

ЛИКВАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОРСТЕРИТ-ФЛОГОПИТОВЫХ ИЙОЛИТОВ ВУЛКАНА ОЛДОИНЬО ЛЕНГАИ, ТАНЗАНИЯ: ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ РАСПЛАВА В МИНЕРАЛАХ

В.С. Секисова^{1,2}, В.В. Шарыгин^{1,2}, А.Н. Зайцев^{3,4}, С. Стрекопытов⁴

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, 191034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия

⁴ Department of Earth Sciences, Natural History Museum, Cromwell Road, London, SW7 5BD, UK

Статья посвящена изучению включений расплава в минералах ксенолитов ийолитов вулкана Олдоиньо Ленгаи. Расплавные включения разного фазового состава выявлены в макрокристаллах форстерита, в кристаллах диопсида, нефелина, фторапатита, а также зернах андрадита и Тi-магнетита. Нефелин содержит первичные включения расплава (силикатное стекло + газокarbonатная глобула ± субмикронные глобулы ± сульфидная глобула ± дочерние/ксеногенные фазы, представленные диопсидом, фторапатитом, Тi-андрадитом и алюмоакерманитом). Газокarbonатная глобула состоит из газового пузыря, окруженного тонкогранулированным агрегатом Na-Ca-карбонатов (ньеререйт, грегориит). Во фторапатите первичные карбонатно-солевые включения приурочены к центральным зонам минерала-хозяина. Они содержат ньеререйт, грегориит, тенардит, витерит, флюорит, виллиомит и некоторые другие фазы. По минеральному составу они соответствуют натрокарбонатитам. Первичные включения в диопсиде и Тi-андрадите (стекло + газовый пузырь ± дочерние фазы) встречаются редко. В зернах диопсида и форстерита присутствуют цепочки вторичных существенно карбонатных включений. Помимо вышеуказанных минералов в них были выявлены галит, сильвин, нейборит, Na-Ca-фосфат, щелочные сульфаты и другие редкие фазы. В диопсиде также встречаются сульфидные включения (пирротин ± халькопирит ± джерфишерит ± галенит ± пентландит). По химическому составу силикатные стекла расплавных включений варьируют в широких пределах. Они характеризуются высокими содержаниями Na, K и Fe при низком содержании Al. Все стекла имеют высокие концентрации щелочей (16—23 мас. % Na₂O + K₂O) и являются алкальными [(Na + K)/Al = 1.1—7.6]. Существенно карбонатные включения в минералах ийолитов обогащены Na, P, S и Cl. Полученные данные свидетельствуют о том, что исходный расплав в промежуточной камере в процессе кристаллизации ийолитов уже был гетерогенен и содержал сосуществующие силикатную, натрокарбонатную и сульфидную составляющие. Согласно термометрическим данным по включениям расплава, силикатно-карбонатная несмесимость проявлялась при T > 580 °C.

Включения расплава, силикатно-карбонатная несмесимость, ийолит, ньеререйт, натрокарбонатит, Олдоиньо Ленгаи.

LIQUID IMMISCIBILITY DURING CRYSTALLIZATION OF FORSTERITE-PHLOGOPITE IJOLITES AT OLDOINYO LENGAI VOLCANO, TANZANIA: STUDY OF MELT INCLUSIONS

V.S. Sekisova, V.V. Sharygin, A.N. Zaitsev, and S. Strekopytov

The paper is concerned with study of melt inclusions in minerals of ijolite xenoliths at Oldoinyo Lengai Volcano. Melt inclusions with different phase compositions occur in forsterite macrocrystals and in diopside, nepheline, fluorapatite, Ti-andradite, and Ti-magnetite crystals. Nepheline contains primary melt inclusions (silicate glass + gas-carbonate globule ± submicron globules ± sulfide globule ± daughter/trapped phases, represented by diopside, fluorapatite, Ti-andradite, and aluminokermanite). The gas-carbonate globule consists of a gas bubble surrounded by a fine-grained aggregate of Na-Ca-carbonates (nyerereite and gregoryite). Fluorapatite contains primary carbonate-rich melt inclusions in the core, which consist of nyerereite, gregoryite, thenardite, witherite, fluorite, villiaumite, and other phases. In mineral composition they are similar to natrocarbonatite. Primary melt inclusions (glass + gas bubble ± daughter phases) are rare in diopside and Ti-andradite. Diopside and forsterite have trails of secondary carbonate-rich inclusions. Besides the above minerals, these inclusions contain halite, sylvite, neighborite, Na-Ca-phosphate, alkali sulfates, and other rare phases. In addition, diopside contains sulfide inclusions (pyrrhotite ± chalcopyrite ± djerfisherite ± galena ± pentlandite). The chemical compositions of silicate glasses in the melt inclusions vary widely. The glasses are characterized by high Na, K, and Fe contents and low Al contents. They have high total alkali contents (16–23 wt.% Na₂O + K₂O) and peralkalinity index [molar (Na + K)/Al] ranging from 1.1 to 7.6. The carbonate-rich inclusions in the ijolite minerals are enriched in Na, P, S, and Cl. The data obtained indicate that the parental melt in the intermediate chamber was heterogeneous and contained silicate, natrocarbonate, and sulfide components during the ijolite crystallization. According to heating experiments with melt inclusions, silicate-carbonate liquid immiscibility occurred at >580 °C.

Melt inclusions, silicate-carbonate immiscibility, ijolite, nyerereite, natrocarbonatite, Oldoinyo Lengai

ВВЕДЕНИЕ

Восточно-Африканская рифтовая система, протягивающаяся примерно на 3700 км от Аденоского залива через Эфиопию, Кению и Танзанию, 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 Восточно-Африканской рифтовой системы известно около 20 малых, средних и крупных вулканов и вулканических полей, в которых встречаются вулканические (эффузивные и пирокластические), а иногда и плутонические карбонатиты. Крупные вулканы подразделяются на две основные группы: нефелинитовую и базальтовую [Dawson, 2008]. В южной части рифта Грегори извержения продолжаются до настоящего времени, примером этого является влк. Олдоиньо Ленгаи, расположенный в Танзании примерно в 16 км к югу от оз. Натрон, вблизи Кратерного нагорья. Карбонатитовые породы этого вулкана необычайно сильно 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]. Появление натрокарбонатитов не может быть объяснено процессом 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]. В связи с этим очень актуальны термобарогеохимические исследования, поскольку расплавные включения несут важную информацию о *PT*-условиях кристаллизации магматических пород, а также помогают установить исходный состав расплава и особенности его эволюции при формировании пород. Применительно к влк. Олдоиньо Ленгаи изучение включений в минералах способствует более ясному пониманию генезиса слагающих его пород. Термобарогеохимические исследования щелочных пород влк. Олдоиньо Ленгаи и рифта Грегори в целом были инициированы в 1970-е гг. [Романчев, 1972; Наумов и др., 1972; Базарова и др., 1975], а более детальные исследования начались сравнительно недавно [Зайцев, 2009; Mitchell, 2009; Gusmics et al., 2011, 2012, 2015; Sharygin et al., 2012; Mitchell, Dawson, 2012; Zaitsev et al., 2011, 2012; Шарьгин, Зайцев, 2012].

Данная работа посвящена изучению включений расплава в минералах ксенолитов форстерит-флогопитовых ийолитов влк. Олдоиньо Ленгаи. Основной целью работы являлось выяснение *PT*-условий кристаллизации и характера несмесимости натрокарбонатитового и силикатного расплавов, а также изучение химизма расплавных включений и пороодообразующих минералов ийолитов влк. Олдоиньо Ленгаи.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Большинство анализов было проведено в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН). Выявление взаимоотношений минералов и поиск расплавных включений осуществлялся на микроскопах с проходящим и отраженным светом МБИ-8 и Olympus BX51. Термометрические исследования включений расплава проводились при помощи высокотемпературной камеры конструкции А.А.Томиленко и др. (до 1250 °С) с воздушной/инертной средой и визуальным наблюдением. Идентификация дочерних фаз во включениях проводилась по фотографиям в обратнорассеянных электронах (BSE), во вторичных (обратных) электронах (SE), энергодисперсионным спектрам (EDS, время набора — 15—20 с) и картам распределения элементов на сканирующих электронных микроскопах JEOL 6380LA и TESCAN MIRA 3MLU в ИГМ СО РАН. Все эти данные были получены с использованием программы INCA Energy 450+ (Oxford Instrumental Analytical Ltd.). Условия съемки: $V = 20$ кВ, $I = 1$ нА. В качестве стандартов для большинства элементов были использованы простые оксиды, металлы и силикаты: SiO_2 (Si, O), Al_2O_3 (Al), диопсид (Mg, Ca), альбит (Na), ортоклаз (K), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (P), BaF_2 (Ba, F), Cr_2O_3 (Cr), пирит (S), Ti° , Fe° , Mn° , Zn° и др. Для количественной оптимизации (нормировка на ток зонда и калибровка спектрометра по энергии) применялся Co° .

Для количественного анализа применялись микрозонды CAMEBAX-micro и JEOL JXA-8100 (WDS метод). Параметры съемки: $V = 20$ кВ, $I = 10$ —18 нА, диаметр микрозондового пучка 1—2 мкм, время анализа для каждого элемента 10 с. Ошибка в определении главных элементов составляет менее 2 отн. %. В качестве стандартов использовались альбит (Na), фторфлогопит (F), ортоклаз (K, Al), диопсид (Si, Ca, Mg), алмадин (Fe), барит (S), хлорапатит (Cl, P), ильменит (Ti), циркон (Zr), Mn-гранат (Mn), синтетические силикатные Ва-стекло (Ba) и Sr-стекло (Sr).

Для анализа по возможности отбирались включения размером более 20 мкм. Поскольку включения расплава в минералах ийолитов Олдоиньо Ленгаи содержат водорастворимые фазы (щелочные карбонаты, хлориды, сульфаты), для их вывода на поверхность использовались безводные препараты (алмазные пасты на масляной основе и спирт для очистки поверхности). Так как все эти фазы гигроскопич-

ны и на воздухе начинают постепенно растворяться под действием паров воды, то время между вскрытием включений и их анализом на сканирующем электронном микроскопе или микрозонде по возможности было минимизировано (от 2—3 ч до 1 дня). Следует отметить, что при количественном анализе возникали проблемы с точным определением количества щелочей, потери которого иногда составляют до 50 %. Это связано с тем, что ток на микрозонде (10—18 нА) почти на порядок выше, чем на сканирующем электронном микроскопе (1 нА). В отличие от микрозонда на сканирующем микроскопе можно изменять площадь анализируемой поверхности, что способствует уменьшению потерь щелочей при анализе. В случае применения микрозонда САМЕВАХ-micro иногда удавалось избежать значительных потерь щелочей за счет незначительного сканирования. Однако и этот способ приводил к потерям щелочей, поэтому все стекла из включений и основной массы анализировались как на микрозонде, так и на сканирующем электронном микроскопе.

Для диагностики и определения качественного состава карбонатной глобулы и газовых пузырей во включениях применялся метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия или рамановская спектроскопия). Использовался спектрометр LabRAM HR 800 мм (фирма Horiba Scientific), соединенный с ССД детектором и конфокальным микроскопом Olympus BX40 (объектив 100x). Параметры съемки: 5 накоплений по 5 с, фокальная диафрагма 100 мкм. Спектры были зарегистрированы в интервале 200—4000 см⁻¹. Монохроматор был откалиброван по рамановской линии рассеяния для кремния (520.7 см⁻¹).

Вторично-ионная масс-спектрометрия (SIMS) была применена для определения концентраций редких элементов и воды во включениях в нефелине. Для этого использовался ионный зонд Cameca IMS-4f в Аналитическом центре Ярославского филиала Физико-технологического института (ЯФ ФТИ-АН РАН). Для анализа отбирались включения размером более 20 мкм, которые прежде были выведены на поверхность и проанализированы на микрозонде. Условия съемки: первичный O²⁻-пучок — 20 мкм, I = 2—4 нА, энергия смещения — 100 эВ, энергия щели — 50 эВ. Концентрации элементов определялись исходя из отношения их изотопов к ³⁰Si и с использованием калибровочных кривых для стандартных образцов. Содержания воды определялись по массе ¹H совместно с легкими элементами (Li, B, Be, F) после 24-часовой выдержки образца в вакууме. В качестве стандарта использовалось стекло NIST610.

