and relation to the Triassic Siberian LIP // *Lithos*, 2019, v. 332-333, p. 245-260. (Q1)
 22. Старикова А.Е., Склярёв Е.В., Шарыгин В.В. Y-REE-минерализация в биотит-арфведсонитовых гранитах Катугинского редкометалльного месторождения, Забайкальский край, Россия // *Доклады Академии Наук*, 2019, т. 487, № 1, с. 88-92. (Q2)
 23. Sokol E.V., Kokh S.N., Sharygin V.V., Danilovsky V.A., Seryotkin Y.V., Liferovich R., Deviatiiarova A.S., Nigmatulina E.N., Karmanov N.S. Mineralogical diversity of Ca₂SiO₄-bearing combustion metamorphic rocks in the Hatrum Basin: Implications for storage and partitioning of elements in oil shale clinkering // *Minerals*, 2019, v. 9 (8), article 465. (Q2)
 24. Kamenetsky V. S., Belousov A., Sharygin V.V., Zhitova L.M., Ehrig K., Zelenski M.E., Chaplygin I., Yudovskaya M.A., Nesterenko P.N., Zakharov S.M. Natural gold-copper smelting with chloride flux in lava tubes of Tolbachik volcano (Kamchatka arc) // *Terra Nova*, 2019, v. 31, 511-517. (Q1)
 25. Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Golovin A.V., Sharygin V.V., Maas R. Ultrafresh salty kimberlite of the Udachnaya-East pipe (Yakutia, Russia): A petrological oddity or fortuitous discovery? // *Lithos*, 2012, v. 152, p. 173-186. (Q1)
 26. Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Kamenetsky V.S., Sharygin V.V., Golovin A.V. Trace-element partitioning in perovskite: implications for the geochemistry of kimberlites and other alkali-rich undersaturated rocks // *Chemical Geology*, 2013, v. 353, p. 112-131. (Q1)
 27. Kamenetsky V.S., Charlier B., Zhitova L.M., Sharygin V.V., Davidson P., Feig S. Magma chamber-scale liquid immiscibility in the Siberian Traps represented by melt pools in native iron // *Geology*, 2013, v.41, p. 1091-1094. (Q1)
 28. Seryotkin Yu.V., Sokol E.V., Kokh S.N., Sharygin V.V. Natural bentorite - Cr³⁺-derivate of ettringite: determination of crystal structure // *Physics and Chemistry of Minerals*, 2019, v. 46, p. 553-570. (Q2)
 29. Гишёр А.А., Мальковец В.Г., Травин А.В., Белоусова Е.А., Шарыгин В.В., Конц З. Возраст камптонитовых даек агардагского щелочнобазальтоидного комплекса Западного Сангилены на основании Ar/Ar и U/Pb датирования // *Геология и геофизика*, 2012, т. 53, № 8, с. 763-775. (Q2)
 30. Zaitsev A.N., Marks M.A.W., Wenzel T., Spratt J., Sharygin V.V., Strekopytov S., Markl G. Mineralogy, geochemistry and petrology of the phonolitic to nephelinitic Sadiman volcano, Crater Highlands, Tanzania // *Lithos*, 2012, v. 152, p. 66-83. (Q1)
 31. Potter N.J., Ferguson M.R.M., Kamenetsky V. S., Chakhmouradian A. R., Sharygin V.V., Thompson J.M., Goemann K. Textural evolution of perovskite in the Afrikanda alkaline-

- ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2018, 173 (12), article 100. (Q1)
32. Stoppa F., Schiazza M., Rosatelli G., Castorina F., **Sharygin V.V.**, Ambrosio F. A., Vicentini N. A Carbonatite System: from Mantle to Ore-deposit // *Ore Geology Reviews*, 2019, v. 114, article 103041. (Q1)
 33. Zaccaria D., Vicentini N., Perna M.G. , Rosatelli G., **Sharygin V.V.**, Humphreys-Williams E., Brownscombe W., Stoppa F. Lamprophyre as the source of zircon in the Veneto Region, Italy // *Minerals*, 2021, v. 11 (10), article 1081. (Q2)
 34. Konc Z., Marchesi C., Hidas K., Garrido C.J., Szabó Cs., **Sharygin V.V.** Structure and composition of the subcontinental lithospheric mantle beneath the Sangilen Plateau (Tuva, southern Siberia, Russia): evidence from lamprophyre-hosted spinel peridotite xenoliths // *Lithos*, 2012, v. 146, p. 253-263. (Q1)
 35. Galuskin E.V., Gfeller F., Galuskina I.O., Armbruster T., Bailau R., **Sharygin V.V.** Mayenite supergroup, part I: Recommended nomenclature // *European Journal of Mineralogy*, 2015, v. 27, no. 1, p. 99-111. (Q2)
 36. Galuskin E.V., Gfeller F., Armbruster T., Galuskina I.O., Vapnik Ye., Dulski M., Murashko M., Dzierzanowski P., **Sharygin V.V.**, Krivovichev S.V., Wirth R. Mayenite supergroup, Part III: Fluormayenite, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\square_4\text{F}_2]$, and fluorokuygenite, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2$, two new minerals from pyrometamorphic rock of the Hatrurim Complex, Southern Levant // *European Journal of Mineralogy*, 2015, v. 27, no. 1, p. 123-136. (Q2)
 37. Sokol E.V., Seryotkin Yu.V., Kokh S.N., Vapnik Ye., Nigmatulina E.N., Goryainov S.V., Belogub E.V., **Sharygin V.V.** Flamite $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_2(\text{Si},\text{P})\text{O}_4$, a new mineral from the ultrahigh-temperature combustion metamorphic rocks, Hatrurim Basin, Negev Desert, Israel // *Mineralogical Magazine*, 2015, v. 79, no. 3, p. 583-596. (Q2)
 38. Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Sklyarov E.V., Kotov A.B., Vladykin N.V., Pisarevsky S.A., Larin A.M., Salnikova E.B., Savelieva V.B., **Sharygin V.V.**, Starikova A.E., Tolmacheva E.V., Velikoslavinsky S.D., Mazukabzov A.M., Bazarova E.P., Kovach V.P., Zagornaya N.Yu., Alyмова N.V., Khromova E.A. The unique Katugin rare-metal deposit (southern Siberia): Constraints on age and genesis // *Ore Geology Reviews*, 2017, v. 91, p. 246-263. (Q1)
 39. Zaitsev A.N., McHenry L., Savchenok A.I., Strekopytov S., Spratt J., Humphreys-Williams E., **Sharygin V.V.**, Bogomolov E.S., Chakhmouradian A.R., Zaitseva O.N., Arzamastsev A.A., Reguir E.P., Leach L., Leach M., Mwankunda J. Stratigraphy, mineralogy and geochemistry of the Upper Laetoli Tuffs including a new Tuff 7 site with footprints of *Australopithecus afarensis*, Laetoli, Tanzania // *Journal of African Earth Sciences*, 2019, v. 158, Article 103561. (Q2)
 40. Sokol E.V., Kokh S.N., Seryotkin Yu.V., Deviatiiarova A.S., Goryainov S.V., **Sharygin V.V.**, Khoury H.N., Karmanov N.S., Danilovsky V.A., Artemyev D.A. Ultrahigh-temperature sphalerite from Zn-Cd-Se-rich combustion metamorphic marbles, Daba complex, Central Jordan: paragenesis, chemistry and structure // *Minerals*, 2020, 10 (9), article 822. (Q2)