

УДК 552.3:549.651:548.4 (477)

Г. О. Кульчицька, В. С. Мельников

Включення закристалізованих розплавів у анортотлаз-мікропертиті з сієнітів Азовського штоку (Український щит)

Унікальність Азовського штоку полягає у тому, що польовий шпат сієнітів зберіг включення закристалізованих розплавів, зазвичай рідкісні у повнокристалічних магматичних породах. У головному породоутворювальному мінералі виявлено чотири типи включень, що законсервували релікти магматичного флюїду. Всі вони належать до сингенетичних включень, що утворилися під час кристалізації польового шпату або незабаром після цього. Одні з них, найбільші, захопили частки залишкового міжгранулярного розплаву, збагаченого на залізо, фтор, натрій; інші утворилися після складних ізохімічних процесів всередині кристалів анортотлазу внаслідок сегрегації точкових і колоїдних домішок. Обидві групи включень зафіксували незмішуваність, яка періодично виникала між фторидним і силікатним розплавами. Фізичній гетерогенізації передувала прихована розшарованість розплаву. Силікат-іони, оточені легкими катіонами, спливали над силікат-іонами з Fe. Фтор і карбонат-іон сприяли розшаруванню як флотацийні компоненти. Материнським для анортотлазу сієнітів був магматичний розплав, що внаслідок зниження температури поступово збагачувався водою. Анортотлаз меланосієнітів кристалізувався у відновних умовах за температури понад 550–600 °С, з алюмосилікатного розплаву з нерівномірним вмістом лугів, заліза, фтору і карбонат-іону. Нестабільний склад силікатного розплаву був спричинений періодичним відокремленням сольового розплаву і флюїдної фази, що можливе у відкритій для летких сполук системі. Припускається, що саме втрата H₂O і CO₂ могла бути причиною низького потенціалу кисню в магматичній камері. Кристалізація лейкосієнітів відбувалася за нижчої температури і вищого потенціалу кисню зі збагаченого на воду алюмосилікатного розплаву-розчину, залишкові порції якого наближалися до силікагелю. Зростання концентрації CO₂ у залишковому розплав-розчині на останніх етапах формування лейкосієнітів після закупорки системи спричинило масове інтеркмулюсне осадження карбонату заліза.

Вступ. У повнокристалічних магматичних породах розплав, захоплений мінералом у процесі росту, зазвичай повністю закристалізовується з утворенням зернистого полімінерального агрегату. Через те включення розплаву в абісальних породах виявляють рідко на відміну від гіпабісальних утворень, де законсервований розплав тривалий час зберігається у вигляді скла. Лише у тому випадку, коли якимось чином збережена форма включення і вона збігається з формою від'ємного кристала мінералу, в якому знаходиться включення, можна припустити, що вміст від'ємного кристала захоплений у рідкому стані, тобто у вигляді розплаву. Свідченням рідкого стану також є куляста і краплеподібна форми включень. Унікальність Азовського штоку полягає у тому, що породотвірні мінерали зберегли такі включення.

Азовський шток — інтрузія грубозернистих сієнітів і сієніт-пегматитів серед дрібнозернистих сієнітів Південно-Кальчицького масиву у Східному Приазов'ї [17, 22]. Центральну частину штоку займають лейкократові відміни з локальною концентрацією флюориту (5–15 %) і залістистою слюдою (до 15 %). Довкола них розміщені меланократові сієніти з амфіболом (гастингситом) та високозалістистою слюдою (анітом). У незначній кількості містяться олівін, піроксен, флюорит, кварц. Всі відміни сієнітів більш ніж на 75 % складені анортотлаз-мікропертитом — лужним польовим шпатом, який містить 48–88 % альбітового міналу. У лейкократових відмінах він блідо-рожевий непрозорий, у меланократових здебільшого темно-зелений, відносно прозорий. До контакту меланократових сієнітів з лейкократовими приурочена цирконова і бритолітова мінералізація.

Великі кристали анортотлаз-мікропертиту з Азовського штоку не містять ані газових, ані рідких включень, зате переповнені мінеральними. Встановити походження останніх

© Г. О. Кульчицька, В. С. Мельников, 2008

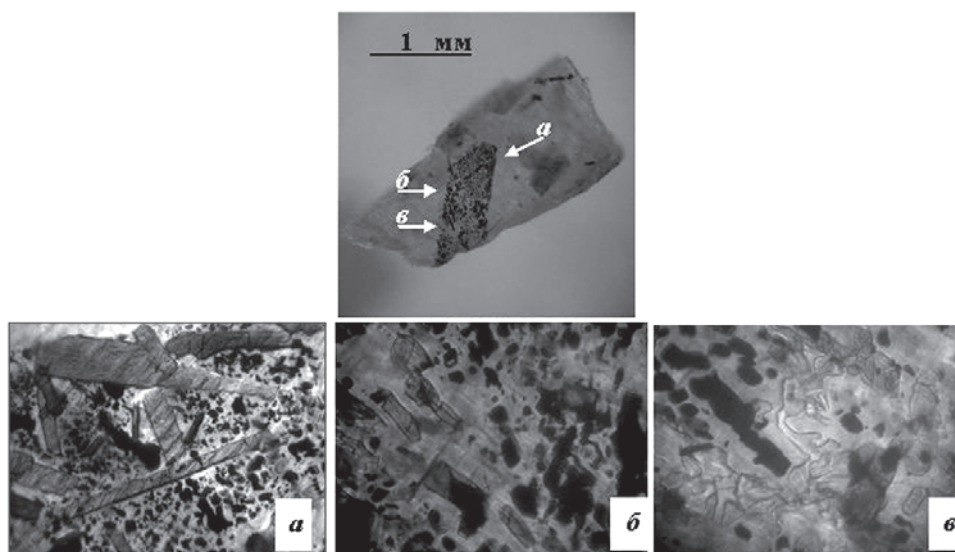


Рис. 1. Фрагмент включення закристалізованого розплаву в анортоклазі. Серед дочірніх фаз у верхній частині включення (а) домінують лейсти силікату заліза, в середній (б) — оксиди заліза (чорні) разом з безбарвною слюдою, в нижній (в) — меандрові виділення флюориту і жовна руді слюди

можна далеко не завжди, тим паче довести їхнє утворення з реліктів розплаву. Проблему додатково ускладнює пертитова будова мінералу-господаря [16]. Він кристалізувався спочатку як гомогенний К-На шпат, який розпався на окремі фази альбіту та калішпату і перетворився на анортоклаз-пертит дещо нижче температури утворення (біля температури сольвусу). Процес пертитизації знищив межі багатьох включень, розплав у яких на той час уже встиг закристалізуватися. Лише у тому випадку, коли кристалізація захопленого розплаву запізнювалася і відбулася пізніше за утворення пертитів, такі включення зберегли свою форму.

Одне з таких включень, точніше його фрагмент, було виявлене в уламку польового шпату з меланократового сіеніту. Величезне включення, довжина якого сягала 2 мм за ширини 0,3 мм, має форму кристала, грані якого паралельні головним кристалографічним напрямкам мінералу-господаря, тобто форму від'ємного кристала анортоклазу. Від'ємний кристал заповнений тонкозернистим полімінеральним агрегатом, склад якого закономірно змінюється від вершини до середини кристала, якщо припустити, що розкол відбувся посередині (рис. 1). Ця знахідка дозволила зробити висновок про магматичний генезис анортоклаз-пертиту меланократових сіенітів Азовського штоку [18].

Виявлене включення — не поодинокі свідчення існування розплаву. Анортоклаз-мікропертит містить цілий ряд різноманітних мінеральних включень, зв'язок яких із законсервованими розплавами менш очевидний. Про деякі з них повідомлялося раніше [16, 18]. Всі включення розплавів належать до первинних, однак розрізняються за складом, що призвело до висновку про багатофазову незмішуваність у материнському розплаві [11].

Мета цієї роботи — систематизувати включення, виявлені в анортоклаз-мікропертиті, встановити механізм їх захоплення, послідовність консервації і за включеннями прослідкувати еволюцію середовища мінералоутворення від початку до кінця кристалізації головного породотвірного мінералу сіенітів.

Включення вивчали в плоских сколках анортоклазу, розміром 0,5–20 мм, занурених в імерсійну рідину. Висновки роботи базуються на даних кристалооптичного, рентгенофазового, термометричного і газохроматографічного досліджень.

Включення в анортоклаз-мікропертиті меланократових сіенітів. За морфологічними ознаками виділено чотири типи включень, умовно названі включення-лейсти, включення-футляри, включення-багатогранники і включення-диски.

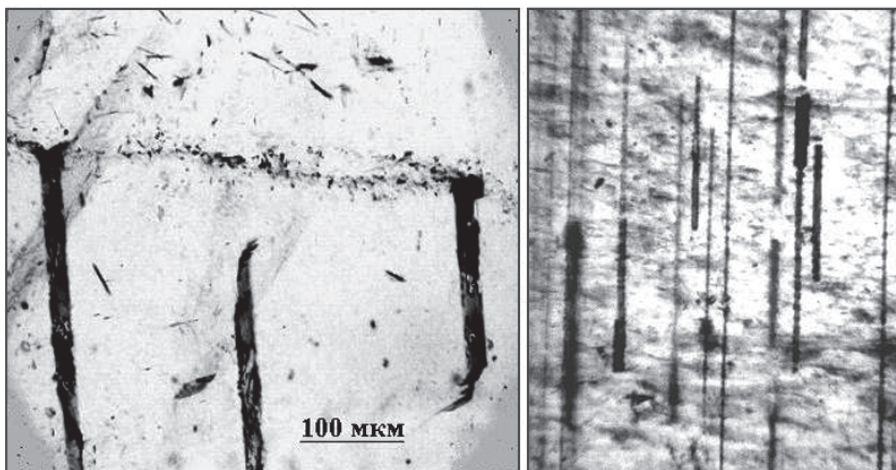


Рис. 2. Лейсти і голки залізного силікату в анортклазі меланосієнітів

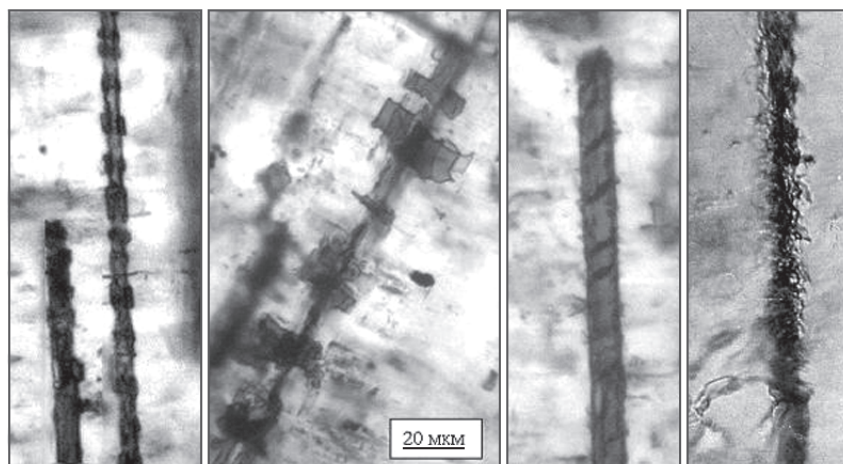
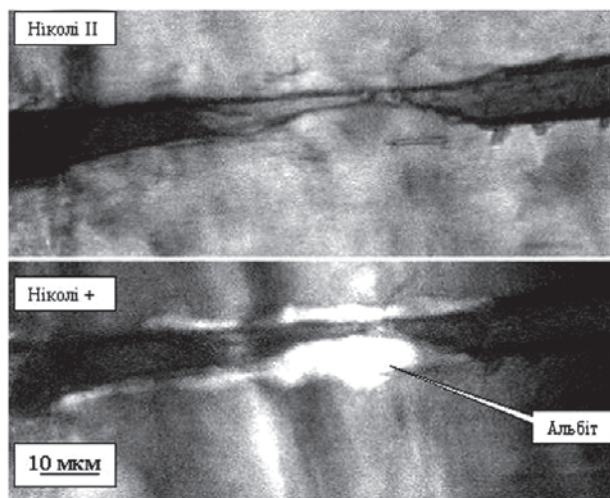