Валовой химический анализ пород был выполнен в лаборатории химического анализа Музея естественной истории (Лондон, Великобритания) при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES; iCap 6500 Duo, Thermo Fisher Scientific Inc.) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, Agilent 7700x). Пробы для определения главных элементов, Ba, Cr, Sr и Zr подготавливались путем сплавления 100 мг пробы с 300 мг LiBO₂ в золото-платиновых тиглях (5 % Au / 95 % Pt) и растворением образующегося стекла в 10 % HNO₃. Калибровка ICP-AES в этом случае производилась с использованием серии геологических стандартных образцов разного состава, подготовленных тем же способом. Правильность анализа контролировалась по стандартным образцам NIM-D (дунит) и STM-1 (сиенит). Пробы для определения элементов-примесей методом ICP-MS и серы методом ICP-AES подготавливались путем растворения 100 мг пробы в смеси 2 мл HNO₃, 2 мл HClO₄ и 4 мл HF при 100—150 °С во фторопластовых сосудах (Savillex™). После повторной обработки 1 мл HClO₄ пробы высушивали при 150 °С, сухие остатки растворяли в 2 мл HNO₃ + 0.2 мл H₂O₂ и разбавляли деионизированной водой (18.2 МΩ см) до 50 мл. Правильность анализа контролировалась по стандартным образцам BCR-2 (базальт), JLK-1 (озерные отложения), а также по образцу SdAR-1 (модифицированные речные отложения).

ГЕОЛОГИЯ

Олдоиньо Ленгаи — это симметричный стратовулкан конической формы [Dawson, 1962]. Абсолютная высота его на данный момент составляет 2952 м над уровнем моря [Anderson, 2005], относительное превышение от подножия до вершины вулкана — около 2000 м. Верхнюю часть вулкана составляют два кратера, разделенные хребтом высотой около 110 м — южный потухший кратер и северный активный кратер [Dawson, 1962].

Время начала вулканической активности Олдоиньо Ленгаи точно неизвестно. Для вулканических пород было выполнено три определения возраста К-Аг методом. Для флогопита из туфового паразитического конуса (вероятно, кратер Олтатва) К-Аг возраст составил 650 ± 250 тыс. лет [Белоусов и др., 1974]. Для фонолита, отобранного между вулканами Олдоиньо Ленгаи и Керимаси из лавового потока, Г.П. Багдасарян с соавторами [1973] получил возраст 150 ± 20 тыс. лет. В публикации В.В. Белоусова с соавторами [1974] возраст этого образца составляет 2.1 ± 0.6 млн лет, но отмечается, что полученный возраст, вероятно, завышен. Более поздние исследования показали, что Аг-Аг возраст калиевого полевого шпата из фонолитового потока составляет 338 ± 23 тыс. лет, а возраст флогопита из туфового кольца, расположенного на восточном склоне вулкана, равен 353 ± 65 тыс. лет [Sherrod et al., 2013].

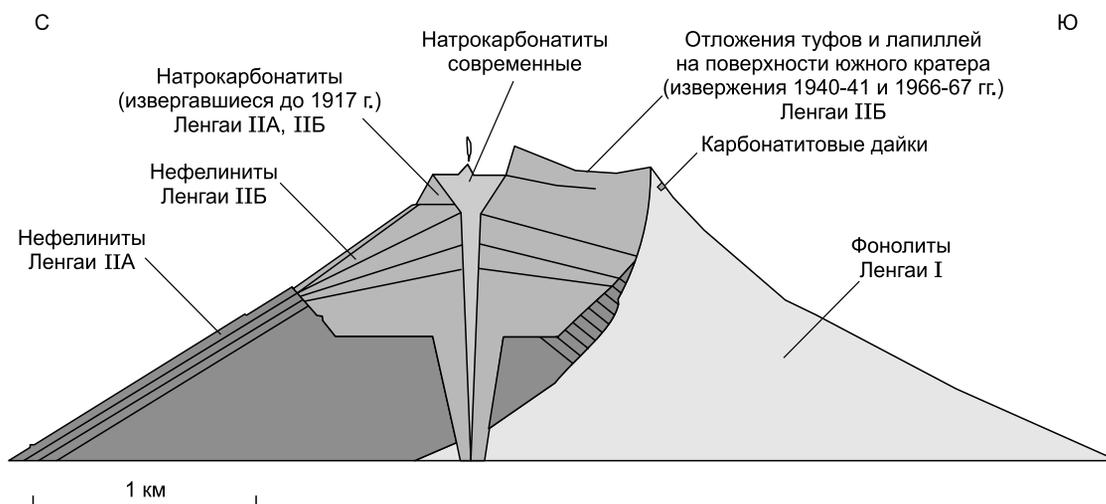


Рис. 1. Схематический разрез верхней части влк. Олдоиньо Ленгаи [Klaudius, Keller, 2006; Зайцев, 2010].

Детальное геологическое картирование района Олдоиньо Ленгаи — Керимаси, а также геохимическое, петрографическое и минералогическое изучение пород, слагающих эти вулканы, начались в 50-е гг. XX в. и показали, что влк. Олдоиньо Ленгаи сложен пирокластическими и эффузивными породами фонолитового и нефелинитового состава, а также лавами натрокарбонатитов [Dawson, 1962].

По современным представлениям, вулканический конус Олдоиньо Ленгаи состоит из двух структурных единиц (рис. 1): Ленгаи I и Ленгаи II. При этом Ленгаи I формирует около 60 % от объема вулкана, Ленгаи II — около 35 %, натрокарбонатиты составляют всего лишь 5 % [Klaudius, Keller, 2006].

Ленгаи I — это фонолитовые пирокластические породы с прослоями лав фонолитов, которые обнажены в основном в южной части вулкана. Пирокластические породы представлены туфами и агломератами желтого цвета, сложенные обломками кристаллов санидина, нефелина и диоксида, блоками фонолитов и интрузивных пород. Лавовые потоки фонолитов, переслаивающиеся с пирокластическими породами, достигают мощности 25 м в нижней части юго-восточного склона вулкана.

Ленгаи II — это нефелинитовые породы, являющиеся более молодыми по отношению к фонолитам. Нефелинитовые туфы, агломераты и лавы слагают северную часть вулкана, в том числе и северный активный кратер с лавами карбонатитов. Эти породы подразделяются на две структурные единицы: Ленгаи ПА и Ленгаи ПБ. Породы, относящиеся к Ленгаи ПА, представлены желтыми нефелинитовыми туфами и агломератами, серыми нефелинитовыми туфами и маломощными, до 5 м, потоками нефелинитовых лав зеленого цвета. Породы, относящиеся к Ленгаи ПБ, слагают верхнюю часть вулкана и включают желтые нефелинитовые туфы и агломераты, серые нефелинитовые туфы, черные и темно-зеленые нефелинитовые лавы и связанные с ними карбонатиты [Dawson, 1962; Dawson et al., 1992; Зайцев, 2010].

Плутонические породы (ийолиты, уртиты, пироксениты и др.) влк. Олдоиньо Ленгаи встречаются в виде ксенолитов в пирокластических породах нефелинитового состава, реже в лавах и в желтых и черных агломератах [Dawson, 1962], а также они выявлены в нефелинитовых и фонолитовых туфах [Dawson et al., 1992, 1995; Dawson, 2008]. 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]. Упоминаний о ксенолитах ийолитов, содержащихся в натрокарбонатитах, в литературе не встречено.

Натрокарбонатиты до 2007 г. 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].

В период с сентября 2007 г. по декабрь 2008 г. в результате мощных эксплозивных извержений отложения карбонатитов в кратере вулкана практически полностью были разрушены, и на их месте образовался пепловый насыпной кольцевой вал [Mitchell, 2009; Зайцев, 2010]. В настоящее время предполагается, что идет постепенное заполнение кратера новыми излияниями натрокарбонатитовых лав, которые образуют небольшие конусы [Keller, Zaitsev, 2012].

МИНЕРАЛОГИЯ ИЙОЛИТОВ

Изученные образцы оливин-слюдяных ийолитов OL-006-05 и OL-264с (рис. 2) представляют собой массивные порфирированные породы зеленого цвета с крупными (иногда до 2 см) кристаллами форстерита, флогопита, диопсида и реже нефелина, которые расположены в среднезернистом агрегате, состоящем из нефелина и диопсида, а также флогопита, фторопатита, Ti-магнетита, перовскита, сульфидов, значительно реже титанита, Ti-андрадита. Количество коричневого интерстициального стекла в этих породах минимально. В основной массе обр. OL-006-05 (см. рис. 2, а) иногда присутствуют обособления вытянутой формы, содержащие Ti-магнетит, титанит, перовскит и стекло. Вполне возможно, что такие образования представляют собой продукты полного замещения ильменита. Реакционная кайма подобного минерального состава была выявлена вокруг макрокристов ильменита в ийолитах, не содержащих оливин (данные авторов). По минеральному составу оливин-слюдяные ийолиты представляют собой ультраосновные щелочные породы. Образец OL-264с был найден в нефелинитовом туфе в верхней части вулкана, на северном кратере; контакт между ийолитом и вмещающим нефелинитом резкий. К сожалению, второй ксенолит не содержит фрагментов вмещающей породы.

Оливин образует крупные зерна (до 1 см) — макрокристы (см. рис. 2), по химическому составу это форстерит Fo_{85-79} , согласно EDS спектрам, в центральных частях присутствуют незначительные количества NiO и CaO ($Ln_{<0,5}$) (табл. 1). Макрокристы оливина окружены темной реакционной каймой, лишенной нефелина и состоящей из диопсида, флогопита и Ti-магнетита, реже сульфидов и перовскита. Сульфиды представлены Ni-содержащим пирротином или моносульфидным твердым раствором (MSS) (EDS, мас. %: Fe 50.5—55.1; S 36.3—37.4; Ni 5.7—9.8 и Co 0.5—0.8), изредка окруженным тонкой каймой джерфшерита $K_6Na(Fe,Cu,Ni)_{24}S_{26}Cl$. В целом кристаллы оливина однородны, но в обр. OL-006-05 в макрокристе имеется узкая краевая зона (до 400 мкм) более железистого состава.

Флогопит образует кристаллы размером до 2 см и более мелкие зерна, в которых отмечается зональность, при этом центральные части кристаллов светлее, чем края. В целом от центра кристаллов к

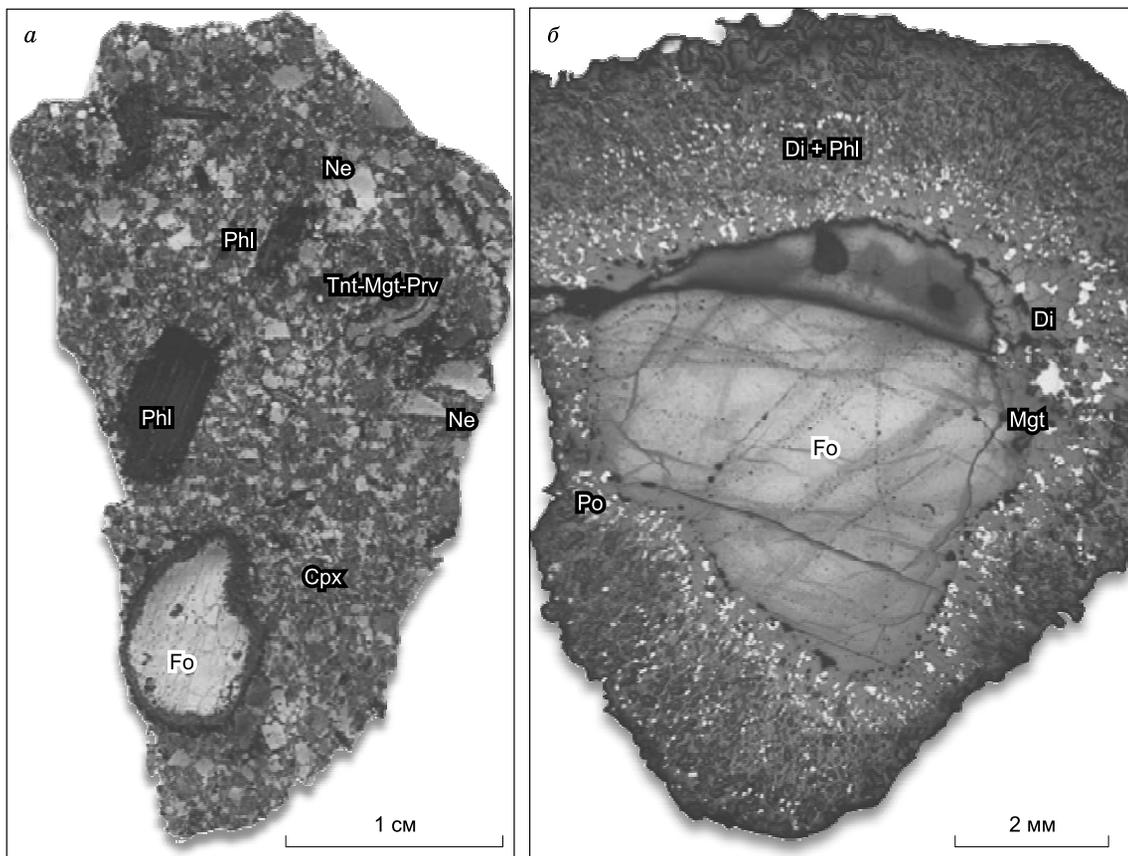


Рис. 2. Оливин-слюдяные ийолиты:

а — шлиф обр. OL-006-05, проходящий свет; б — макрокристалл форстерита, окруженный реакционной каймой, обр. OL-264с, отраженный свет.

Di — диопсид; Mgt — Ti-магнетит; Ne — нефелин; Fo — форстерит; Phl — флогопит; Po — пирротин; Tnt-Mgt-Prv — обособления титанит + Ti-магнетит + перовскит.

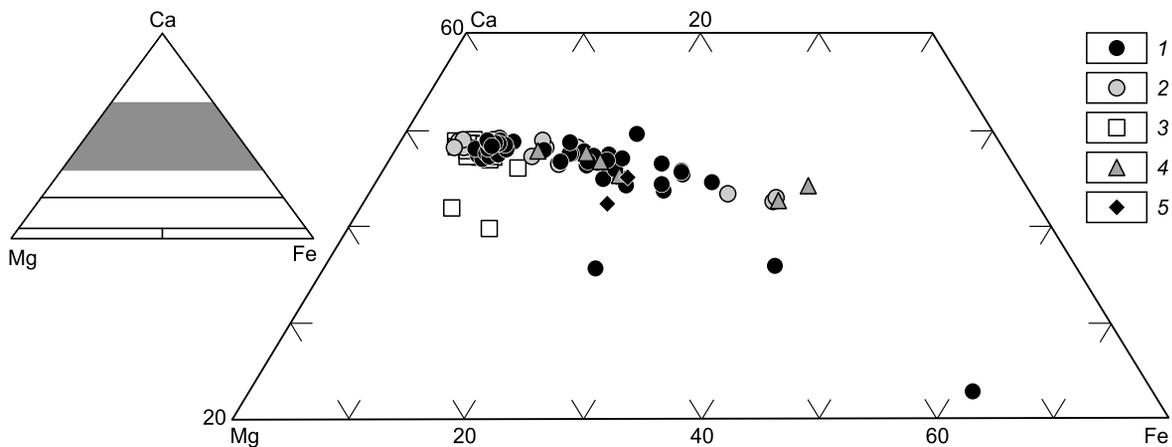


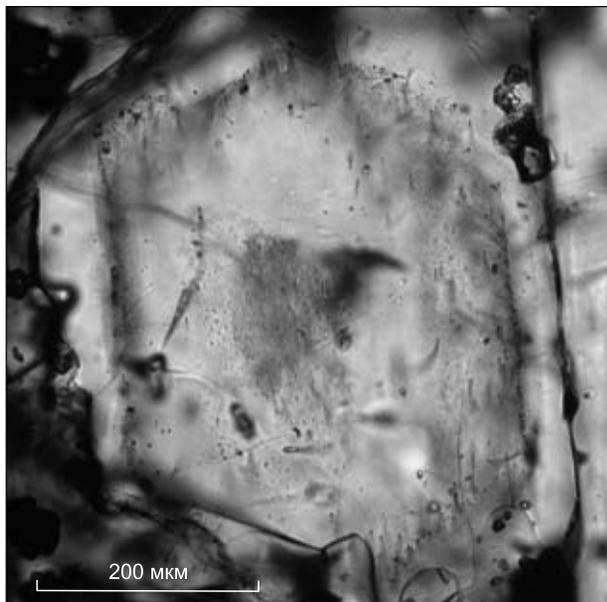
Рис. 3. Ca-Mg-Fe-диаграмма для составов клинопироксена [Morimoto, 1989] из оливин-слюдяных ийолитов Олдоиньо Ленгаи:

1 — фенокристы; 2 — зерна основной массы; 3 — клинопироксен из включений в форстерите; 4 — клинопироксен из включений в нефелине; 5 — клинопироксен из включений в Ti-магнетите.

краям наблюдается повышение концентраций FeO и уменьшение содержаний TiO_2 , Al_2O_3 , MgO и K_2O (см. табл. 1).

Вопрос — являются ли макрокристы комагматичными фенокристаллами или захваченными ксенокристаллами от более ранних пород — до сих пор остается открытым. Предполагается, что потенциальным их источником могли служить блоки оливин-слюдяного пироксенита (ОСП), который, возможно, представляет собой ксенолит метасоматизированного верхнемантийного перидотита [Dawson, Smith, 1992]. Однако есть ряд аргументов против этой гипотезы. Во-первых, макрокристы форстерита, флогопита и диопсида по составу не похожи на соответствующие минералы из ОСП. Во-вторых, макрокристы имеют заметно большие размеры. Кроме того, изучаемая порода более деплетирована радиогенными Sr и Nd, что является обратным тому, что можно было бы ожидать. При этом отсутствуют различия по Sr и Nd между ийолитами, содержащими макрокристы, и ийолитами без них [Dawson, Smith, 1992; Dawson et al., 1995]. И, наконец, в форстерите отсутствуют включения хромшпинелидов.

Диопсид образует зерна размером до 0.8 см. Он также встречается в виде кристаллитов в форстерите и присутствует в реакционных каймах вокруг него. Кристаллы диопсида характеризуются наличием сложной осцилляторной зональности, выраженной чередованием зон светло-, темно- и коричневатозеленого цвета. Края зон часто неровные, а их количество и ширина заметно варьируют. При этом центральные зоны лишены кристаллических включений, но содержат редкие включения расплава. Краевые зоны, практически лишенные расплавных включений, включают огромное количество кристаллитов нефелина, Ti-магнетита, перовскита, фторапатита, титанита и флогопита. Диопсид сильно варьирует по содержанию SiO_2 (49.3—54.6), FeO (4.8—20.0), MgO (6.8—15.9), CaO (18.2—24.3 мас. %), Al_2O_3 (0.5—3.3) и TiO_2 (0.3—3.0 мас. %), даже в пределах одного кристалла. В целом от центра к краю кристаллов увеличиваются содержания FeO до 20.0 и Na_2O до 3.8 мас. % (рис. 3, табл. 1). Кристаллит диопсида из форстерита и реакционной каймы вокруг него является более магниезиальным (MgO — 16.5 мас. %).



Расплавные и кристаллические включения декорируют зоны роста вкрапленника нефелина.

Рис. 4. Расплавные и кристаллические включения декорируют зоны роста вкрапленника нефелина.

Обр. OL-006-05, проходящий свет.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) породообразующих минералов форстерит-флогопитовых ийолитов

Компонент	Обр. OL-006-05										Обр. OL-264c									
	Phl		Phl2	Ol*		Ne	Mgt	Adr	Cpx1		Cpx2	Ttn*	Cpx		Ol	Mgt*				
	ц	с		ц	к				к	с			к	к			с			
SiO ₂	37.68	37.87	37.55	37.66	40.24	41.12	39.19	—	24.67	52.91	52.63	53.51	55.10	30.21	53.28	52.02	50.09	39.49	—	
TiO ₂	4.30	3.18	3.24	3.58	—	—	—	9.68	21.75	0.57	0.66	0.61	—	37.46	0.63	0.82	2.54	—	9.94	
Cr ₂ O ₃	0.63	0.33	0.32	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Al ₂ O ₃	14.17	13.29	12.54	11.88	—	—	—	0.37	0.30	0.63	0.68	0.53	—	—	0.50	0.90	0.61	—	0.32	
FeO	7.34	10.77	16.40	16.91	15.60	15.21	17.67	81.89	18.89	10.33	10.38	5.33	4.22	1.83	4.89	10.14	16.00	16.60	83.00	
MnO	0.08	0.22	0.38	0.39	0.22	0.27	1.00	1.21	0.40	0.36	0.52	0.25	0.23	—	0.21	0.34	0.55	0.35	1.42	
MgO	21.07	19.56	16.08	16.04	44.42	44.95	42.66	1.59	1.06	12.29	12.29	14.94	16.27	—	15.33	12.10	7.52	43.69	0.93	
CaO	0.01	0.03	0.02	0.03	0.26	0.30	0.17	—	30.34	21.7	22.1	23.55	24.05	26.49	23.75	21.26	14.66	0.27	—	
Na ₂ O	0.40	0.46	0.51	0.52	—	—	—	—	0.75	1.61	1.48	0.58	0.66	0.34	0.60	1.67	5.33	—	—	
K ₂ O	9.85	9.77	9.73	9.94	—	—	—	6.99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
BaO	0.21	0.35	0.41	0.29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
F	0.60	0.81	0.43	0.72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.07	—	—	—	—	—	
Сумма	96.32	96.63	97.62	98.00	100.86	101.85	100.71	94.73	98.16	100.40	100.74	99.30	100.53	100.34	99.18	99.24	97.42	100.39	95.90	
Метод	WDS										EDS									

Примечание. Phl — фенокристаллы флогопита; Phl2 — флогопит из основной массы; Ol — макрокристаллы форстерита; Cpx1 — макрокристаллы форстерита; Cpx2 — фенокристаллы диопсида; Cpx3 — диопсид из оторочки оливина; Ne — вкрапленник нефелина; Mgt — титаномагнетит; Ttn — титанит; Adr — Ti-андрадит; в скобках — количество анализ; прочерк — не определялось или ниже предела обнаружения; ц — центр зерна; с — середина зерна; к — край зерна; Zn и Cr в титаномагнетитах не определялись. Ol* содержит 0.12 мас. % NiO, Ttn* содержит 2.00 Nb₂O₅ и 0.56 мас. % Ce₂O₃, Mgt* содержит 0.29 мас. % V₂O₃.

Нефелин представлен идиоморфными кристаллами размером до 1—5 мм. Он содержит большое количество включений расплава, которые совместно с кристаллическими включениями (фторрапатит, перовскит и др.) декорируют зоны роста минерала-хозяина (рис. 4).

Магнетит (до 12.7 мас. % TiO₂) встречается в виде идиоморфных зерен и их сростков в основной массе ийолитов, а также в качестве включений в диопсиде, нефелине и других минералах. Он также присутствует в оторочке, окружающей форстерит. Иногда Ti-магнетит содержит мелкие (до 10 мкм) округлые или вытянутые включения расплава и перовскита.

Фторрапатит менее распространен, образует идиоморфные кристаллы размером до 200 мкм. Он содержит округлые и удлинённые включения расплава, располагающиеся преимущественно в центральных частях кристаллов. Химический состав фторрапатита (WDS, мас. %): CaO (52.3—53.3), P₂O₅ (40.4—42.1), F (2.1—3.4), SrO (2.1—2.8), SiO₂ (0.8—1.0), FeO (до 0.1). Содержания Cl и SO₃ не превышают 0.1 мас. %.

Перовскит образует идиоморфные кристаллы размером до 30 мкм, отдельные зерна наблюдаются в виде включений в диопсиде, нефелине и Ti-магнетите. Нередко для зерен перовскита характерна осцилляторная зональность, количество зон для каждого кристалла индивидуально, их ширина заметно варьирует от 1—2 до 10 мкм. Зоны различаются по химическому составу, в целом для перовскита характерны следующие вариации (EDS, мас. %): CaO (29.4—38.3), TiO₂ (52.0—57.9), Na₂O (0.7—2.2), SrO (0.6—0.9), Nb₂O₅ (0.9—3.2), REE₂O₃ (La₂O₃ 2.9—3.6; Ce₂O₃ 5.2—5.9; Nd₂O₃ 1.3—1.7), FeO (1.1—1.4).

Ti-андрадит — шорломит (TiO₂ до 21.8 мас. %) встречается крайне редко, образует зерна, заполненные мелкими (обычно менее 20 мкм) включениями.

Титанит образует относительно крупные ойкокристаллы в основной массе и содержит более мелкие зерна других минералов, а также встречается в перовскит-магнетит-титанитовых обособлениях (см. рис. 2, а). Иногда образует отдельные клиновидные кристаллиты в других минералах ийолитов.