Рис. 3. Будова лейст зеленого мінералу

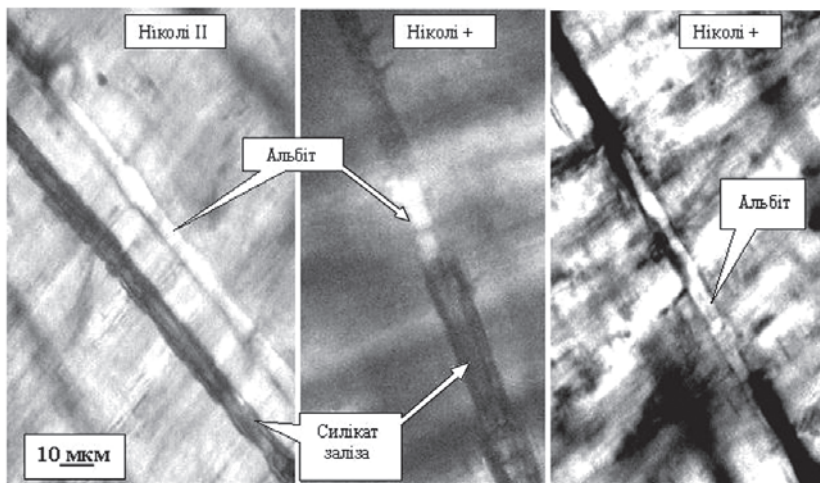
Включення-лейсти. Деякі кристали анортклазу просто нашпиговані лейстами зеленого мінералу. Їх буває настільки багато, що польовий шпат набуває зеленявого забарвлення. Лейсти видозмінюються до голок, довжина яких досягає 1–3 мм і до 22 мм, тоді як ширина не перевищує 0,01 мм, а товщина ще менше (рис. 2).

Паралельні і субпаралельні зелені лейсти лежать у площині (001) або (010) мінералу-господаря і видовжені здебільшого у напрямку [100]. Ті, що мають перпендикулярний або інший напрямок, не такі довгі і швидко виклинюються. Часто лейстоподібні включення оптично поведуть себе як монокристал. Вони виглядають як захоплені анортклазом голки зеленого піроксену або амфіболу, тобто протогенетичні тверді включення, якими їх спочатку й вважали. На кінцях лейсти звужуються. Це вже не монокристал, а зросток закономірно орієнтованих пластинок зеленого мінералу, що виглядають як сингенетичні тверді включення. Ще далі вони трансформуються у ланцюжок окремих пластинок, які ніби пунктиром позначають напрямок каналів і вже нагадують епігенетичні включення.

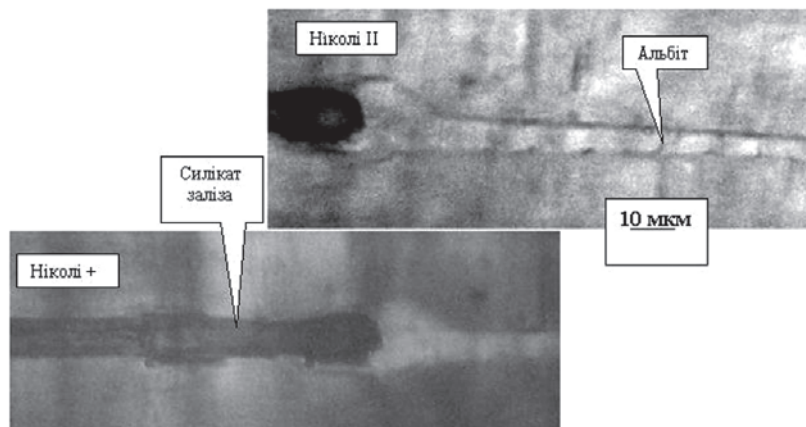
Оптичні характеристики зеленого мінералу дуже різноманітні: є лейсти ізо- й анізотропні, з позитивним і від'ємним видовженням, з плеохроїзмом в зелено-жовтих тонах і без нього, з прямим і косим погасанням, з досконалою спайністю і без спайності. Причому площина досконалої спайності розміщена під гострим кутом ($\sim 50^\circ$) до видовження лейст. Форма виділень зеленого мінералу явно підпорядкована формі порожнин у тілі мінералу-



а



б



в

Рис. 4. Ділянки з альбітом у включеннях-лейстах

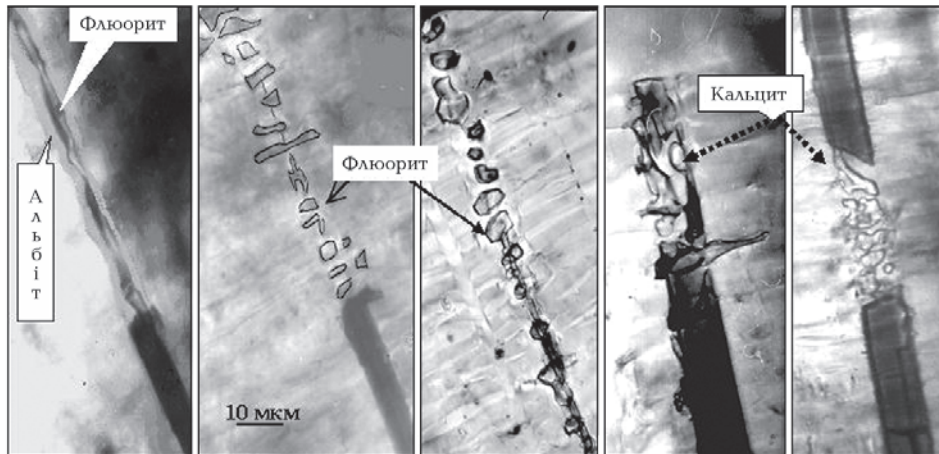


Рис. 5. Флюорит-альбітові і кальцит-альбітові ділянки у включеннях-лейстах

господаря. Серед зелених лейст багато рентгеноаморфних утворень, інші відповідають лужним амфіболам (катофориту, арфведсоніту, рибекіту), залістий слюді, деякі — стильпомелану, тобто високозалістим мінералам, вміст оксидів заліза в яких може сягати 30–35 %, а вміст Fe^{+2} переважає над Fe^{+3} . Лейсти залістих мінералів не такі вже гомогенні. Одні з них ніби обліплени ще дрібнішими зеленими фазами, в інших ці фази пошарово сегреговані у площинах спайності аж до утворення "канатної в'язі" (рис. 3).

Складовою частиною багатьох лейстоподібних включень є альбіт, альбіт з флюоритом, рідше альбіт з кальцитом. Альбіт утворює тонкі смужки вздовж виділень зеленого мінералу, в місцях звуження зелених лейст доповнює включення до початкової ширини (рис. 4, а). Частіше розміщення альбіту більш відокремлене. Він формує такі самі лейсти на продовженні лейст залістого мінералу (рис. 4, б, в). Одна половина включення — лейста зеленого мінералу, інша — лейста монокристалного альбіту. Контакт між зеленою меланократовою і альбітовою лейкократовою частинами включення опуклий, переважно в бік меланократової частини, рідше спостерігається протилежна картина (рис. 4, в). Деякі зелені лейсти виглядають ніби розірваними. Насправді це частини одного включення з альбітовою ділянкою посередині, яка помітна лише у схрещених ніколях. Розподілення альбіту між сусідніми включеннями, наскільки про це можна судити за фрагментами включень, край нерівномірне. Оцінити співвідношення фаз неможливо, бо довжина включень, як правило, перевищує розмір сколків анортотлазу, в яких вони спостерігалися.

Частіше ніж моноальбітові, у включеннях-лейстах трапляються ділянки флюорит-альбітового, рідше кальцит-альбітового складу, зазвичай розміщені на кінцях або посередині включення (рис. 5). Кількість флюориту чи кальциту на цих ділянках, так само як частка самих ділянок у включеннях-лейстах, нерівномірна. У деяких включеннях на ділянках з флюоритом викристалізувалися луски блідо-зеленого філосилікату (~ 5 %).

Очевидно, що ті лейсти, які є неоднорідними за фазовим складом, утворилися внаслідок розкристалізації реліктового розплаву, ізольованого всередині кристалів польового шпату, і належать до сингенетичних розплавних включень. Це не виключає, що частина зелених лейст, можливо, навіть велика їх частка, являє собою протогенетичні включення — захоплені анортотлазом кристали залістого силікату. Щось подібне відмічено у краплениках анортотлазу з кислих вулканітів Середземномор'я, де серед голчастих включень клінопіроксену були такі, що плавилися за температури, яка майже збігалася з температурою гомогенізації різних розплавних включень в анортотлазі [5].

Альбітові, флюорит- чи кальцит-альбітові ділянки розміщені у включеннях-лейстах відокремлено від залістої частини. Це може бути наслідком кристалізаційної диференціації, однак не виключена можливість попередньої гетерогенізації залишкового розплаву у включенні на два розплави: Fe- і Na-алюмосилікатний. Останній у більшості випадків був збагачений фтор-іоном, іноді карбонат-іоном, що очевидно сприяло гетеро-

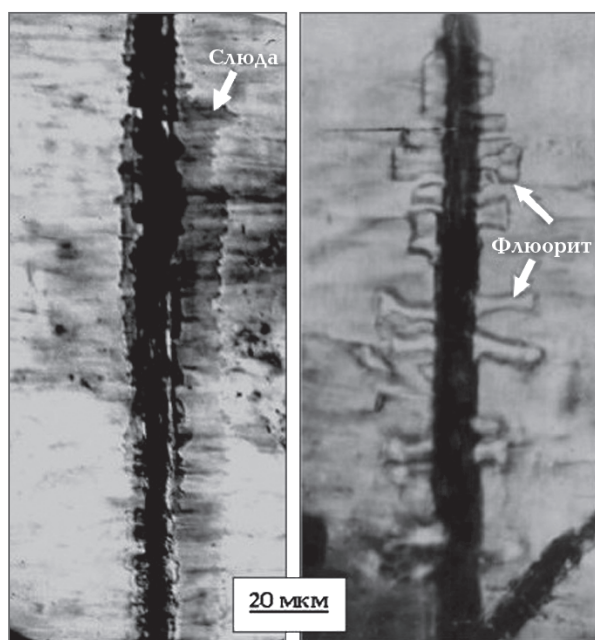


Рис. 6. Зовнішня межа лейст залізного силікату

генізації. На користь гетерогенізації свідчить меніскоподібна межа між ділянками залізо- і лужносилікатного складу. Розміщення лейкократової лужносилікатної ділянки у включеннях-лейстах часто нагадує розміщення газового пухирця у включеннях водного розчину.