Стекло основной массы встречается в малых количествах в интерстициях между зернами минералов ийолитов. Оно окрашено в коричневый цвет, редко встречается зеленое стекло. Химический состав таких стекол сильно варьирует (EDS, в мас. %): SiO_2 37.8—44.3; TiO_2 2.3—7.0; Al_2O_3 4.4—7.0; FeO 12.5—16.9; MgO 1.4—2.0; CaO 4.0—8.9; Na_2O 3.6—17.8; K_2O 3.9—5.8; F 0.5—0.7; Cl 0.5—0.9; SO_3 1.5—2.8; P_2O_5 0.6—1.5 и $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al} = 2.1—7.6$. При этом стекло основной массы довольно близко породе по содержанию SiO_2 , однако оно содержит больше FeO и щелочей, но меньше Al_2O_3 , CaO и MgO .

Представительные анализы некоторых породообразующих минералов ийолитов приведены в табл. 1.

ВКЛЮЧЕНИЯ РАСПЛАВА В МИНЕРАЛАХ ИЙОЛИТОВ

Расплавные и флюидные включения присутствуют в основном в нефелине и форстерите, реже встречаются во фторапатите, Ti -магнетите, диопсиде, перовските и Ti -андрадите.

В **нефелине** большинство включений расплава являются первичными (рис. 5). Совместно с кристаллическими включениями, представленными перовскитом, Ti -магнетитом, фторапатитом, диопсидом и др., они декорируют зоны роста минерала-хозяина (см. рис. 4). Вторичные включения и одиночные азональные включения, которые не приурочены к каким-либо трещинам, встречаются редко. Форма включений расплава округлая, овальная, реже неправильная, ограниченная. Размер включений заметно варьирует от 5 до 100 мкм. Фазовый состав включений расплава: зеленое стекло + газовый пузырь/газокарбонатная глобула ± субмикронные глобулы ± сульфидная глобула ± дочерние/ксеногенные фазы. Газокарбонатная глобула (см. рис. 5, в, д—ж, к—м) представлена округлым газовым пузырем, который занимает до 60 % ее объема. Остальная часть приходится на тонкораскристаллизованный карбонатный агрегат, который обычно обрамляет газовый пузырь. Иногда присутствуют включения, в которых газовый пузырь и карбонатный агрегат образуют индивидуальные обособления, и карбонатная глобула превышает по размеру газовый пузырь в 1.5—2 раза. Некоторые включения помимо крупной (до 20 мкм) газокарбонатной глобулы содержат большое количество субмикронных глобул (карбонатного состава?), которые почти равномерно распределены в зеленом силикатном стекле. Во включениях также могут присутствовать дочерние фазы, представленные диопсидом (см. рис. 5, и), фторапатитом, значительно реже алюмоакерманитом (см. рис. 5, з) и Ti -гранатом (см. рис. 5, з). В одном включении был найден перовскит (вероятно, это ксеногенная фаза). Включения расплава, содержащие диопсид, обычно приурочены к центральным частям зерен нефелина, а включения с алюмоакерманитом и Ti -гранатом — к краевым зонам минерала-хозяина. В целом включения с газокарбонатной глобулой по своему фазовому составу соответствуют включениям в нефелине из нефелинитов Ленгаи [Mitchell, 2009; Mitchell, Dawson, 2012; Sharygin et al., 2012].

Фторапатит содержит первичные карбонатно-солевые включения расплава (рис. 6), обычно располагающиеся в центральных частях кристаллов. Форма включений округлая, реже овальная или вытянутая, размеры от 5 до 20 мкм. Фазовый состав включений: тонкораскристаллизованный агрегат ± газовый пузырь ± дочерние фазы. Дочерние фазы и тонкораскристаллизованный агрегат представлены ньеререйтом, реке грегориитом, сильвином, галитом, алабандином, пирротином, флюоритом, баритом, нейборитом, Mg-Fe-карбонатом , тенардитом, виллиомитом, витеритом, минералом группы шпинели, Ba-Ti-слюдой , алюмоакерманитом ?, минералом группы куспидина, гаюином-содалитом и др. По минеральному составу тонкораскристаллизованный агрегат соответствует натрокарбонатиту [Keller, Zaitsev, 2012]. Согласно картам распределения химических элементов, силикатные фазы присутствуют в незначительных количествах. При этом типичные для нефелина включения силикатного расплава во фторапатите не были выявлены. Ранее похожие карбонатно-солевые включения были обнаружены в апатите из нефелинитов влк. Олдоиньо Ленгаи [Sharygin et al., 2012].

В **форстерите** к многочисленным залеченным трещинам приурочены цепочки вторичных флюидных и расплавных включений (рис. 7), а также найдены одиночные кристаллические включения флогопита, диопсида, Ti -магнетита и их сростания. Форма, размеры (до 80 мкм) и фазовый состав включений существенно варьируют. Подавляющее количество включений расплава почти полностью раскристаллизовано, стекла в них крайне мало. Их фазовый состав: дочерние/ксеногенные фазы ± сульфидная глобула ± стекло ± газовый пузырь. Дочерние/ксеногенные фазы представлены флогопитом, фторапатитом, диопсидом, Ti -магнетитом, перовскитом, ньеререйтом, магнезитом, галитом, нейборитом, кальцитом. В незначительных количествах во включениях встречаются Zr -содержащая фаза (кальциртит/цирконолит?) (см. рис. 7, в), Na-Ca-фосфат (накафит/канафит?) (см. рис. 7, з), тенардит, арканит и другие минералы. В одном из включений наблюдается весьма необычная картина: в нем присутствует кристалл диопсида, замещенный по краям щелочным амфиболом. Также следует отметить, что в обр. OL-264с выделяются два типа существенно карбонатных включений в оливине: включения с Na-Ca-карбонатами (преимущественно ньеререйт), щелочными сульфатами и фосфатами (см. рис. 7, д—з) и включения, содержащие магнезит (и). Некоторые включения с Na-Ca-карбонатами также содержат кальцит.

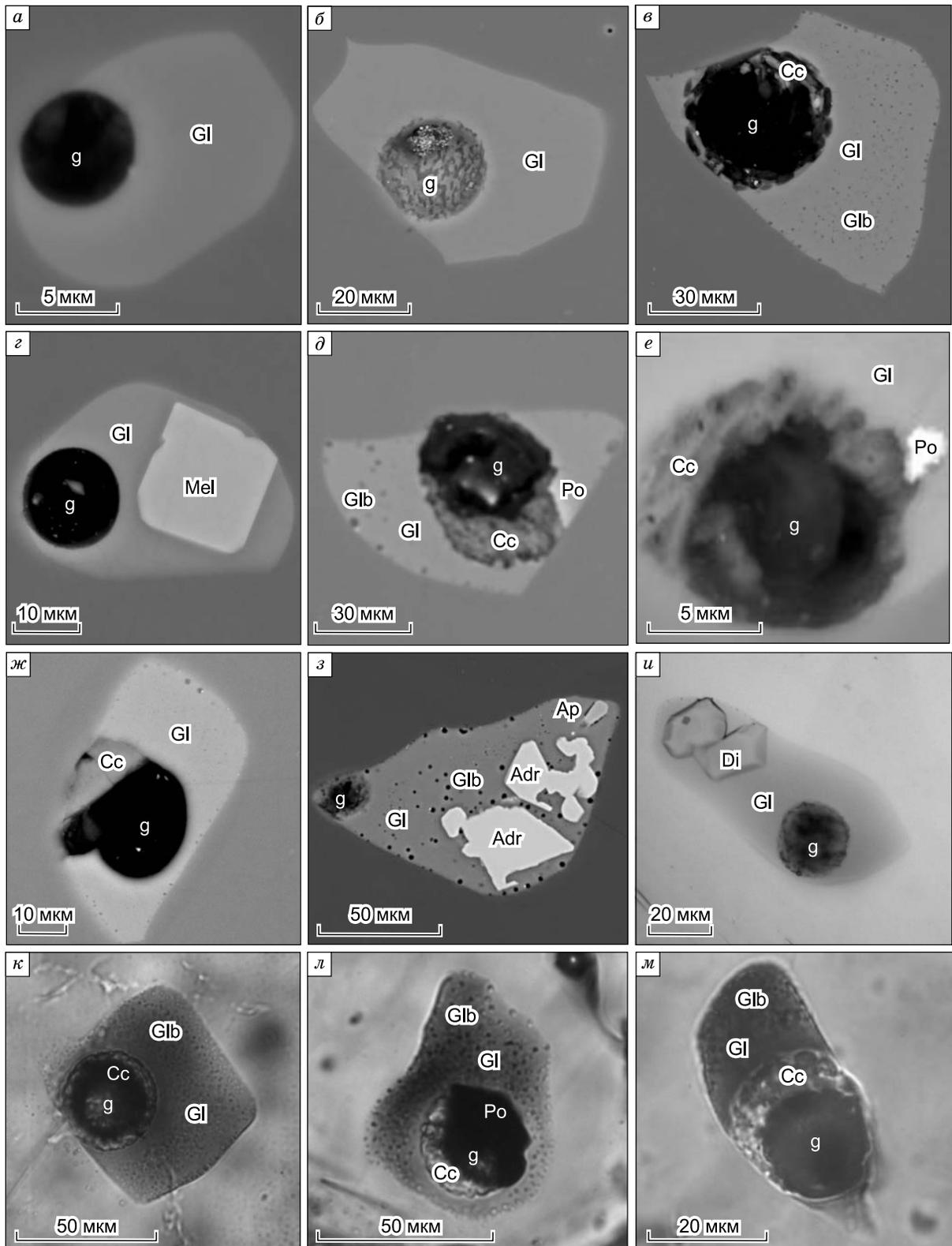


Рис. 5. Включения расплава в нефелине из ксенолита OL-006-05:

a–з — BSE-изображения; *и–м* — фотографии в проходящем свете. Ap — фторапатит; Adr — Ti-андрадит; Cc — натрокарбонатитовый агрегат; g — газовый пузырь; Gl — силикатное стекло; Glb — субмикронные глобулы (карбонатного состава?); Mel — алюмоакерманит (мелилит); остальные обозн. см. на рис. 2.

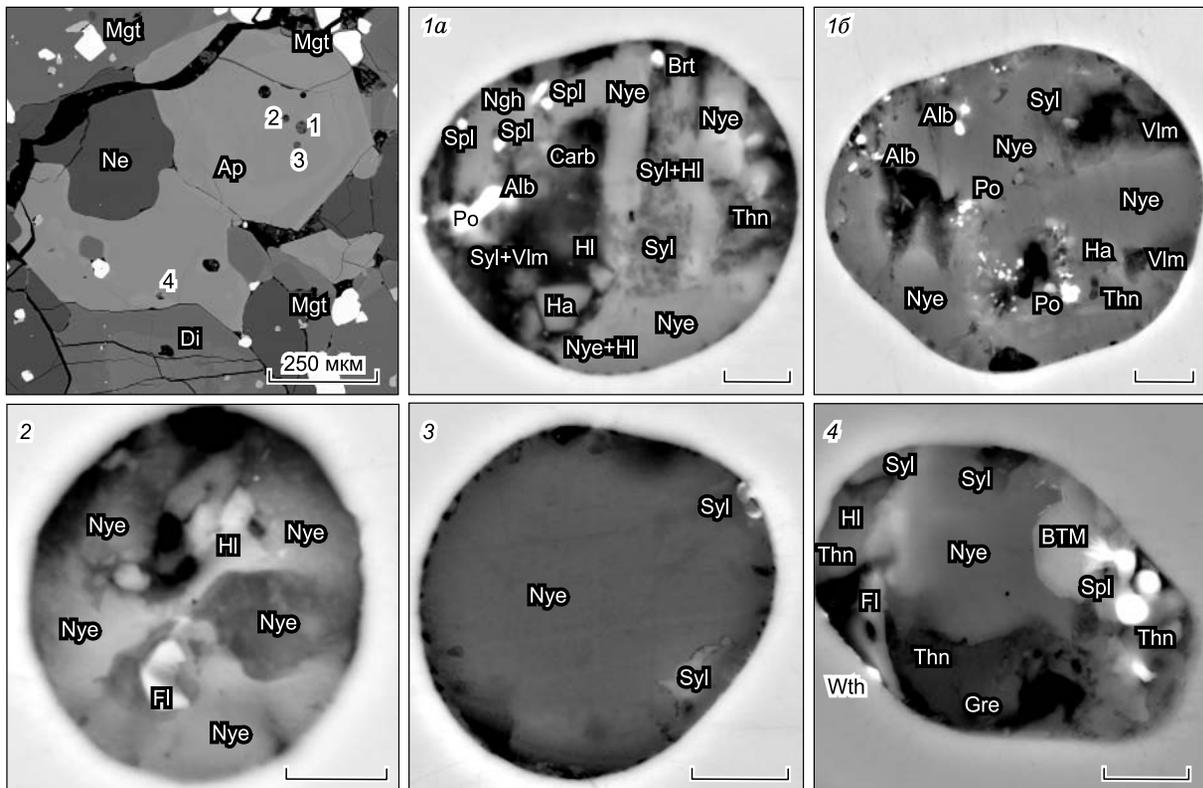


Рис. 6. Первичные солевые включения во фторапатите из ксенолита OL-006-05:

включения 1а и 1б — разные уровни вскрытия включения 1; BSE-изображения; длина масштабной линейки 5 мкм. FI — флюорит; HI — галит; Ngh — нейборит; Wth — витерит; Vlm — виллиомит; Thn — тенардит; Spl — шпинель; Carb — Mg-Fe-карбонат; Syl — сильвин; Brt — барит; Alb — алабандит; Ha — минерал группы гаюина-содалита; Gre — грегориит; BTM — Ba-Ti-слюда; Nye — ньерерит; остальные обозн. см. на рис. 2.

Среди найденных в **диопсиде** включений (размером до 70 мкм) по фазовому составу можно выделить 3 типа: силикатные, силикатно-солевые и сульфидные. Силикатный тип представлен расплавленными включениями (рис. 8, а—г), которые встречаются крайне редко и, как правило, приурочены к центральным светло-зеленым зонам минерала-хозяина. Это первичные, обычно одиночные включения, содержащие стекло и газовый пузырь, иногда субмикронные глобулы и дочерние/ксеногенные фазы (Ti-магнетит, флюорит, барит). Силикатно-солевые включения (см. рис. 8, д—и) полностью раскристаллизованы и образуют цепочки в светло-зеленых центральных зонах минерала-хозяина, поэтому являются для них вторичными. Их фазовый состав и соотношение фаз заметно варьируют. Такие включения содержат ньерерит, грегориит, фторапатит, нефелин, флогопит, эгирин-диопсид, Ti-магнетит, лейцит ?, калиевый полевой шпат, барит, витерит, сильвин, арканит, нейборит, тенардит и Na-Ca-фосфаты и щелочные сульфаты. В некоторых силикатно-солевых включениях расплава был обнаружен когаркоит, редкий сульфат натрия $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$, который ранее был выявлен в составе неактивных натрокарбонатитовых горнито Олдоиньо Ленгаи [Mitchell, 2006]. Силикатно-солевые включения в диопсиде очень похожи по фазовому составу на включения в форстерите, но характеризуются меньшим количеством силикатных фаз. Сульфидные включения (см. рис. 8, к—м) в основном состоят из пирротина (до 0.8 мас. % Ni) и халькопирита, иногда в них присутствуют джерфшерит и пентландит. Они, вероятно, также являются вторичными, поскольку располагаются совместно с карбонатно-солевыми включениями и иногда содержат ньерерит, тенардит и некоторые другие фазы (см. рис. 8, к, л). Джерфшерит в таких включениях, вероятно, является продуктом реакции пирротина с щелочными минералами.

Включения в **Ti-магнетите** (рис. 9, а) были выявлены в отраженном свете и на сканирующем электронном микроскопе. Ti-магнетит часто содержит включения перовскита (до 15 мкм), располагающиеся в центре, реже по периферии кристаллов минерала-хозяина. Редко встречаются одиночные включения расплава, приуроченные к центральным зонам кристаллов минерала-хозяина. Форма их округлая, овальная, размеры достигают 20 мкм. Фазовый состав: стекло + газовый пузырь ± сульфидная глобула ± диопсид ± субмикронные глобулы (хлоридно-сульфатного состава?). Как правило, включения распла-

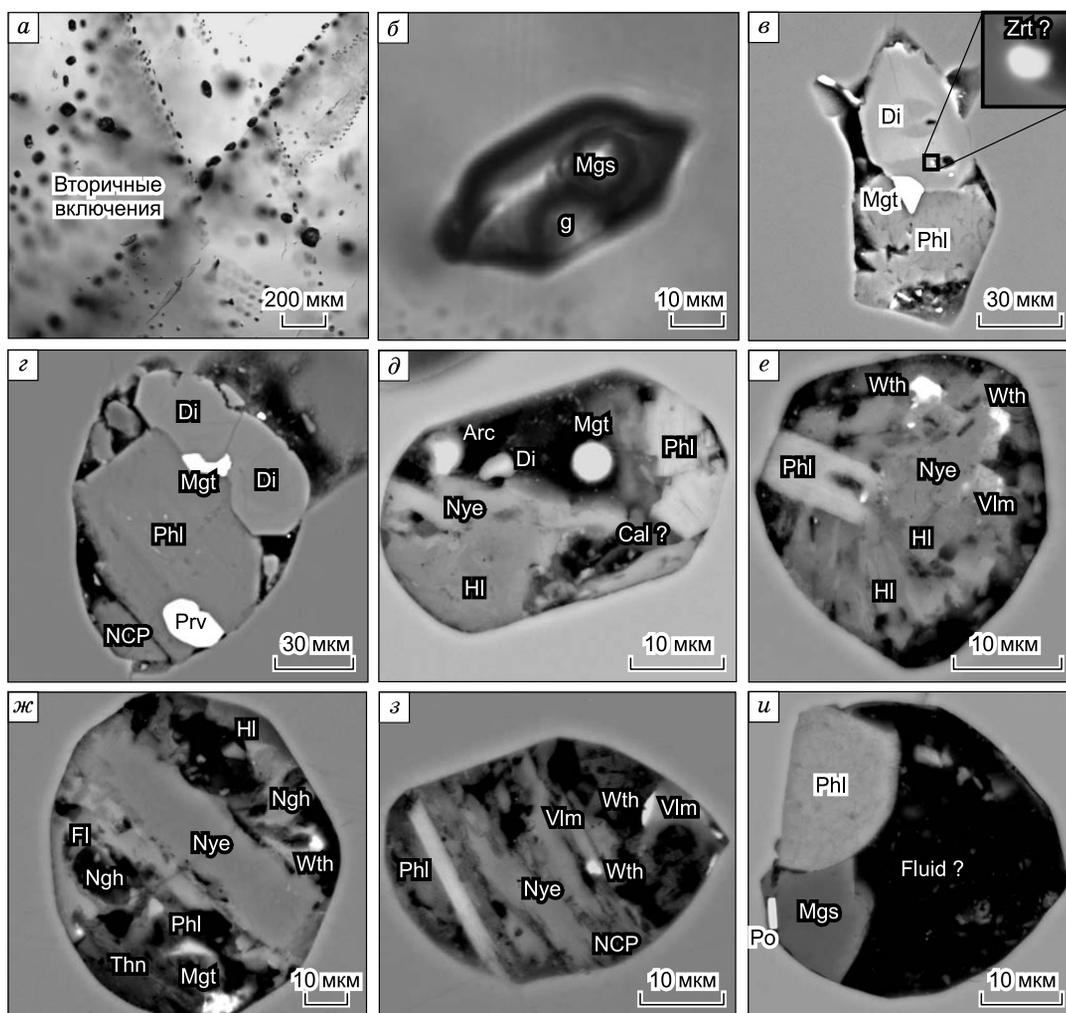


Рис. 7. Существенно карбонатные расплавные и флюидные включения в макрокристаллах форстерита:

a, б — фотографии в проходящем свете, обр. OL-264с; *в, з* — BSE-изображения, обр. OL-006-05; *д—u* — BSE-изображения, обр. OL-264с. Arc — арканит; Mgs — магнетит; Prv — перовскит; Zrt — цирколит (?); NCP — Na-Ca-фосфат; остальные обозн. см. на рис. 2, 5 и 6.

ва присутствуют в Ti-магнетите из перовскит-титанит-магнетитовых обособлений и из оторочки, окружающей форстерит. В целом эти включения по фазовому составу похожи на включения расплава в нефелине.

В центре некоторых кристаллов **перовскита** были встречены включения расплава и кристаллиты нефелина (см. рис. 9, *б*), их размер не превышает 10 мкм. Форма включений расплава округлая, овальная, фазовый состав: стекло + газовый пузырь + Ti-магнетит + флогопит.

Включения в **Ti-андрадите** содержат силикатное стекло, газовый пузырь, глобулы и дочерние фазы, представленные нефелином и диопсидом. Детально они почти не изучались из-за редкости минерала и, как правило, малого размера (до 10 мкм) включений.

ТЕРМОМЕТРИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ

Термометрические исследования проводились с включениями расплава в нефелине и фторapatите из ксенолита ийолита OL-006-05.

В **нефелине** было прогрето около сотни включений расплава, содержащих стекло, газокarbonатную глобулу и субмикронные глобулы. В газокarbonатных глобулах при температурах 540—560 °C карбонатный агрегат переходил в карбонатный расплав. Дальнейшее нагревание приводило к тому, что начинало плавиться силикатное стекло (580—640 °C). При этом газовый пузырь, находившийся в капле

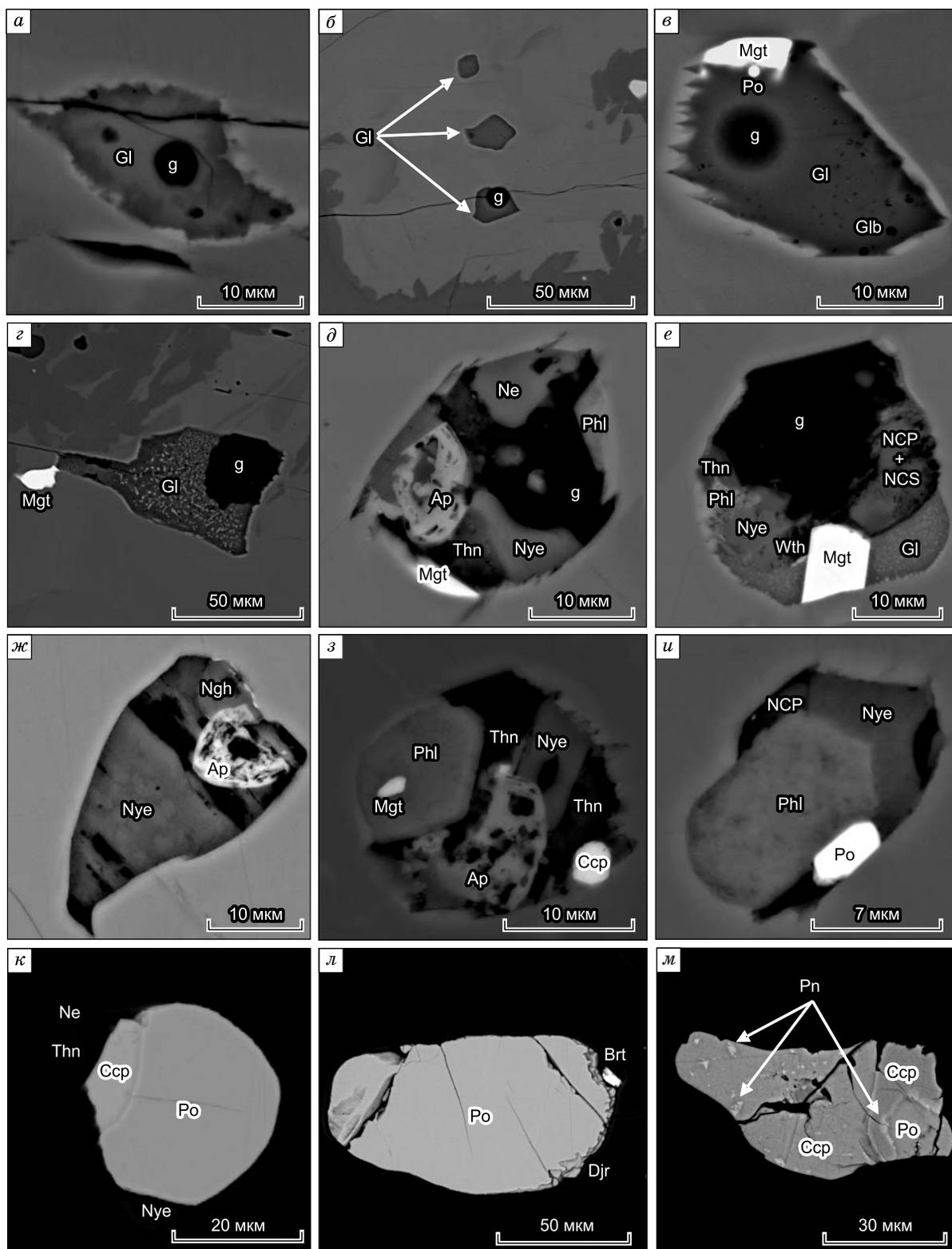


Рис. 8. BSE-изображения включений в диопсиде:

a—г — первичные расплавные; *д—и* — вторичные силикатно-сульфатные; *ж—м* — сульфидные. Ccp — халькопирит; Djr — джерфшерит; Pn — пентландит; NCS — Na-Ca-сульфат; остальные обозн. см. на рис. 2, 5—7.