Подібні до незмішуваності явища зафіксовані у межах флюорит- і кальцит-альбітових ділянок лейстоподібних включень. Альбіт формує матрицю-лейсту, по осевій лінії якої розміщені круглясті, хробако- і меандроподібні індивіди флюориту або такі ж "хробачки" і "меандри" кальциту (рис. 5). Пара мінералів повинна була кристалізуватися дуже близько в часі, внаслідок чого сформувалися не плоскогранні і не кулясті індивіди, а заокруглені кристали флюориту в альбіті. Рівномірно розміщені окремі кристали флюориту утворюють ланцюжки, які нагадують емульсію фторидного розплаву у силікатному. Вища концентрація фтору спричинила утворення хробако- і меандроподібних виділень флюориту в альбіті, які також вказують на плинні властивості суто фторидного розплаву перед кристалізацією. "Меандри" флюориту, що переплелися з альбітом, ми бачимо у центральній частині складного розплавного включення (рис. 1). Меандрові виділення флюориту й кальциту в альбіті більше нагадують евтектичні співвідношення мінералів.

Лейсти зеленого мінералу (\pm альбіт, \pm флюорит, \pm кальцит) формують внутрішню зону включень. Це лише залишкова частина того розплаву, що був захоплений мінералом. Загальний об'єм захопленого розплаву не завжди вдається виявити, оскільки частина розплаву викристалізувалася на стінках включення і сформувала зовнішню зону включення. Остання разом з мінералом-господарем перетворилася на мікропертит. Зовнішня межа включень виявляється за слабким викривленням у цьому місці спільних з мінералом-господарем пертитових ламелів, зміною світлозаломлення, розміщенням мінеральних домішок тощо. Ширина зовнішньої польовошпатової зони відносно внутрішньої Fe-силікатної від включення до включення змінюється від вдвічі вужчої до вдвічі ширшої. Контакт між зеленою серцевиною включення і зовнішньою польовошпатовою облямівкою нерівний — або бахромчастий, або з фестонами альбіту, або з флюоритовим оперенням, що також належать до продуктів кристалізації захопленого анортотоклазом розплаву (рис. 6). Флюоритове оперення довкола зелених лейст — наслідок більш ранньої диференціації захопленого розплаву — до осадження материнської речовини на стінках включення.

Відповідно до мінерального складу продуктів кристалізації можна зробити висновок, що включення-лейсти в анортотоклазі меланократових сієнітів захопили алюмосилікатний розплав з нерівномірним вмістом Na, Fe, Ca, F. Місцями, ймовірно у зв'язку із локаль-

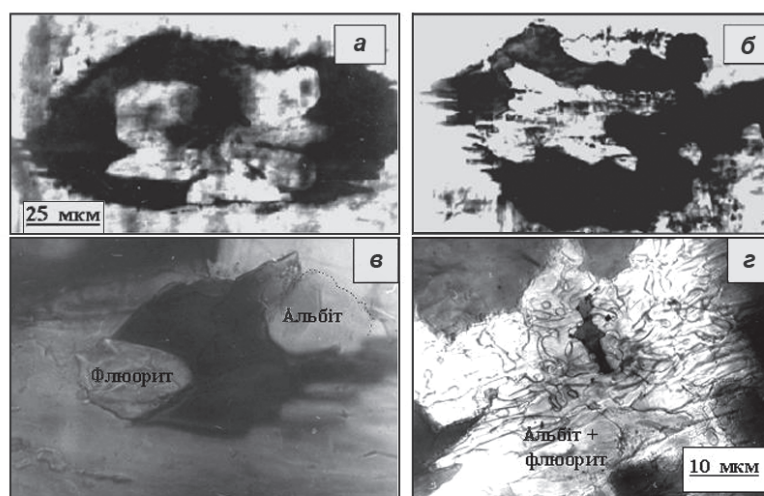


Рис. 7. Включення-футляри: а, б — кристали залізного філосилікату (чорний) з лейкократовою серцевиною; в — скелетоподібний кристал з двома різними серцевинами; з — серцевина футлярів з "меандрами" флюориту в альбіті

ним збільшенням парціального тиску CO_2 , розплав був збагачений на карбонат-іон.

Законсервованій у включеннях-лейстах розплав здебільшого закристалізувався до утворення пертитів. Пізніше утворені ламелі альбіту знівелювали зовнішню межу включень і від них залишилися лише лейсти силікату заліза. Якщо у включенні були ділянки з альбітом (\pm флюорит, \pm кальцит), то від них залишилися лише дивної форми виділення флюориту або кальциту. Можливо, у таких випадках це були ділянки з анортклязом, тобто залишковий розплав був К-На-аломосилікатним, що спричинило його кристалізацію до утворення пертитів. І лише у тому випадку, коли залишковий розплав був пересичений Na, він кристалізувався після розпаду гомогенного польового шпату і включення такого розплаву збереглися.

Включення-футляри — це ізометричні в плані пластинки зеленого мінералу з лейкократовою серединою (рис. 7, а, б). Товщина пластинок коливається від 1 до 10 мкм. Вони розміщені переважно у площині (001), рідше (100) або (110) мінералу-господаря, зрідка поряд з включеннями-лейстами. Трапляються включення проміжної форми — вкорочені лейсти з лейкократовою щілиною посередині. Пластинки зеленого мінералу оптично виявляють себе як монокристал. Оптично від'ємний, $2V$ близьке до 0° . Рентгенограми фіксують лінії залізистої слюди $1Md \pm$ вермикуліт (?), хлорит (?), хоча за показником заломлення ($n_m = 1,63\text{--}1,65$) і величиною двозаломлення (невисоке) пластинчастий мінерал не підходить під таке визначення. Буває рентгеноаморфним, іноді відповідає хлориту. Змінює інтенсивність зеленого забарвлення, що можна розглядати як ознаку нестабільного вмісту заліза у мінералі.

Залізистий шаруватий силікат оточує лейкократову серцевину. Її розміщення подібне до розміщення газового пухирця у включеннях водного розчину, хоча форма серцевини лише іноді буває заокругленою. У найпростішому варіанті вона складена анорткляз-пертитом, що свідчить про досить ранню її кристалізацію. Складніші серцевини містять флюорит, місцями магнетит, гетит, кальцит, луски серициту (?), сплутано-волокнисті агрегати гідрослюди (?). У деяких футлярах серцевина майже наполовину складена флюоритом (рис. 7, з). Іноді включення видозмінюються до таких, де чергуються тонкі прошарки залізистого силікату і прошарки флюорит-польовошпатового складу. Якщо температура кристалізації серцевини відповідала області солідусу двох польових шпатів, утворилися футляри, внутрішні стінки яких вистелені мікрочастинами калішпату та флюориту, а серцевина заповнена монокристалічним альбітом. Є футляри з кількома серцевинами або вони зміщені до країв включення так, що утворилися скелетоподібні кристали філосилікату (рис. 7, в). З іншого боку, в площинах (100) і (110) прямокутні і ромбовидні зелені

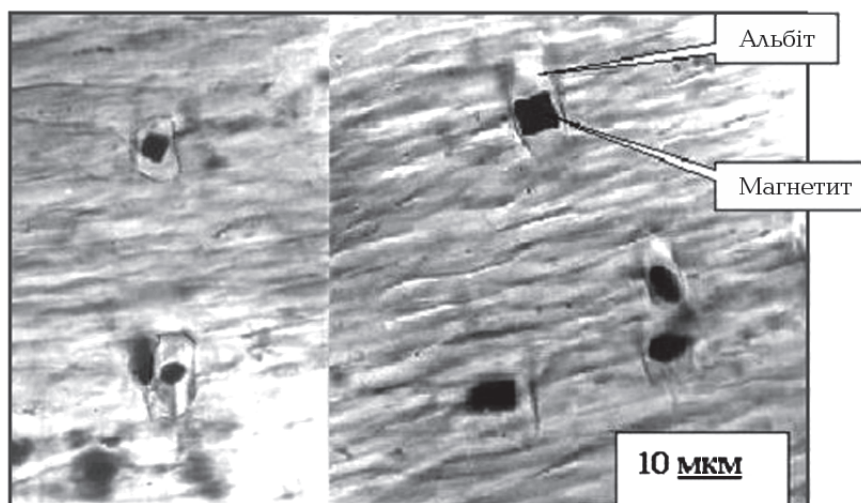


Рис. 8. Включення-багатогранники (альбіт + магнетит), що законсервували гомогенний залізо-силікатний розплав

пластинки слюди не мають серцевини. Трапляються також прямокутні пластинки бурозеленої слюди без лейкократової серцевини, але з грудкуватими агрегатами чорного мінералу всередині, вірогідно, оксиду заліза. Чорні агрегати, кількість яких змінюється від 10 до 50 %, як правило, зміщені до одного з країв слюдяної пластинки.

Фібровий зовнішній контакт футлярів, з численними апофізами у бік мінералу-господаря, свідчить, що довкола філосилікату була ще польовошпатовою облямівка, яка знівелювана з утворенням пертитів. Тобто у включеннях є три зони — зовнішня польовошпатовою, середня залізо-силікатна і внутрішня польовошпатовою (\pm флюорит та ін.). Оскільки межі зовнішньої зони зруйновані, то включення виглядають як кристали-футляри залізо-того філосилікату.

Багатокомпонентний склад футлярів дозволяє розглядати їх як результат кристалізації високозалізного розплаву, законсервованого у вигляді включень. Його склад у включеннях-футлярах принципово не відрізняється від такого у включеннях-лейстах, так само характеризується нерівномірним вмістом заліза, фтору, кальцію та інших домішок. Розплав, законсервований у включеннях-футлярах, очевидно, був багатший на воду, оскільки серед продуктів кристалізації домінують філосилікати.