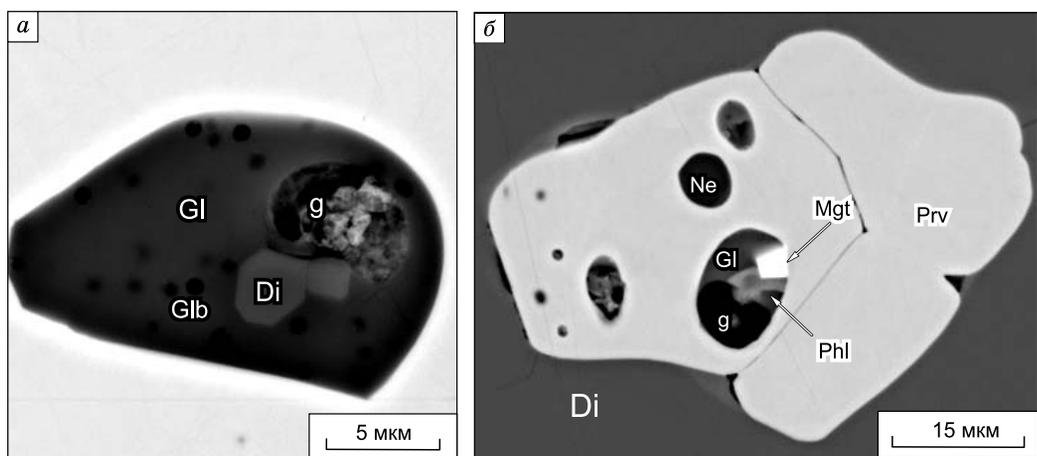


Рис. 9. BSE-изображения включений расплава в рудных фазах:

a — включение (стекло + газовый пузырь + диопсид + субмикронные глобулы) в Ti-магнетите, ксенолит OL-006-05; *б* — расплавленные и кристаллические включения в перовските из диопсида, ксенолит OL-264с. Обозн. см. на рис. 2—5.

карбонатного расплава, округлялся. Далее было возможно появление новообразованных фаз (пузырьков, кристаллов) как в газокarbonатной глобуле, так и в силикатной жидкости. Возникновение и исчезновение (за счет объединения с газокarbonатной глобулой) данных фаз происходило в довольно широком диапазоне температур (620—870 °С). В этом интервале температур присутствующие во включениях субмикронные глобулы постепенно начинали соединяться друг с другом, а затем, приближаясь к газокarbonатной глобуле, объединялись с ней. Последующее повышение температуры приводило к тому, что в газокarbonатной глобуле полностью исчезали мелкие пузырьки, а, начиная с 870 °С, довольно быстро уменьшался и крупный газовый пузырь. Гомогенизация в газокarbonатной глобуле была зафиксирована в одном включении при температуре 910 °С. Дальнейшее нагревание (до 1100 °С) не приводило к каким-либо фазовым изменениям, либо происходила разгерметизация включений. Полной гомогенизации включений расплава в нефелине (исчезновения капли карбонатного расплава в силикатной жидкости) достичь не удалось. Следует отметить, что после сброса температуры включения приобретали исходный фазовый состав (стекло + газокarbonатная глобула). Ранее подобное поведение при термических экспериментах было описано для расплавных включений в нефелине из нефелинитов Олдоиньо Ленгаи [Sharygin et al., 2012].

Термометрические эксперименты с солевыми включениями во **фторapatите** показали, что тонкораскристаллизованный агрегат при температуре 560 °С полностью переходил в расплав. Нередко при дальнейшем нагревании появлялись фазы (около 600 °С), которые сразу же начинали округляться и впоследствии объединялись с газовым пузырем. По-видимому, эти фазы представляли собой капли расплава, предположительно хлоридного, фторидного и/или сульфатного состава. Мультистадийные ликвационные явления при прогреве включений расплава встречаются очень редко и отмечались в единичных случаях [Panina, 2005; Sharygin et al., 2012]. Последующее повышение температуры приводило к уменьшению газового пузыря, который исчезал при 850 °С в удлиненных включениях. Гомогенизация подавляющей части округлых включений происходила в интервале 1050—1080 °С, реже при температурах 930—960 °С. При сбросе температуры включения приобретали исходный фазовый состав. Ранее подобное поведение при термических экспериментах было описано для расплавных включений во фторapatите из нефелинитов Ленгаи [Sharygin et al., 2012].

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Исследования проводились с включениями расплава в нефелине из обр. OL-006-05 и флюидными и расплавными включениями в форстерите из обр. OL-264с.

Во включениях расплава в **нефелине** методом КР-спектроскопии определялся фазовый состав карбонатной оторочки, окружающей газовый пузырь, наличие летучих в газовом пузыре и стекле, а также диагностировались прозрачные дочерние фазы. Карбонатный агрегат во включениях в нефелине гигроскопичен и на поверхности быстро замещается [Zaitsev, Keller, 2006; Zaitsev et al., 2008], поэтому для анализа использовались невскрытые включения. Однако тогда возникает трудность в том, что спектры могут содержать пики, характерные для минерала-хозяина. Рамановские спектры тонкораскристал-

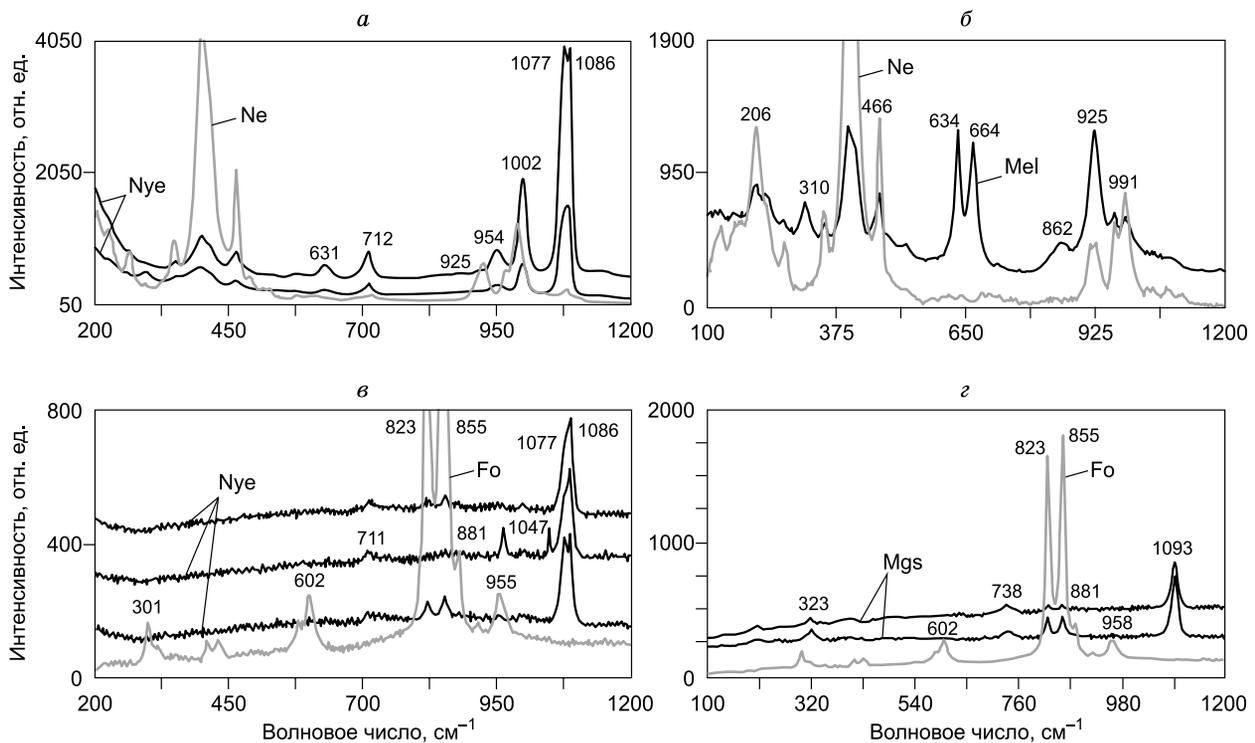


Рис. 10. Рамановские спектры:

a — ньерерита из включения в нефелине (см. рис. 5, *м*); *б* — алюмоакерманита (Mel) из включения в нефелине (см. рис. 5, *з*); *в* — ньерерита из включений в форстерите (см. рис. 7, *жс*); *г* — магнезита из включений в форстерите (см. рис. 7, *и*).

лизованного карбонатного агрегата (рис. 10, *a*) из крупных газокarbonатных глобул во включениях расплава в нефелине, характеризуются наличием следующих полос колебаний (в см^{-1}): 631, 711, 954, 1002 и в области 1075—1086. Два интенсивно проявленных пика в области 1076—1086 см^{-1} и колебания в области 711 см^{-1} отвечают группе $(\text{CO}_3)^{2-}$. Отчетливый пик в области 1002 см^{-1} и слабый, не всегда проявленный пик в районе 631 см^{-1} указывают на присутствие серы в виде группы $(\text{SO}_4)^{2-}$. Также на спектрах иногда отмечается небольшой пик в районе 954 см^{-1} , который соответствует колебаниям группы $(\text{PO}_4)^{3-}$ [Зайцев и др., 2008; Зайцев, 2010]. Отсутствие каких-либо колебаний в области спектра 3000—4000 см^{-1} указывает на то, что минералы не содержат H_2O и (OH) -группу. Интенсивный пик 1076 см^{-1} является основным в грегориите, а пик 1086 см^{-1} наиболее характерен для ньерерита. Отчетливый пик в области 1002 см^{-1} может присутствовать как в грегориите, так и в ньерерите. Пик около 711 см^{-1} характерен для ньерерита. Слабо проявленные колебания в районе 631 и 954 см^{-1} отвечают грегорииту. Вероятно, тонкораскристаллизованный агрегат из оторочки представлен смесью различных минералов, среди которых присутствуют Na-Ca-карбонаты, главным образом ньерерит и грегориит.

На спектрах стекол вскрытых включений в нефелине присутствует интенсивный пик 398 см^{-1} . Также отмечаются пики 937 и 1065 см^{-1} , иногда данные пики проявлены очень слабо. На спектрах стекол двух включений в интервале 3000—4000 см^{-1} был зафиксирован слабый пик в области 3570 см^{-1} , что, вероятно, указывает на присутствие H_2O или (OH) -группы.

Спектры газовых пузырей из двухфазных включений (силикатное стекло + газовый пузырь) очень похожи на рамановские спектры, отвечающие нефелину. Это, вероятно, указывает на то, что концентрации газов в этих усадочных пузырях — ниже предела обнаружения прибора.

Рамановские спектры также были получены для прозрачной фазы из нескрытых расплавных включений в нефелине (см. рис. 5, *з*). На этих спектрах (см. рис. 10, *б*) присутствуют полосы валентных колебаний в области 200—1200 см^{-1} . Спектры характеризуются присутствием пиков 310, 634, 664 и 862 см^{-1} . Они указывают на то, что кристалл представлен минералом группы мелилита, что впоследствии было подтверждено микронзондовыми данными (EDS и WDS методы).

В **форстерите** методом рамановской спектроскопии были изучены нескрытые флюидные и расплавные включения. Благодаря этому удалось выделить два типа включений, различающихся по составу присутствующих в них карбонатов. В форстерите встречаются включения с Na-Ca-карбонатами и включения, содержащие магнезит.

КР-спектры Na-Ca-карбонатов (см. рис. 10, в) характеризуются наличием следующих пиков (в см⁻¹): 711, 958, 1047 и двойного пика в области 1077—1086. Пики при 711 и в области 1077—1086 см⁻¹ указывают на присутствие во включениях ньеререита. Пики 958 и 1077 см⁻¹ типичны для грегориита. Наличие других пиков на КР-спектрах не исключает присутствия других минералов, и, вероятно, включения содержат смесь Na-Ca-карбонатов.