Включення-багатогранники з магнетитом. У анортоклазі виявлено третій тип включень залізо-силікатного розплаву. Включення, що захопили такий розплав, порівняно малі і мають форму відносно ізометричних багатогранників — від'ємних кристалів анортоклазу, що перетинають пертитові ламелі (рис. 8). Розмиті контури від'ємних кристалів вказують на існування довкола них польовошпатовою зовнішньої зони. Лише дві мінеральні фази містяться всередині включень: альбіт і магнетит. Єдиний кубик магнетиту завжди розміщений у центрі включення. Співвідношення альбіту і магнетиту (2 : 1) досить витримане у всіх включеннях як наслідок однакового складу законсервованого флюїду, що характерно для включень, які утворились у гомогенному середовищі. Залишковий залізо-силікатний розплав відносно довго залишався рідким і закристалізувався вже після розпаду гомогенного польового шпату. Присутність магнетиту у включеннях є ознакою збільшення потенціалу кисню у середовищі і, відповідно, частки Fe^{3+} у розплаві, внаслідок чого замість Fe-силікату викристалізувався магнетит.

Як відомо, включення гомогенного захоплення належать до інформативних з точки зору термометрії: за температурою гомогенізації можна відновити температурні умови консервації. На жаль, включення в анортоклаз-пертит не витримують сильного нагрівання. Деякі зміни у включеннях, які можна трактувати як початок плавлення альбіту, зафіксовано за температури $\sim 550\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, що можна вважати нижньою межею кристалізації анор-

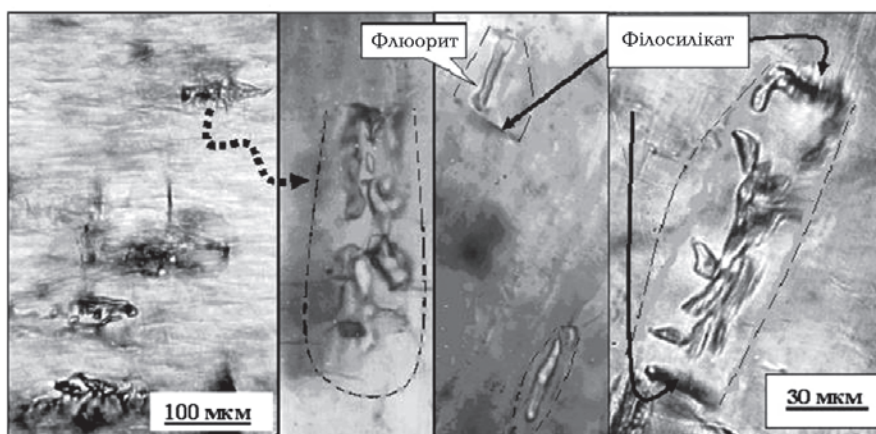


Рис. 9. Включення-диски (польовий шпат + флюорит + філоسیлікат), що законсервували фтор-силікатний розплав. Штрихова лінія позначає орієнтовні межі включення

токлазу. За подальшого нагрівання включення втрачають герметичність.

Включення магнетит-альбітового складу трапляються рідко, в окремих зонах анортоклазу. Ширше розповсюджені в анортоклазі меланократових сієнітів кубики магнетиту без альбіту, розсіяні довкола включень-лейст і включень-футлярів. Вони виглядають як протогенетичні включення магнетиту. Форма, розмір і розміщення розсіяних кристалів оксиду заліза повністю збігаються з такими для магнетиту з розплавних включень, що дозволяє припустити однаковий механізм їх утворення. Відмінність полягає у часі кристалізації законсервованого залізо-силікатного розплаву. Якщо він закристалізувався раніше, до розпаду гомогенного польового шпату, то утворений альбіт (можливо це був К-На шпат) злився з пертитами і від включень залишилися лише кубики магнетиту. Багаті на Na_2O розплави, що закристалізувалися після утворення пертитів, збереглися як розплавні включення.

Включення-диски з флюоритом найбільше поширені в анортоклазі меланосієнітів, однак не так помітні, як включення з мінералами заліза. Вони супроводжують всі три типи включень залізо-силікатного розплаву. Повсюдно в кристалах анортоклазу трапляються групи круглих і хробакоподібних зерен флюориту, що їх змінюють "меандрові" виділення в міру того, як кількість флюориту на певній ділянці зростає (рис. 9). Ці ділянки мінералу-господаря розміром від 2–3 до 100 мкм, де розміщені виділення флюориту дивної форми, мають форму лінз, дисків, ромбічних і прямокутних табличок. Іноді вдається встановити, що диски і таблички побудовані з альбіту, всередині яких містяться заокруглені індивіди флюориту. Межі альбітових табличок пунктирно оконтурені лусками зеленого філоسیлікату, розвернутими перпендикулярно до площини табличок. Все це разом формує включення таблитчастої форми як продукт кристалізації Са-На-фторидно-алюмосилікатного розплаву з невеликою домішкою заліза. Співвідношення флюориту, польового шпату і філоسیлікату досить стабільне для групи включень у полі зору мікроскопу, однак сильно коливається для кристала в цілому. Назагал, вміст фтор-кальцієвої компоненти змінюється у межах 25–50, а залізо-силікатної — 0–5 %. Змінюються також розмір і розташування включень.

Розміщення таблитчастих включень з флюоритом близьке до площини пертитів, однак з нею не співпадає. Альбітові таблички з флюоритом не товстіші за пертитові ламелі, проте поступаються їм довжиною. У більшості випадків пертитові ламелі пронизали включення наскрізь, захопили альбіт і зруйнували межі включень, так що виділення флюориту залишилися ніби самі по собі. Можливо, склад матриці у таких випадках відповідав анортоклазу. Альбітова матриця збереглася лише у тих включеннях, кристалізація розплаву в яких відбулася після розпаду польового шпату.

Окрім включень-дисків і включень-табличок флюорит-альбітового складу в анортоклазі трапляються включення монокристалного флюориту. Їхній розмір на один-два по-

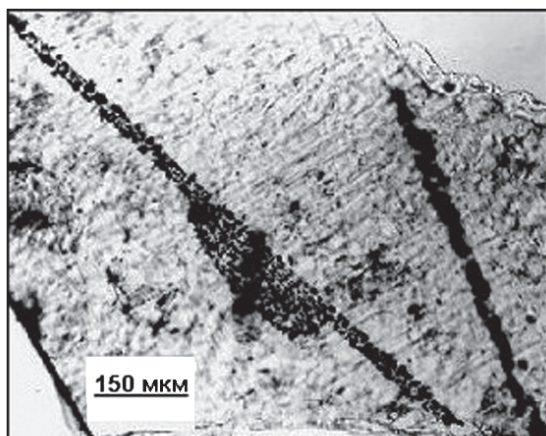


Рис. 10. Включення-лейсти в анортоклазі лейкосієнітів

рядки більший і сягає сотень мікрометрів, а форма наближається до кулі. З кулястими включеннями флюориту часто асоціюють кулясті включення альбіту, що майже не поступаються їм за розміром. Кульки альбіту або містяться всередині кульок монокристалного флюориту, або розміщені поряд і разом законсервовані в анортоклазі. Кулясті виділення флюориту в анортоклаз-пертиті з меланосієнітів дуже подібні до глобул фторидного розплаву у силікатному і, очевидно, відображають незмішуваність, що виникла у материнському розплаві між силікатним і фторидним розплавами. Подібні глобули алюмофторидної фази в силікатній матриці отримані експериментально [2]. Цікаво, що найбільші глобули алюмофторидної фази, так само як у нашому випадку, містили кулясті включення матриці.

Під час нагрівання альбіт всередині кульок флюориту з анортоклазу не плавиться, а повільно гетерогенізується за температури від 500 до 650 °С з виділенням мікронних пухирців газу. Даний флюорит руйнується раніше (спікається в порцелянову масу), ніж починають плавитися включення альбіту в ньому. Флюоритові кульки виявлені також в амфіболі з меланократових сієнітів [9]. Флюорит з амфіболової асоціації стійкіший до нагрівання. Включення галоїдного розплаву у ньому розплавляються за температури ~ 800 °С. Очевидно, це значення можна вважати верхньою межею кристалізації анортоклазу з меланосієнітів.

Включення в анортоклаз-мікропертиті лейкократових сієнітів. Анортоклаз-мікропертит лейкосієнітів не такий прозорий, як польовий шпат меланосієнітів, тому включення у ньому вивчені менш детально. Виявлені ті самі морфологічні групи включень: лейсти, футляри, багатогранники з магнетитом і диски з флюоритом.

Включення-лейсти змінюються до голок, з одного боку, і пластинчастих від'ємних кристалів, з іншого (рис. 10). Чітка геометрична форма включень вказує на рідкий або щонайменше пластичний стан законсервованого флюїду. У всіх випадках це лише внутрішня зона включення, продукт кристалізації залишкового розплаву. У лейстоподібній польовошпатовій матриці містяться інші дочірні мінерали — продукти кристалізації законсервованого розплаву.

Серед продуктів кристалізації залишкового розплаву і наступної їх трансформації найбільше мінералів заліза — від силікатів до оксидів і гідроксидів, тобто включення-лейсти в анортоклазі лейкосієнітів також законсервували високозалізисті силікатні розплави. На відміну від меланократових, де включення-лейсти найчастіше сформовані монокристалами силікатів заліза, подібні канали в анортоклазі лейкократових сієнітів заповнені полімінеральними агрегатами, склад яких непостійний. В одних включеннях домінує магнетит, що асоціює з лусками низькозалізистої слюди, в інших — гематит і гідроксиди заліза (гетит і лепідокрокіт), а лускувату слюду змінюють сплутано-волокнисті агрегати слюди чи гідрослюди, з плетеними в них мікроскопічними (2–3 мкм) кубиками (!) флюориту.

Найпоширеніші включення з магнетитом. Дещо деформовані кубічні кристали магнетиту згруповані в ланцюжки (рис. 11), що чергуються з ланцюжками інших мінералів по

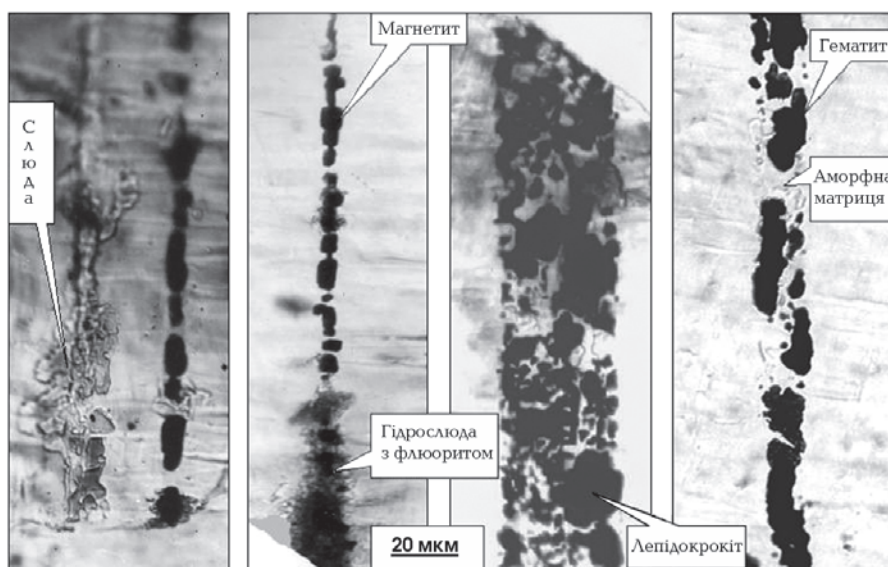


Рис. 11. Фрагменти включень-лейст в анортклазі лейкосієнітів з оксидами і гідроксидами заліза

довжині, іноді по ширині включення. Зміна мінерального складу відбувається так різко, ніби перед кристалізацією відбулося попереднє розшарування флюїду за хімічним складом. Особливо відокремлено виглядають ланцюжки з кристалів магнетиту. Ніби це закристалізувалася емульсія оксиду заліза в розплаві. Окремі ланки ланцюжка побудовані з флюориту, що утворює такі самі хробакоподібні індивіди, як в анортклазі меланосієнітів. Овальна форма властива зернам гематиту, гетиту, лепідокрокіту.