Рамановские спектры магнезита (см. рис. 10, г) характеризуются наличием следующих пиков (в см⁻¹): 323, 738 и наиболее интенсивным 1092. При этом спектры не имеют пиков в области колебаний воды и (ОН)-группы (2800—3800 см⁻¹). Все это отличает его от гидромагнезита, характеризующегося наиболее интенсивным пиком при 1118 см⁻¹.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СТЕКОЛ ВКЛЮЧЕНИЙ РАСПЛАВА

В минералах ийолитов были проанализированы составы остаточных стекол включений, а также составы прогретых стекол в нефелине из обр. OL-006-05. Полученные данные приведены в табл. 2 и на рис. 11.

Химические составы силикатных стекол в негретых включениях в минералах ийолитов варьируют в широких пределах. Все стекла являются агапитовыми (молярное (Na + K)/Al-отношение меняется от 1.1 до 4.5) и ультраосновными или основными. Стекла первичных включений расплава в диопсиде по сравнению со стеклами включений расплава в нефелине содержат более высокие концентрации Al₂O₃, K₂O и SiO₂, а содержания FeO и CaO в них несколько ниже. По сравнению с ними стекло в Тi-магнетите характеризуется большими концентрациями SiO₂. Стекла прогретых включений в нефелине обычно характеризуются большими количествами CaO и летучих, особенно SO₃, иногда меньшими содержаниями SiO₂ и Na₂O, при этом они также имеют значительные вариации состава. Следует отметить, что в интерстициях между зёрнами минералов ийолитов иногда встречается стекло основной массы.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) стекол включений силикатного расплава в минералах ийолитов и стекла основной массы (образцы OL-006-05 и OL-264с)

№ п/п	Фазовый состав	n	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	Cl	SO ₃	Сумма
1	Gl+g+Adr+Ap+Glob	6	46.46	1.46	6.78	12.12	0.53	1.20	7.09	0.09	0.26	14.61	5.97	0.62	0.79	0.37	1.48	99.83
2	Gl+g+Cpx	3	48.61	1.28	9.95	8.68	0.49	1.27	4.74	0.05	0.25	12.98	6.59	0.22	0.63	0.17	0.68	96.59
3	Gl+g+Mel	1	52.71	0.54	10.83	7.49	0.38	2.26	3.09	0.21	0.27	13.54	5.90	0.14	0.49	0.20	0.17	98.22
4	Gl+g	3	51.46	0.56	12.07	8.33	0.43	1.20	2.71	0.13	0.26	13.32	6.71	0.12	0.50	0.17	0.34	98.31
5	Gl+g+Cpx+Po+Glob	1	46.91	1.92	8.04	11.46	0.61	0.95	5.21	0.13	0.29	13.98	6.29	0.12	0.65	0.40	1.49	98.45
6	Gl+GC+Po+Glob	1	50.90	0.69	10.41	7.89	0.43	1.71	5.23	0.15	0.07	6.43	5.39	—	0.40	0.37	1.32	91.39
7	Gl+g	1	49.74	1.57	20.54	4.39	0.17	0.29	1.19	0.15	0.22	11.16	7.40	0.22	0.42	0.25	0.17	97.88
8	Gl+g+Po ?	4	50.27	1.48	17.32	5.64	0.29	0.54	1.08	0.18	0.01	3.73	10.61	—	0.51	0.24	0.17	92.07
9	Gl+g+Mgt	1	54.62	0.70	21.03	3.02	—	—	—	—	—	5.96	12.30	0.27	—	0.16	—	98.06
10	»	1	50.94	2.80	16.63	9.08	0.35	1.31	—	—	—	4.23	11.72	—	—	—	—	97.06
11	Gl+g+Mgt+Po+Glob	1	51.62	1.00	18.10	4.36	—	—	0.57	0.55	—	8.90	11.18	0.23	—	0.36	0.22	97.09
12	Gl+g+Po	1	46.30	1.18	15.39	9.55	0.47	1.02	2.87	0.26	0.20	13.41	7.13	0.84	0.48	0.41	0.65	100.16
13	Gl+g+Cpx+Glob	2	42.64	3.05	8.56	13.20	0.46	2.25	3.18	0.30	0.16	15.12	6.34	0.86	0.58	0.60	1.81	99.11
14	Gl	3	44.29	3.03	6.95	14.95	0.57	1.42	4.36	0.45	0.19	13.22	5.76	0.69	0.61	0.79	1.88	99.16
15	»	2	41.47	3.29	4.69	16.92	0.78	1.61	8.33	0.69	0.01	5.33	3.91	—	0.62	0.76	2.37	90.78
16	»	2	37.81	2.68	4.82	16.36	0.74	1.48	8.85	0.68	0.11	3.58	3.85	—	0.70	0.78	2.55	84.99
17	»	2	40.71	3.00	5.31	16.30	0.73	1.50	7.80	0.67	0.04	6.08	4.28	—	0.47	0.73	2.68	90.30
18	»	2	44.34	3.45	5.67	15.71	0.70	1.74	7.25	0.75	—	6.01	4.60	—	0.73	0.80	2.37	94.12
19	Gl+g	2	48.27	0.53	11.45	6.78	0.36	1.27	7.02	—	0.42	13.10	5.54	0.00	—	0.28	0.19	95.19
20	Gl+GC+Glob	1	42.23	1.52	4.35	10.96	0.56	2.04	8.84	0.68	0.69	10.93	4.61	1.31	1.13	0.48	2.10	92.43
21	Gl+GC+Po	2	38.76	2.84	4.49	11.36	0.78	2.39	7.57	0.23	0.82	13.30	5.62	1.48	0.40	0.43	3.89	94.34
22	Gl+GC	2	40.71	2.06	5.08	10.01	0.45	1.89	9.69	0.00	0.77	13.62	5.18	1.96	0.00	0.48	2.14	94.02

Примечание. 1—6 — стекла включений в нефелине, OL-006-05, WDS; 7, 8 — стекла включений в клинопироксене, OL-006-05, WDS; 9—11 — стекла включений в клинопироксене, OL-264с, EDS; 12, 13 — стекла включений в титаномагнетите, OL-006-05, WDS; 14—18 — стекло основной массы, OL-006-05, WDS; 19—22 — стекла прогретых включений в нефелине, OL-006-05, EDS; прочерк — не определялось или ниже предела обнаружения; n — количество анализов; g — газовый пузырь, Gl — силикатное стекло, GC — газокarbonатная глобула, Glob — субмикронные глобулы (карбонатного состава?) в стекле; остальные обозн. минералов см. рис. 2, 5.

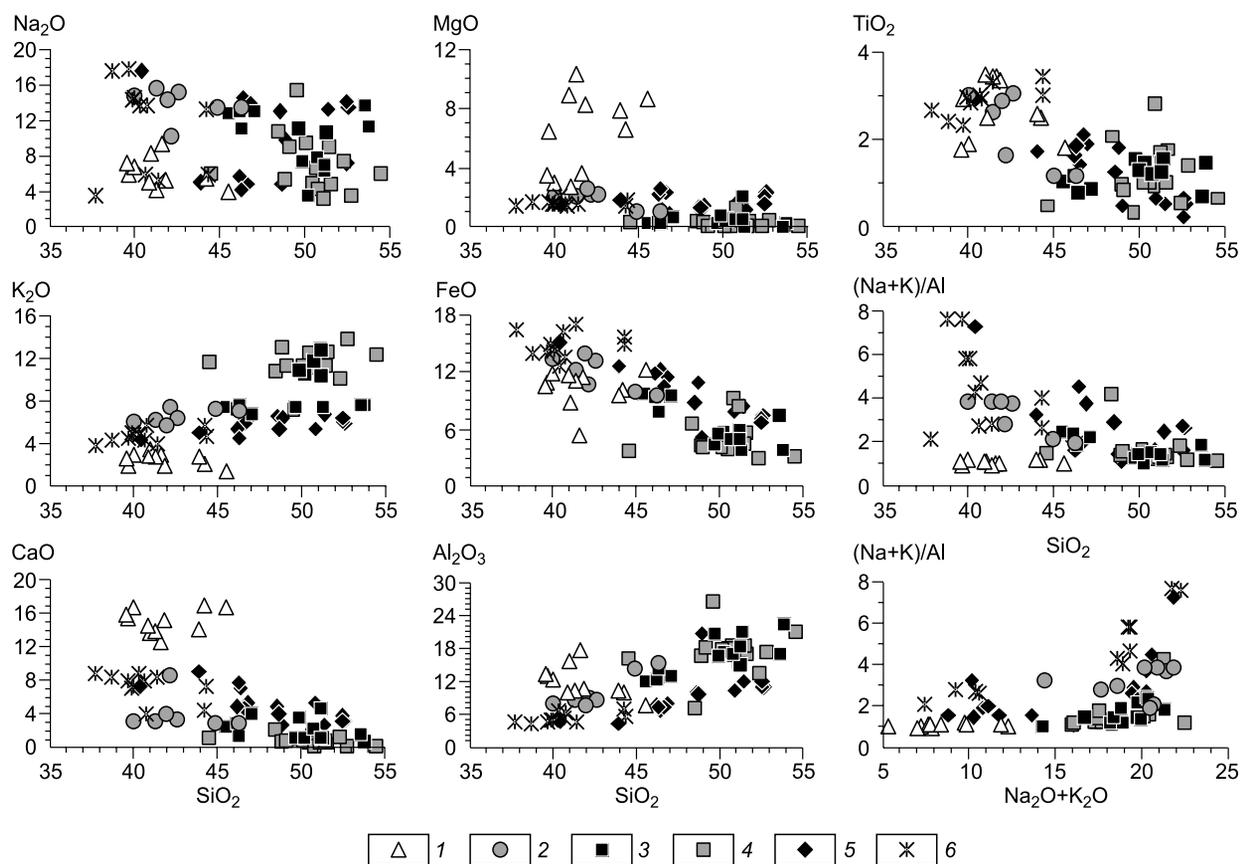


Рис. 11. Вариации состава (мас. %) силикатных стекол включений расплава в минералах в сопоставлении со стеклом основной массы и ийолитами:

1 — ийолиты [Dawson et al., 1995 и авторские данные]; 2 — стекла включений в Тi-магнетите, обр. OL-006-05; 3 — стекла включений в диопсиде, обр. OL-006-05; 4 — стекла включений в диопсиде, обр. OL-264с; 5 — стекла включений расплава в нефелине, обр. OL-006-05; 6 — стекло основной массы, обр. OL-006-05.

Оно окрашено в коричневый цвет, редко встречается зеленое стекло. Химический состав его также сильно варьирует, а $(Na + K)/Al$ -отношение равно 2.1—7.6. При высоких концентрациях SiO_2 оно близко стеклу включений в нефелине. По химическому составу интерстициальное стекло из изученных образцов отличается от стекла основной массы из проанализированных ранее оливин-слюдяных ийолитов большим содержанием TiO_2 , но меньшими количествами SiO_2 [Dawson et al., 1995]. Различия в составе стекол основной массы между изученными образцами и другими типами ийолитов значительны только по содержанию SiO_2 [Dawson et al., 1995]. Стекла включений расплава в минералах ийолитов по сравнению со стеклом основной массы обогащены SiO_2 и Al_2O_3 . По сравнению с валовым составом породы стекла включений содержат больше SiO_2 , они являются менее магниальными и менее кальциевыми, а сумма щелочей в них превышает эту величину для породы в 3 раза.

В целом стекла изученных включений имеют две тенденции: 1) увеличение концентраций Na_2O с 4 до 18 при уменьшении SiO_2 от 55 до 39 мас. %; 2) увеличение концентраций Na_2O с 4 до 10 при уменьшении SiO_2 от 53 до 34 мас. % (см. рис. 11). При этом поздние нефелин и Тi-магнетит содержат включения, стекла которых являются наиболее железистыми и апгаитовыми, но содержат меньше SiO_2 и Al_2O_3 , чем стекла включений в более раннем диопсиде.

Силикатное стекло во включениях в форстерите не анализировалось, а во фторапатите не выявлено.

Вариации состава остаточных стекол (см. рис. 11, табл. 2) определяются исходным составом расплава, захваченного минералом в качестве включения, а также количеством и составом дочерних фаз, образующихся в нем после захвата.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДОЧЕРНИХ ФАЗ

Для анализа химического состава дочерних фаз отбирались наиболее крупные включения с размером дочерних/ксеногенных фаз более 5 мкм. Было обнаружено большое количество минералов: ньер-

реит, флогопит, фторапатит, клинопироксен, Тi-гранат, мелилит, галит, сильвин, витерит, барит, флюорит, виллиомит, тенардит и др. Необходимо отметить, что не всегда удается корректно проанализировать состав дочерних фаз, поскольку они имеют малые размеры, и неизбежен захват соседних минералов. В связи с этим идентификация фаз в большинстве случаев проводилась по EDS-спектрам и картам распределения элементов. Наиболее интересные и представительные данные приведены в табл. 3 и 4.