Оксиди і гідроксиди заліза, флюорит, слюда й гідрослюди агрегати містяться в лейкократовій матриці, межі якої збереглися не скрізь. У більшості випадків процес пертитотворення захопив польвошпатову матрицю, яка на той час вже утворилася, і від внутрішньої зони залишилися лише ланцюжки окремих кристалів магнетиту, флюориту, слюди. У включеннях з гідроксидами заліза матриця збереглася, вона неоднорідна і рентгеноаморфна, хоча й близька за показниками заломлення до альбіту.

У деяких включеннях разом з гідроксидами заліза присутній сидерит. Спостерігається закономірне розміщення виділень сидериту по довжині включення — їхній розмір і кількість у певному напрямку зростає. Добре утворені ізометричні кристали сидериту утворилися у включеннях раніше за матрицю і ніяк не можуть бути наслідком епігенетичних змін. Цей факт важливий тому, що сидерит дуже поширений у лейкократових сієнітах як вторинний мінерал. Присутність його у включеннях свідчить, що він належить до закономірних продуктів кристалізації залишкового флюїду, який витіснявся у тріщини і там кристалізувався.

Включення-футляри в анортклазі лейкосієнітів невиразні, побудовані з багатьох лусочок шаруватого силікату, трапляються рідко. Блідо-зелене забарвлення лусочок, очевидно, свідчить про меншу залізистість законсервованих розплавів.

Включення-багатогранники з магнетитом та альбітом не виявлені, зате широко розповсюджені кубики магнетиту без альбіту. Розмір деяких з них досягає 100 мкм. Разом з магнетитом в анортклазі рівномірно розсіяний гематит, переважно кулястої форми.

Включення-диски з флюоритом досить нечіткі. Ізольовані групи дрібних (1–10 мкм) кристалів флюориту, іноді заокруглених, іноді кубічних, очевидно, являють собою релікти таких включень. Слід зазначити, що хоча лейкосієніти, порівняно з меланосієнітами, містять більше флюориту, у включеннях в анортклазі цей мінерал або не поширений, або непомітний через дисперсність виділень. Флюорит досить рідко трапляється у включеннях-лейстах, ще рідше у включеннях-футлярах. В анортклазі лейкосієнітів мало включень-дисків, але трапляються поодинокі великі (сотні мікрометрів) включення кулястих кристалів флюориту, що подібні до глобул фторидного розплаву у силікатному, багато епігене-

тичного флюориту, який разом з сидеритом заліковує тріщини в анортклазі вздовж площин спайності.

Обговорення результатів. Виявлені в анортклаз-мікропертиті меланосієнітів чотири морфологічні типи включень розрізняються за розміром і складом. Деякі з них великі (сотні й тисячі мікрометрів), подібні одні до одних за хімічним та мінеральним складом. Це включення-лейсти і включення-футляри з дочірніми фазами амфіболу, залізистої слюди, альбіту, флюориту. Вони законсервували Fe^{2+} -силікатний розплав з нерівномірним вмістом лугів, кальцію, фтору і води. Інші — менші за розміром (десятки мікрометрів) й істотно різного складу. Це багатогранники з магнетитом і диски або таблички з флюоритом, що відповідно законсервували $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -лужносилікатний і Ca-F-лужносилікатний розплави. В анортклаз-мікропертиті лейкосієнітів містяться ті самі морфологічні типи включень, але чітко виражені межі мають лише включення лейстоподібної форми.

Жоден із морфологічних типів включень не пов'язаний із залікованими тріщинами. Пертитова будова анортклазу дозволяє відслідковувати всі тріщини, заліковані після утворення пертитів. Чотири типи включень зустрічаються в одних і тих самих зонах кристала-господаря, часто поруч, тобто їх слід віднести до сингенетичних первинних включень. На користь первинності свідчить також гігантський розмір багатьох з них. Всі включення характеризують мінералоутворювальне середовище, у якому утворилися кристали анортклаз-мікропертиту. Оскільки всі чотири морфологічні типи включень мають ознаки первинних, але відрізняються за складом, то їх слід було би класифікувати як сингенетичні включення, що захопили різні фази гетерогенізованого магматичного розплаву. Однак могли бути інші причини зміни складу розплаву. Одна з них полягає у механізмі захоплення включень.

Мінералофлюїдологія як вчення про включення в мінералах головним чином розглядає механізм захоплення кристалом макроскопічних часток міжгранулярного маточного флюїду, захоплення включень ззовні. Про утворення флюїдних включень зсередини внаслідок злиття оптично невидимих дефектів або внаслідок внутрішніх ізохімічних процесів існують лише фрагментарні відомості. Цій проблемі досі не приділяли належної уваги, хоча припускалося, що залишкове статичне напруження провокуватиме зміни буквально слід-у-слід після захоплення включень [19]. Кристалографи, навпаки, утворення мінеральних фаз і порожнин у тілі мінералу-господаря після його формування сприймають як закономірний процес, що відбувається внаслідок розпаду пересиченого твердого розчину власних міжвузлових атомів, домішкових атомів або вакансій, особливо під час кристалізації з розплаву [8, 21]. Одна з причин пересичення — більша щільність кристала порівняно з розплавом. Унаслідок розпаду вакансійного твердого розчину утворюються мікропори, заповнені домішковими атомами. Можливості сучасних електронних мікроскопів дозволяють розглядати мегакристали як неоднорідну систему, побудовану з не зовсім щільно упакованих нанокристалів, проміжки між якими заповнені іншою фазою [12]. Коміркова структура властива для металів, що вирощені з розплаву. Межі комірок стають місцями скупчення домішок, для яких не знайшлося місця у структурі металу [8]. Це можуть бути і плівки міжгранулярного флюїду, і продукти розпаду домішкових твердих розчинів. Унаслідок сегрегації мікропор формуються макропори, видимі озброєним і неозброєним оком, тобто включення. На відміну від первинних, сингенетичних кристалізації мінералу-господаря, такі включення запропоновано називати діагенетичними [10].

Включення-лейсти в анортклазі можна розглядати як варіант включень-каналів. Останні зазвичай утворюються в умовах сильного пересичення, коли грань, що швидко росте, відштовхує чужорідні домішки, що перебивають доступ материнського флюїду (рис. 2). Передбачається, що пересування грані відбувається за нормальним, а не пошаровим механізмом [25]. У нашому випадку такі включення найчастіше утворювались у сліду пересування пінакоїда $\{100\}$, рідше $\{010\}$, ще рідше — призми $\{110\}$. Величезні розміри включень-лейст, близький склад свідчать на користь їх утворення внаслідок захоплення міжгранулярного розплаву.

Включення-футляри переважно розміщені у площині досконалої спайності мінералу-господаря. Однак вони не пов'язані з епігенетичними змінами мінералу-господаря по

тріщинах спайності. Зазвичай у таких тріщинах виникає ціле сімейство однотипних включень, а ми бачимо поодинокі відносно великі включення у різних площинах. Деякі з них закристалізувалися дуже рано, до розпаду гомогенного польового шпату. Або це сингенетичні первинні включення, що утворилися як ростові дефекти через неповне замикання шарів тангенціального росту відповідних граней, або це діагенетичні (вторинні ранні) включення як результат стоку домішок, захоплених під час швидкої кристалізації, у місця мінімальних напружень у кристалі, якими є спайні площини. Провести межу між цими генетичними типами включень досить важко, оскільки ростові дефекти одночасно служать місцями для стоку домішок під час кристалізаційного ущільнення мінералу. Найвірогідніше, що між ними існує низка проміжних типів, що утворилися в умовах різного ступеня ізоляції флюїду всередині кристала-господаря.

Утворення включень з флюоритом також різне. Найбільші з них, розміром сотні мікрметрів, що мають суто фторидний або силікатно-фторидний склад, за формою — типові глобули. Це дозволяє вважати їх сингенетичними первинними включеннями, що захопили краплі ксеногенного фторидного розплаву, який не змішувався з аутигенним силікатним. Менші за розмірами включення (< 100 мкм), лінзо- і дископодібні, захопили Ca-Na-F-алюмосилікатний розплав з широкими варіаціями фториду кальцію. Захоплений розплав закристалізувався досить рано, до розпаду польового шпату. Очевидно, вміст цих включень можна ототожнити з краплями мікроліквіційного флюїду як перехідною ланкою до ліквіційної структури [7], що розглянуто нижче. Подібні включення дають уявлення про фізичну мікронеоднорідність материнського розплаву.

Ще дрібніші за розміром диски і таблички можуть представляти діагенетичні включення. Тобто серед включень складу альбіт + флюорит існує безперервний ряд від первинних, сингенетичних включень з силікатами заліза (включенням-лейстам, включенням-футлярам), до вторинних діагенетичних включень, утворення яких пов'язане з очищенням гомогенного польового шпату від неізоморфних домішок. Первинні характеризуються більшими розмірами, їхня форма менше підпорядкована кристалографічним елементам мінералу-господаря, часто куляста, діагенетичні — на порядок менші, їм властива таблитчаста і дископодібна форми. Вочевидь, що у мінералоутворювальному середовищі неодноразово в міру збільшення концентрації фтору відбувалося відокремлення крапель фторидно-силікатного розплаву.

Що до включень-багатогранників з магнетитом, то, з огляду на дрібний розмір включень, сумірний з порами, це діагенетичні включення, що утворилися внаслідок стоку окисненого заліза з мікродефектів у закриті пори всередині кристала на останніх етапах консолідації аноклазу. Ізометрична форма включень свідчить про ізотропне силове поле, а стабільний склад крапель збагаченого киснем розплаву — про гомогенне середовище в умовах закритої системи, якою стали для розплаву утворені мегакристали аноклазу.

Утворення діагенетичних включень пов'язане вже з етапом твердофазних змін в аноклазі. Однак переміщення домішкових компонентів відбувалося у вигляді розплаву, бо лише фаза з плинними властивостями могла набути форми від'ємних кристалів. Разом з некогерентними переміщувалися компоненти, материнські для мінералу-господаря, про що свідчить польовошпатово облямівка довкола включень, характерна майже для всіх морфологічних типів. Сегрегований у діагенетичних включеннях розплав закристалізувався рано, здебільшого до розпаду гомогенного польового шпату. І лише збагачені на Na розплави — пізніше, після утворення пертитів.

Якщо вважати всі включення одночасно захопленими частками мінералоутворювального середовища, то ми повинні зробити висновок про високу ступінь гетерогенізації середовища, розділення магматичного розплаву щонайменше на три силікатні фази, що не змішувалися — з Fe^{2+} , з Fe^{3+} і з F. І це лише в полі утворення меланократових сієнітів. Якщо ж припустити, що включення, які ми спостерігаємо в аноклазі, утворилися не лише шляхом захоплення часточок зовнішнього середовища, а також зсередини внаслідок стоку міжкристалітної рідини у закриті пори мінералу, то підстави припускати незмішуваність існують лише для розплаву з фтором.

Первинні вклучення в анортоклаз-мікропертиті інформують, що він кристалізувався у мінералоутворювальному середовищі, де не було ні вільної води, ні інших розчинів, однак воно мало плинні властивості, здатність текти, як це властиво рідинам. Такою рідиною міг бути магматичний розплав. Мінливий вміст таких рухомих компонентів, як луги, фтор, H_2O і CO_2 у вклученнях міжгранулярного розплаву можна розглядати як ознаку захоплення останнього в умовах відкритої для летких флюїдів системи. Висока температура на тлі помірного тиску [17, 18] спричинила зміщення рівноваги в розплаві у бік випаровування H_2O і CO_2 . Випаровування фтору за цієї температури зменшувала присутність Са [7]. Лише на окремих ділянках збільшення тиску CO_2 чи еквівалентне зниження температури змістили реакцію дисоціації в бік утворення кальциту. На противагу первинним вклученням, які захопили часточки гетерогенного зовнішнього середовища, діагенетичні вклучення, що сформувалися у замкнутому об'ємі кристала-господаря, законсервували гомогенний стічний розплав. У відкритій системі домінувало залізо двовалентне, у закритій зросла частка тривалентного.

Вміст вклучень в анортоклазі меланосієнітів, де утворилися амфібол, альбіт, флюорит, аніт, ще можна віднести до розплаву. Однак залишковий флюїд лейкосієнітів, серед продуктів кристалізації якого домінують оксиди та гідроксиди заліза і присутній карбонат заліза, під поняття розплаву не зовсім підходить. Ці мінерали більш подібні до продуктів розкристалізації гелів кремнезему, ніж силікатних розплавів. Гелі як гетерофазна система також характеризуються плинними властивостями, але складаються з дисперсної твердої і дисперсійної рідкої фаз.

Поняття гідрогель, силікагель стійко асоціюються з низькими значеннями температури. Щоб зруйнувати стереотипи, зазначимо, що [1]: 1) гелі силіцієвої кислоти отримують не лише з колоїдного кремнезему, а також внаслідок взаємодії силікату натрію та силікатних мінералів з кислотами або гідролізом сполук з силіцієм; 2) залежно від кислотності середовища утворюються гелі з тиксотропними або з пружнокрихкими властивостями; 3) гелі витримують нагрівання в автоклавах без суттєвої зміни структури. Нагрівання до 200–300 °С під тиском водяної пари в 5 МПа не змінює об'єму пор, але зменшує їх питому поверхню шляхом згладжування нерівностей, заокруглення частинок кремнезему з одночасним збільшенням розміру частинок. Як вважає В. Н. Румянцев [20], за температури понад 300 °С гелеутворення відбувається ще активніше, але вже за іншим механізмом.

Прозора рентгеноаморфна речовина зі скляним блиском, подібна до ксерогелю (висушеного силікагелю), часто заповнює тріщини в сієнітах. В одному випадку міліметрові грудочки склуватої речовини виявлені в інтерстиціях лейкосієніту. Від силікатного скла аморфну речовину відрізняє великий вміст H_2O (6,7 %) і CO_2 (3 %) (таблиця). Більше половини вмісту H_2O складає фізично адсорбована вода, що видаляється до 250 °С. Якщо врахувати, що Е. Рьоддер, спираючись на спеціальні роботи А. Т. Андерсона, повідомляє про вклучення скла з 5–12 % H_2O [19, розд. 16], а В. І. Коваленко та ін. [5] за допомогою іонного зонду визначили у розплавних вклученнях до $4,3 \pm 0,2$ % води у фенокристалах вивержених порід, то аморфна речовина з лейкосієнітів за вмістом летких компонентів від

Склад продуктів піролізу аморфної речовини з інтерстицій в лейкосієнітах, за даними газохроматографічного аналізу, мкг/г

Компонент	Температурні межі піролізу, °С						Вміст у пробі, мас. %
	50–250	250–450	450–650	650–850	850–1050	50...1050	
H_2	2,05	36,89	10,24	8,20	0,04	57,43	0,0057
N_2	0,54	14,08	8,67	21,15	24,40	68,84	0,0069
CO	262,84	597,93	34,66	16,41	82,59	994,46	0,0994
CH_4	0,00	3,61	1,19	0,00	0,00	4,81	0,0004
CO_2	1895,30	26766,29	3829,28	734,91	707,84	33933,62	3,3934
H_2O	47093,52	17057,322	1776,70	1088,71	38,62	67054,88	6,7055
Сума	49254,25	44476,13	5660,75	1869,39	853,50	102114,04	10,2114

П р и м і т к а. Фракція 0,5–1,0 мм, наважка 90 мг; газ-носій — гелій; сорбент — полісорб-1; температура колонок — від –196 до +150 °С.

них не відрізняється. Але й природні ксерогелі — опал, алофан, гізингерит містять таку саму кількість води. У сієнітах Азовського штоку, особливо в тріщинах, відомі склуваті утворення, що містять до 18 % води. Змінний також вміст CO_2 . Якщо він становить понад перші відсотки, речовина втрачає склуватий вигляд і набуває мучнистого.

У дещо більших інтерстиціях лейкосієнітів замість аморфної речовини трапляється пухкий мінеральний агрегат з великими порами. Мікроскопічні луски (100 мкм) зеленої слюди, ланцюжки (!) з кубиків магнетиту, голки гетиту, пластинки лепідокрокіту, сидерит (кристали з алмазним блиском і жирні агрегати) приліплені до водяно-прозорих плівок ($n = 1,53-1,54$). Плівки рентгеноаморфні, зрідка в них фіксуються лінії кварцу і гідрослюди. Фактично у пухкому агрегаті містяться всі ті мінерали, що виявлені у включеннях-лейстах в анортоклазі лейкосієнітів. Подібна також морфологія мінеральних виділень, лише співвідношення між ними дещо інше. Зокрема, в пухких агрегатах більше сидериту і видно великі порожні пори. Грубопориста структура агрегатів контрастує з високою щільністю лейкосієнітів. Хіба що пори були заповнені водою.

Великий ступінь ймовірності того, що пухкі агрегати — продукт кристалізації залишкового флюїду з виділенням адсорбованої води в окрему фазу, як це властиво для термічного старіння гелів [1]. Менші об'єми залишкового флюїду, температура яких опускалася нижче $250\text{ }^\circ\text{C}$, оскляли в інтерстиціях. Подібні ділянки метастазису Е. Рьоддер пропонував розглядати як інтерстиціальні розплавні включення [19]. Це дає нам підстави вважати, що залишковий флюїд у включеннях анортоклазу з лейкосієнітів наближався до збагаченого водою силікатного розплаву (розплаву-розчину) або до складного гідрогелю силіцієвої кислоти. Від інтерстиціального флюїду його відрізняла менша частка H_2O і CO_2 , інакше у включеннях-лейстах разом з оксидами і гідроксидами ми б спостерігали пухирці водного розчину або порожнини на їхньому місці, а також більше сидериту.

Мінералоутворювальне середовище лейкократових сієнітів дещо відрізнялося від такоого для меланократових. Хоча у хімічному плані склад реліктового розплаву у включеннях мало змінився, в зв'язку з іншими умовами викристалізувалися інші дочірні фази. Замість високотемпературних силікатів (амфібол, слюда), де $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} > 1$, утворилися слабозалізна слюда, оксиди і гідроксиди заліза, де $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} < 1$. Мінералоутворювальне середовище лейкократових сієнітів відрізнялося вищим потенціалом кисню, що призвело до накопичення Fe^{3+} у залишковому розплаві і кристалізації у включеннях магнетиту, гематиту, гетиту та лепідокрокіту. Такий тренд цілком узгоджується зі зміною мінеральних фаз у водонасиченій залізо-силікатній системі в міру зниження температури і зростання парціального тиску кисню [27].

Разом з оксидами заліза, а ще більше пізніше, в інтерстиціях і тріщинах кристалізувався карбонат заліза. Необхідною умовою для утворення останнього було зростання флюїдного тиску на останніх етапах кристалізації сієнітів або ізохоричне зниження температури. Ця ж умова необхідна для збагачення розплаву водою. Відомо, що приріст вмісту води на $100\text{ }^\circ\text{C}$ зниження температури в системах з F значно більший, ніж у звичайних [6]. Очевидно, саме збільшення концентрації CO_2 і H_2O на тлі зниження температури в умовах закритої системи послужило причиною зростання потенціалу кисню у мінералоутворювальному середовищі лейкосієнітів.

Температура кристалізації залишкового розплаву-розчину у тих включеннях, де як дочірні мінерали утворилися гетит і лепідокрокіт, не перевищувала $350-400\text{ }^\circ\text{C}$ — межу стійкості гідроксидів заліза. У включеннях із дочірнім магнетитом залишковий розплав кристалізувався за вищої температури, можливо, $600\text{ }^\circ\text{C}$ і більше, на рівні включень в анортоклазі меланосієнітів. Температура кристалізації розплаву-розчину, захопленого включеннями в анортоклазі лейкосієнітів, змінювалася від 600 до $350-400\text{ }^\circ\text{C}$, але температура солідусу для анортоклазу була вищою, оскільки захоплення включень і кристалізація захопленого ними розплаву розірвані в часі. Розплав-розчин, витіснений у інтерстиції, кристалізувався за температури від 400 до $250\text{ }^\circ\text{C}$. Локально температура знижувалася і далі. Мало місце деяке загартування залишкового розплаву, швидке його охолодження, через що у включеннях (і в інтерстиціях) фаза води не відокремилася, а увійшла до складу дочірніх мінералів і аморфних фаз. Це узгоджується з результатами дослідження вклю-

чень водних розчинів у інтерстиційному флюориті з лейкосієнітів, температура гомогенізації яких змінюється у широкому інтервалі — від > 450 до 60 °C [9].

Властивості розплаву, законсервованого у включеннях в анортоклазі меланосієнітів, також не такі, як це очікувалося для магматичного розплаву. Непостійний склад однотипних включень, навіть у полі зору мікроскопа, вказує на дуже слабке перемішування розплаву, на в'язке середовище під час кристалізації польового шпату, тоді як фтор мав би сильно знижувати в'язкість розплаву, а Na_2O — ще сильніше [7]. Відсутні ознаки стиснення розплаву, що повинно було проявитися за високих перепадів температури. Сумнів викликає гетерогенізація розплаву, хоча ліквідація розплавів з фтором неодноразово підтверджена експериментально [2, 6, 7]. Відмічені широкі області розшарування розплавів на силікатну і фторидну рідину, але розчинність кремнезему у фторидному розплаві, як правило, не перевищує 1–3 %.

В Азовському штоці склад відокремленої рідкої фази, що не змішувалася з лужно-силікатною, був мінливим. Він змінювався від Ca-фторидного до F-Ca-Na-алюмосилікатного розплаву, іноді з домішкою Fe. Другу рідку фазу, Ca-Al-Si-фторидного складу, розпошену у вигляді кульок в гранітному розплаві, експериментально отримано в системах онгоніт — H_2O і граніт — H_2O , коли до них додавали HF [6]. У цих системах серед продуктів загартування флюїдної фази виявлені сферичні скупчення гелеподібного аморфного SiO_2 з Al (12 %), F (8–9 %) і домішкою Na. Вони утворювалися за температури понад 700 °C, як тільки у розплаві виникала друга рідка фаза. Серед фаз загартування фторидного розплаву неодноразово траплялося скло (чи гель) фторидно-оксидного складу зі значним вмістом SiO_2 , межі стійкості якої та зв'язок з фторидним розплавом поки не досліджені [3]. Повідомлялося [4], що з підвищенням температури від 800 до 1000 °C, а також збільшенням частки води у розплаві кількість Al_2O_3 і SiO_2 у глобулах фторидного розплаву суттєво збільшується, але в наступному повідомленні [2] ці глобули віднесли до фаз загартовування, що не належать до рівноважних. На відміну від макронеоднорідностей, які є наслідком ліквідації, мікронеоднорідності, що виникають у розплаві як перехідні флуктуаційні структури і часто є джерелом помилок в експерименті, не можуть необмежено рости і їм властивий довільний хімічний склад [7]. Саме такими мікроліквідаційними процесами, найвірогідніше, зумовлений мінливий склад відокремленої фторидної фази в середовищі утворення азовських сієнітів.

Розчинність фторидів у силікатних розплавах більша, вона зростає зі зниженням кислотності розплаву і досягає десятків відсотків [7]. Відомо, що заміна Na_2O на Al_2O_3 , а останнього на CaO, збільшує область розшарування. Тобто присутність Ca в сієнітовому розплаві, очевидно, сприятиме розширенню області співіснування двох розплавів.

Ознаки незмішуваності, чіткі і не зовсім чіткі, фіксуються у включеннях майже всіх морфологічних типів, в обох відмінах анортоклазу з Азовського штоку. Здебільшого у таких включеннях присутній флюорит. Постійно у включенні спостерігається відокремлене розміщення лужного польового шпату — анортоклазу, альбіту (\pm флюорит, \pm кальцит) відносно залізистих мінералів: амфіболу, слюди, магнетиту. В одних випадках це супроводжується утворенням меніскової межі між лейкократовою і меланократовою ділянками включення (рис. 4, з, 7, в), хоча дивно, що вона збереглася після кристалізації розплаву. Зазвичай така межа у включеннях утворюється між двома осклілими розплавами. В іншому випадку у включенні проявляється мінералогічна розшарованість — чергування шарів слюдяного й польовошпатового складу, як це має місце у включеннях-футлярах, або послідовна зміна ланцюжків з кристалів магнетиту, флюориту, пакетів флюорит-слюдяного складу, як це спостерігається у включеннях-лейстах (рис. 11). Ніби перед кристалізацією відбулося попереднє розшарування флюїду за хімічним складом.

Очевидно, причина гетерогенізації не лише у концентрації фтору. Оскільки відокремлені фази лужного розплаву розміщені у включенні подібно до газового пухирця, ймовірно, відбувалася диференціація розплаву за густиною і летючістю компонентів розплаву, аж до фазової неоднорідності. Силікат-іони (багаточленні кільця і ланцюжки з кремнекисневих тетраєдрів) з легкими катіонами-модифікаторами (Na, K, Ca) відділялися від важких силікат-іонів з Fe. Фтор, вуглець і гідроксиди сприяли розшаруванню як флотаційні компо-

ненти. Зберігаючи фазову гомогенність, більш легкий лужно-алюмосилікатний лейкократовий розплав спливав над меланократовим залізо-алюмосилікатним, аж поки концентрація одного з них не досягала значення, необхідного для виділення в окрему фазу. Гетерогенізацію розплаву могла провокувати кристалізація фемічної фази, створюючи необхідне пересичення у лейкократовій частині. Зрештою, ліквіація, як така, могла і не відбутися. Але після осадження мінералів заліза, що кристалізувалися раніше, залишковий лужно-алюмосилікатний розплав сконцентрувався над ними, а не в інтерстиціях раніше викристалізованих мінералів, як це зазвичай буває. Подібне приховане розшарування прослідковане також за включеннями у флюориті в межах відокремленого фторидного розплаву [9]. Головною передумовою можливості такого процесу є підхід до розплавів як до мікронеоднорідної системи [7]. Слід зазначити, що проблема флюїдизованих розплавів і фрагментованих магм все частіше обговорюється у геологічній літературі [15].

Зауваження викликає співвідношення між флюоритом і альбітом у включеннях фторлужно-алюмосилікатного розплаву. Згладжена форма індивідів флюориту свідчить на користь рідкого стану фториду кальцію у рівновазі з рідким силікатом натрію. В одних випадках це нагадує емульсію фторидного розплаву, в інших — евтектичну кристалізацію фториду кальцію й силікату натрію. Дійсно, структури з тонко розгалуженими індивідами характерні для евтектики в системі метал — метал як наслідок метастабільного сумісного зародження і росту кристалів, якщо система досить переохолоджена [26]. Заокруглена форма індивідів не є рідкістю в таких випадках. Тонкодіференційована структура може утворитися також під час швидкого охолодження сплавів неевтектоїдного складу (псевдоевтектоїд) вже внаслідок твердофазового розпаду.

Хоча фториди лужних металів різко знижують температуру плавлення силікатних фаз, температура F-лужно-силікатної евтектики в сухій атмосфері відносно висока [7]. Присутність води підсилює негативну дію фтору і, навпаки, фтор підсилює вплив води. Під тиском $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ МПа 4 % фтору знижують температуру гранітної евтектики від 730 до 630 °C [28], що зіставляється з температурними межами, отриманими для кристалізації анортотлазу з меланосієнітів. Вода знижує початок плавлення кальциту від 1200 до 645–680 °C [23] в безнатровій системі. Так що евтектична чи евтектоїдна версія утворення флюорит-альбітової чи кальцит-альбітової асоціації ніби має право на існування.

Подібне до евтектичного взаємовідношення флюориту й польового шпату спостерігається у скупченнях міжгранулярного флюориту серед лейкосієнітів. Однак склад газопо-рідких включень у цьому флюориті, що законсервували пересичений хлоридами водний розчин [9], не зіставляється зі складом залізо-оксидно-силікатного розплаву-розчину у включеннях в анортотлазі. Зазначимо, що розбіжності складу включень в анортотлазі та флюориті, що з ним асоціює, прослідкований у всіх випадках. Одночасно за включеннями і в анортотлазі, і у флюориті вимальовується чіткий тренд збагачення залишкового розплаву водою від більш ранніх до більш пізніх генерацій включень. На цьому тлі логічнішою виглядає версія гетерогенізації початкового розплаву на суто силікатну й суто сольову складові частини, що спричинило різний склад залишкових флюїдів у мінералі-силікаті і мінералі-фториді. З позиції евтектичної версії незрозуміла тугоплавкість дочірнього альбіту у флюориті, розплав у включеннях не з'являється навіть за 700 °C.

Утворення ланцюжкових структур з флюориту простіше пояснити прихованим розшаруванням фізично гомогенного розплаву як продовження розшарування салічного розплаву, що залишився після кристалізації залізного мінералу. Важча частина, збагачена Са-фторидом, концентрувалася на дні включення, тоді як у верхній частині розплаву домінував Na. З початком кристалізації альбіту концентрація фториду кальцію в розплаві різко зросла, утворилися краплі метастабільної рідкої Са-фторидної фази, з якої відразу викристалізувався флюорит у вигляді ланцюжка заокруглених кристалів. Так що обидва мінерали повинні були кристалізуватися одночасно. Аналогічний процес відбувався у включеннях з магнетитом, де різниця між значеннями густини у верхній і нижній частині стовпчика розплаву була ще більшою.

Подальші дослідження покажуть правомірність тієї чи іншої версії. Ймовірно, під час

формування Азовського штоку були проявлені різні процеси диференціації мінеральної речовини. У світлі відомих на сьогодні фактів, найімовірніше, що провідна роль належала прихованому розшаруванню магматичного розплаву за густиною, підсиленому кристалізаційною диференціацією і доповненому ліквідаційними процесами. Деякі експерименти у цій області показали [14], що взаємодія кислих силікатних розплавів з сольовими призводить до багатоступінчастого розшарування силікатного розплаву з лужною або кислотною тенденціями, залежно від складу сольової добавки, і завершується рідинною незмішуваністю. Аналогічне багатоступінчасте розшарування сольового розплаву призводить до збільшення концентрації корисного металу в десятки разів. Ритмічне розшарування фторидного розплаву як наслідок автономного розшарування кожного шару було спровоковане ступінчастим охолодженням з витримкою на кожній температурній ступені [13].

Отримані дані щодо поширення і вмісту включень мінералоутворювального середовища в анортоклазі не мають аналогів. Це не дивно, оскільки нами чи не вперше виявлені й описані включення повністю закристалізованого розплаву у силікатному мінералі. Звичай невід'ємним атрибутом розплавних включень є мінеральне скло. Ще більше суперечливих фактів отримано за включеннями у флюориті сієнітів [9]. Попри різний склад законсервованих розплавів у включеннях анортоклазу й флюориту, у кожному з них за включеннями вибудовується закономірний ряд еволюційної зміни залишкового флюїду, пов'язаний зі збільшенням концентрації води в міру зменшення значення температури. Так що не бачимо потреби залучати для пояснення незрозумілих фактів випадкові явища.

Отримані дані не втискуються однозначно в прокрустове ложе експерименту. Відомі нам експериментальні роботи для систем з F охопили лише окремі фрагменти магмоутворення. Ці ж самі роботи показують, що навіть незначна зміна концентрації, температури чи тиску призводять до іншого ходу кристалізації мінералів. Гіперсольвусні сієніти Азовського штоку — сублужні породи, що багаті на луги, але містять надлишок кремнезему [17, 18]. Вони сформувалися у відновних умовах і в присутності такого активного кислотного мінералізатора, як фтор. Саме у цьому ми вбачаємо одну з причин відхилення поведінки розплаву від експериментальної. До того ж не всі поділяють думку про магматичний генезис Азовського штоку [24].

Висновки. В анортоклаз-мікропертиті сієнітів виявлено чотири морфологічних типи первинних включень закристалізованих розплавів, що відрізняються розміщенням у кристалі, розмірами і складом. Найбільші з них, розмір яких сягає перших міліметрів, були захоплені мінералом-господарем з довколишнього середовища на фронті граней, що пересувалися як частки материнського розплаву. Дрібніші включення утворилися всередині кристалів анортоклазу внаслідок стоку домішок в закриті пори — нанодисперсних часток материнського розплаву, захоплених під час швидкої кристалізації.

Анортоклаз кристалізувався з флюїду, властивості якого змінювалися від магматичного силікатного розплаву до розплаву-розчину, що, в свою чергу, наближався до гетерофазної гелеподібної субстанції, збагаченої гідроксильною і адсорбованою водою. Мінералоутворювальне середовище було хімічно і фізично неоднорідним. Концентрація лугів, кальцію, фтору, карбонат-йону в залишковому залізо-силікатному розплаві безперервно змінювалася, що можливе за умов відносно відкритого середовища. У ньому періодично співіснували два незмішувані розплави: один Fe-алюмосилікатний, а склад іншого, збагаченого на Ca і Na, змінювався від фторидного і алюмосилікатно-фторидного до фторидно-алюмосилікатного внаслідок ліквідаційного і передліквідаційного процесів.

Фізичній гетерогенізації передувало приховане розшарування колони магматичного розплаву за складом компонентів, підсилене кристалізаційною диференціацією.

Температура кристалізації анортоклазу меланосієнітів була 550–800 °C, анортоклаз лейкосієнітів утворився за більш низькотемпературних умов (600–400 °C). Залишковий розплав лейкосієнітів поза кристалами анортоклазу закристалізувався за температури < 400 °C.

Відносно висока температура не сприяла утриманню H₂O і CO₂ у мінералоутворювальному середовищі. Можливо саме це призвело до дефіциту кисню і домінування Fe²⁺

над Fe^{3+} . Зі зниженням температури концентрація летких компонентів у розплаві збільшилася, зросла частка Fe^{3+} , що проявилось у послідовній зміні залізистих мінералів у включеннях: амфібол \rightarrow залізиста слюда \rightarrow гетит (лепідокрокіт). Зростання концентрації CO_2 на тлі зниження температури сприяло осадженню карбонату заліза, яке досягло апогею у постмагматичну стадію.

Автори вдячні професору І. Т. Бакуменку, рецензенту роботи, за слушні зауваження.

1. Айлер Р. Химия кремнезема: В 2 ч. — М.: Мир, 1982. — Ч. 1. — 416 с.; Ч. 2. — 712 с.
2. Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И. Фазовые отношения в ликвидусной части гранитной системы с фтором // Геохимия. — 1993. — № 6. — С. 821–841.
3. Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И., Девятова В. Н. Дифференциация фторсодержащих гранитных и щелочных магм и поведение в них рудных элементов по экспериментальным данным // Материалы междунар. петрогр. совещ. "Петрография XXI века". Т. 4. Метаморфизм, космические, экспериментальные и общие проблемы петрологии. — Апатиты, 2005. — С. 83–85.
4. Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И., Митрейкина О. Б. Ликвидусная алюмосиликатно-щелочноалюмофторидная несмесимость (экспериментальные данные) // Докл. АН СССР. — 1989. — **306**, № 6. — С. 1446–1450.
5. Коваленко В. И., Наумов В. Б., Соловова И. П. и др. Летучие компоненты, составы и условия кристаллизации магм базальт-пантеллеритовой ассоциации о-ва Пантеллерия (по расплавленным и флюидным включениям) // Петрология. — 1994. — **2**, № 1. — С. 24–42.
6. Коваленко Н. И. Экспериментальное исследование физико-химических условий образования редкометалльных литий-фтористых гранитов. — М.: Наука, 1979. — 152 с.
7. Когарко Л. Н., Кригман Л. Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. — М.: Наука, 1981. — 126 с.
8. Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972. — 203 с.
9. Кульчицька Г. О. Флюїдні включення у флюориті з сієнітів Азовського штоку (Східне Приазов'я) // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2007. — **4**. — С. 47–64.
10. Кульчицька Г., Возняк Д., Черниш Д. Включення в мінералах як об'єкти кристалографії // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. — 2007. — № 57, вип. 1. — С. 17–25.
11. Кульчицька А. А., Мельников В. С. Включения магматических (?) расплавов в минералах Азовского редкометалльного месторождения (Украинский щит) // Тр. XI Междунар. конф. по термобарогеохимии, Александров, 8–12 сент 2003. — Александров: ВНИИСИМС, 2005. — С. 141–156.
12. Лавыгина Н. Е., Курявый В. Г. Внутреннее строение мегакристов по данным атомно-силовой микроскопии // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Междунар. минерал. сем. (Сыктывкар, Республика Коми, 17–20 мая 2006 г.). — Сыктывкар: Геопринт, 2006. — С. 244–245.
13. Маракушев А. А., Иванов И. П., Римкевич В. С. Экспериментальное воспроизведение ритмичной магматической расслоенности // Докл. АН СССР. — 1981. — **258**, № 1. — С. 183–186.
14. Маракушев А. А., Шаповалов Ю. Б. Экспериментальное исследование рудной концентрации во фторидных гранитных системах // Петрология. — 1994. — **2**, № 1. — С. 4–23.
15. Махлаев Л. В., Голубева И. И. Магматогенные флюидизированные (псевдооживленные) системы и их роль в породообразовании и сопутствующей минералогении // Проблемы геологии и минералогии. — Сыктывкар: Геопринт, 2006. — С. 143–159.
16. Мельников В. С., Возняк Д. К., Гречановская Е. Е. и др. Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности // Минерал. журн. — 2000. — **22**, № 1. — С. 42–61.
17. Мельников В. С., Возняк Д. К., Кульчицька А. А. и др. Сиєніт-пегматити Приазов'я з цирконій-редкоземельної мінералізацією // Там же. — 1996. — **18**, № 3. — С. 3–11.
18. Мельников В. С., Кульчицька Г. О., Кривдік С. Г., Стрекозов С. М. Склад породоутворювальних мінералів гіперсольвусних сієнітів — індикатор ступеня кристалізаційної диференціації. // Там же. — 2001. — **23**, № 4. — С. 19–33.
19. Рёддер Э. Флюидные включения в минералах: В 2 т. — М.: Мир, 1987. — Т. 1. — 558 с.; Т. 2. — 632 с.
20. Румянцев В. Н. Строение кристаллообразующей среды и гидротермальный рост кварца в водных растворах NaOH // Тр. IV Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение", Александров, 18–22 окт 1999 г. — Александров: ВНИИСИМС, 1999. — Т. 1. — С. 16–38.
21. Современная кристаллография: В 4 т. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов, Е. Н. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров и др. — М.: Наука, 1980. — 407 с.
22. Стрекозов С. Н., Васильченко В. В., Гурский Д. С. и др. Геологическое строение и характер оруденения Азовского месторождения // Мінер. ресурси України. — 1998. — № 3. — С. 6–9.
23. Уайли П. Дж., Таттл О. Ф. Система $\text{CaO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и происхождение карбонатитов. Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — С. 66–125.
24. Шеремет Е. М., Волкова Т. Н., Стрекозов С. Н. и др. Петролого-геохимическая модель Азовского редкоземельного месторождения (Восточное Приазовье Украинского щита) // "УкрНИМИ НАН Украины — 75 лет". — 2004. — С. 117–124.
25. Шефталъ Н. Н., Козлов Ю. М. Растущий кристалл и включения среды // Процессы реального

- кристаллообразования. — М.: Наука, 1977. — С. 74–101.
26. *Энциклопедия неорганических материалов*: В 2 т. — Киев: УСЭ, 1977. — Т. 2. — 813 с.
27. Югстер Х. П. Стабильность аннита. Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — С. 379–383.
28. Manning D. A. C. The effect of fluorine on the liquids phase relationship in the system Qz-Ab-Or with water at 1 kb // *Contribs Mineral. and Petrol.* — 1981. — 76, No 2. — P. 206–215.

Ин-т геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М. П. Семененка НАН України, Київ

Надійшла 10.12.2007

РЕЗЮМЕ. Унікальність Азовського штока состоит в том, что главный породообразующий минерал сиенитов — анортоклаз-мікропертит, сохранил включения закристаллизованных расплавов, редко сохраняющиеся в полнокристаллических магматических породах. Обнаружено четыре типа включений, которые законсервировали реликты магматического флюида-расплава. Они различны по морфологии, составу и расположению в кристалле-хозяине. Все они относятся к сингенетическим включениям и тесно связаны с кристаллизацией полевого шпата и преобразованием его сразу после кристаллизации. Одни из включений, самые большие, захватили обогащенный железом, фтором и натрием межгранулярный расплав, другие образовались чуть позже вследствие сложных изохимических процессов внутри кристалла и сегрегации захваченных кристаллом точечных примесей. Кроме того, включения зафиксировали жидкостную несмесимость, которая периодически возникала внутри включений между силикатным и фторидным расплавами. Физической гетерогенизации предшествовало скрытое расслоение расплава по плотности. Сиботаксические группы из силикат-ионов с легкими металлами всплывали над таковыми с железом. Фтор и карбонат-ион содействовали несмесимости как флотационные компоненты. Материнским для анортоклаза был силикатно-солевой магматический расплав, который по мере снижения температуры обогащался водой. Анортоклаз меланосиенитов кристаллизовался в восстановительной среде при температуре выше 550–600 °С из алюмосиликатного расплава с неравномерным содержанием щелочей, железа, фтора, карбонат-иона. Нестабильный состав силикатного расплава обусловлен периодическим отделением солевой и паровой фазы, что возможно в условиях открытой для летучих компонентов системы. Предполагается, что уход окисленных летучих соединений типа H₂O и CO₂ мог послужить причиной сильно восстановленных условий формирования сиенитов. Кристаллизация лейкосиенитов происходила при возросшем потенциале кислорода в более низкотемпературных условиях (< 600 °С) из обогащенного водой алюмосиликатного расплава-раствора, остаточные порции которого приближались к силикагелям. Увеличение концентрации CO₂ в остаточном флюиде вследствие закупорки системы привело к массовому осаждению карбоната железа по трещинкам в анортоклазе на последних этапах формирования сиенитов.

SUMMARY. Coarse grained magmatic rocks rarely contain melt inclusions. Syenite of the Azov stock in this context is unique, because major rock-forming mineral of syenite — anorthoclase-perthite — preserved such inclusions. Four types of inclusions were revealed in anorthoclase. They differ by size, morphology and position in the host crystal. All inclusions preserved relicts of magmatic melt. They are syngenetic inclusions simultaneous with the process of feldspar crystallization and feldspar transformation after crystallization. The largest inclusions captured intergranular melt with unequal content of alkali, ferrum, fluorine and carbonate-ion. The other inclusions formed slightly later as a result of segregation of trace elements inside the host crystal. The inclusions also fixed phase immisibility between silicate and fluorine melts, as well as latent stratification of the melt subordinated by density. Inclusions in anorthoclase indicate the increase of oxygen potential and water content in the melt while the temperature decreases.