Na-Ca-карбонаты, среди которых были найдены ньеререит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ и реже грегориит $(\text{Na,K,Ca})_{1-2}\text{CO}_3$, являются наиболее часто встречающимися во включениях минералами. Они слагают карбонатную часть газокarbonатной глобулы во включениях в нефелине (см. рис. 5, δ — ж , κ — м), а также встречаются во включениях во фторапатите (см. рис. 6), в форстерите (см. рис. 7, δ — з) и диопсиде (см. рис. 8, δ — и). Химические составы ньеререита (EDS-метод) из включений в минералах ийолитов близки к составу ньеререита из натрокарбонатитов Олдоиньо Ленгаи [Зайцев и др., 2008].

Для включений во фторапатите, представленных тонкораскristализованным агрегатом, по EDS-спектрам удалось получить валовой состав для одного включения из обр. OL-006-05 (анализируемая площадь 10×10 мкм, см. рис. 6, 1б , мас. %): Na_2O 21.4; K_2O 8.2; CaO 20.5; MgO 1.7; FeO 3.2; MnO 0.4; BaO 1.3; SrO 1.4; SiO_2 2.2; SO_3 1.3; P_2O_5 0.4; F 3.9; Cl 0.9 (сумма 66.8); что очень близко к среднему составу натрокарбонатита [Keller, Zaitsev, 2012].

Клинопироксен в качестве дочерней фазы встречается в большинстве найденных включений в разных минералах. Он имеет широкие вариации состава. Клинопироксен во включениях в нефелине представлен диопсидом, который характеризуется повышением концентраций MgO и SiO_2 и уменьшением содержаний Na_2O и FeO от центра к краю. Во включениях в форстерите также встречается диопсид, у которого центральные зоны являются более магниезиальными, а краевые зоны содержат больше FeO . Такая же эволюция состава характерна и для зерен породообразующего диопсида. В силикатно-солевых включениях в диопсиде иногда появляется эгирин.

Магнетит выявлен как фаза включений во всех других минералах. Он обогащен TiO_2 (до 10.3 мас. %) и по составу близок к Тi-магнетиту из основной массы ийолитов (см. табл. 1 и 3).

Таблица 3.

Химический состав (мас. %) дочерних фаз из включений в минералах оливин-флогопитовых ийолитов

Минерал-хозяин	Обр. OL-006-05								Обр. OL-264c								
	Ol		Ne				Ap		Cpx			Ol					
Доч. фаза	Mgt	Cpx*	Mel		Adr*		Ap	Cpx	Nye	Nye	Nye	Mgt	Ap	Phl	Nye	Cpx	Phl
Компонент			ц	к	ц	к											
	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
SiO_2	—	53.22	45.36	45.46	33.02	31.24	0.83	49.62	—	—	—	—	—	39.75	—	53.83	41.67
TiO_2	7.16	1.42	0.04	—	7.03	11.87	—	1.37	—	—	—	9.97	—	3.24	—	0.52	0.95
Al_2O_3	0.25	0.53	6.97	7.50	0.74	0.71	—	0.69	—	—	—	—	—	12.22	—	—	7.50
Fe_2O_3	57.00	2.61	0.00	0.75	22.64	18.13	—	7.63	—	—	—	—	—	—	—	2.02	—
FeO	31.21	2.75	4.05	4.03	3.22	4.65	0.29	13.03	—	—	0.35	79.87	0.55	11.04	0.82	2.04	12.81
MnO	0.77	0.10	0.09	0.17	0.41	0.49	0.02	0.92	—	—	0.40	1.60	—	0.22	—	—	0.36
MgO	3.77	15.55	6.77	5.93	0.63	0.91	—	5.60	—	—	0.18	0.70	—	19.82	0.66	16.50	23.15
CaO	—	23.44	30.27	28.41	31.79	30.46	53.67	18.49	25.0	27.84	24.85	—	49.77	—	24.68	24.54	—
Na_2O	—	0.95	5.12	5.77	0.09	0.50	0.21	2.79	22.5	15.81	16.53	—	0.74	0.43	19.36	0.42	0.61
K_2O	—	—	0.25	0.56	—	—	—	—	4.7	7.30	7.24	—	0.54	9.35	5.38	—	9.47
SrO	—	—	1.57	1.72	—	—	0.98	—	0.6	1.48	1.60	—	—	—	2.06	—	—
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.73	1.25	—	—	—	0.95	—	—
P_2O_5	—	—	—	—	—	—	39.96	—	1.0	0.99	0.62	—	38.63	—	2.29	—	—
F	—	—	—	—	—	—	3.03	—	—	—	—	—	3.52	1.45	—	—	1.09
Cl	—	—	—	—	—	—	0.03	—	0.2	0.21	0.07	—	0.17	—	0.20	—	—
SO_3	—	—	—	—	—	—	0.12	—	2.9	1.27	5.44	—	0.60	—	1.20	—	—
Сумма	100.16	100.57	100.49	100.30	99.57	98.96	99.14	100.14	57.40	55.63	58.53	92.14	94.52	97.52	57.60	99.87	97.61
Метод	WDS								EDS								

Примечание. ц — центр кристалла; к — край кристалла; в скобках — количество анализов; Mel — мелилит; обозначения минералов см. на рис. 2—8; Fe_2O_3 и FeO рассчитаны по стехиометрии. Cpx* содержит 0.14 мас. % ZrO_2 ; Adr* содержит 0.16 и 0.11 мас. % ZrO_2 в центре и на краю соответственно.

Таблица 4. Химический состав (EDS, мас. %) минералов из сульфидных ассоциаций в ийолитах

№ п/п	Фазовый состав	Фаза	n	S	Fe	Ni	Cu	Co	Cl	K	Tl	Сумма
1	Cpx+Gl+g+Po+Glob	Po	1	39.31	57.88	1.69	0.25	0.35	—	—	—	99.48
2	Cpx+Gl+g+Po	Po	1	37.46	57.70	1.70	—	0.49	—	—	—	97.35
3	Tl-Djr+Ne	Djr	2	32.35	39.95	0.65	11.71	—	1.35	8.90	4.23	99.14
4	Phl+Ap+Po+Nye	Po	1	37.80	57.96	0.49	0.62	0.43	—	—	—	97.30
5	Mgt+Nye+Po+Phl+Wth+Ngh	Po	1	37.92	59.03	0.35	0.34	0.40	—	—	—	98.04
6	Po+Brn+Djr+Gln	Po	1	36.42	57.72	0.70	1.41	0.51	—	—	—	96.76
7	Po+Djr	Po	1	38.00	58.66	1.34	—	—	—	—	—	98.00
8	Po+Djr	Djr	1	34.40	41.85	1.00	12.88	0.35	0.52	5.25	—	96.25
10	Po+Сср	Po	ц	1	38.07	59.49	0.62	0.97	0.81	—	—	99.96
к			1	37.96	58.71	0.72	0.77	0.42	—	—	—	98.58
12		Сср	1	35.16	41.77	—	21.09	0.37	—	—	—	98.39
13	Сср+Po+Pn	Сср	4	35.49	39.67	0.35	24.13	0.20	—	—	—	99.84
14		Po	1	36.69	57.00	4.06	1.78	0.49	—	—	—	100.02
15		Pn	1	33.94	38.87	22.18	4.64	0.67	—	—	—	100.30
16		Pn	1	34.40	38.95	16.88	7.54	0.54	—	—	—	98.31
17	Po+Djr+Brt	Po	1	38.01	61.21	0.83	0.89	0.32	—	—	—	101.26
18	Prv+Po+Mgt	Po	1	36.91	52.94	7.73	—	0.68	—	—	—	98.26
19	Po	Po	1	36.76	50.46	9.76	0.25	0.84	—	—	—	98.07
20	Po+Djr	Po	2	38.38	57.58	2.84	0.52	—	—	—	—	99.32
21	Po+Mgt	Po	2	38.07	58.81	2.37	0.32	—	—	—	—	99.57
22	Po+Djr	Po	3	37.98	59.05	1.77	0.32	0.59	—	—	—	99.71
23	Po+Djr+Fe-silicate	Po	1	37.50	58.47	2.14	0.33	0.58	—	—	—	99.02
24	Po	Po	1	36.91	50.59	8.65	—	0.65	—	—	—	96.80
25	Po+Mgt	Po	1	36.28	55.12	5.68	—	0.57	—	—	—	97.65
26	Po	Po	1	37.23	51.37	9.06	—	0.55	—	—	—	98.21

Примечание. 1, 2 — сульфидные глобулы во включениях в нефелине, обр. OL-006-05; 3—5 — сульфидные глобулы во включениях в клинопироксене, обр. OL-254с; 6—17 — сульфидные включения в клинопироксене, обр. OL-254с; 18 — сульфидное включение во флогопите из оливина, обр. OL-006-05; 19 — сульфидное включение в оливине, обр. OL-006-05; 20—26 — сульфидные обособления в основной массе; Brn — борнит; Gln — галенит; обозначения других минералов см. на рис. 2, 6 и 7; n — количество анализов.

Во фторапатите (F — до 3.1 мас. %) из включений в нефелине и форстерите в небольших количествах (не более 1 мас. %) присутствуют SrO, Cl, SiO₂, SO₃, FeO и Na₂O.

Кристаллы **Тi-граната**, обнаруженные в расплавных включениях в нефелине (см. рис. 5, з), оптически однородны, но при этом в центральных частях зерен концентрации SiO₂, FeO, CaO выше, а TiO₂ ниже, чем на периферии кристаллов. Следует отметить, что Ti-гранат (шорломит) из включений в нефелине отличаются от Ti-граната (Ti-андрадит), встреченного в основной массе ийолитов, более высоким содержанием TiO₂, но меньшими — SiO₂ и FeO (см. табл. 1 и 3).

Минерал группы **мелилита** (см. рис. 5, з), по химическому составу относящийся к алюмоакерманиту [Wiedenmann et al., 2009, 2010], был найден во включениях в нефелине. Следует отметить, что присутствие мелилита во включениях несколько необычно, поскольку этот минерал не был обнаружен в изученных ийолитах, хотя это не противоречит составу породы. Кристаллы алюмоакерманита выглядят однородными, однако характеризуются повышением содержания FeO и понижением — CaO и MgO от центра к краю.

Арканит K₂SO₄ в малых количествах встречается в первичных включениях во фторапатите и вторичных включениях в форстерите и диопсиде. Минерал был идентифицирован по EDS-спектрам, элементным картам и наиболее высоким содержаниям K₂O и SO₃ (32.1 и 22.5 мас. % соответственно), концентрации CaO и Na₂O не превышают 1.0 мас. %.

Когаркоит NaSO₄F был обнаружен во вторичных силикатно-солевых включениях в диопсиде. Его химический состав близок к идеальному (EDS, в мас. %): Na₂O 53.2; SO₃ 42.6; F 11.4; CaO 0.4; K₂O 0.2; P₂O₅ 0.3.

Флогопит во включениях встречается главным образом в форстерите, реже в диопсиде. Флогопиты из включений в форстерите и его оторочки близки по составу. По сравнению с породообразующей слюдой флогопит из включений в диопсиде характеризуется большими концентрациями SiO₂ и MgO.

Zr-фаза (рис. 7, *в*) была обнаружена в одном включении в оливине. Ее химический состав получить не удалось из-за крайне малого размера. Однако элементные карты по присутствию Ca, Ti, Zr и отсутствию Si позволяют отнести эту фазу к кальцититу $\text{CaZr}_3\text{TiO}_9$ или цирконолиту $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$.

Магнетит встречается только во флюидных и/или расплавных включениях в форстерите из обр. OL-264с. Он был идентифицирован с помощью КР- и EDS-спектров. Магнетит является высокожелезистым и характеризуется следующими вариациями состава (мас. %): MgO — 32.4—34.5; FeO — 12.4—13.7; MnO — 0.4—0.6; CaO — до 0.4.

Na-Са-фосфат был найден во вторичных включениях в оливине (см. рис. 7, *з*) и клинопироксене (рис. 8, *е, и*). Малые размеры фазы не позволили точно проанализировать состав, но, согласно картам распределения элементов, он представлен накафитом $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)\text{F}$ или канафитом $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Сульфиды в изученных образцах встречаются в виде сульфидных глобул во включениях силикатного и карбонатного состава, сульфидных включений в породообразующих минералах и сульфидных обособлений в основной массе ийолитов.

Сульфидные глобулы присутствуют во включениях в нефелине, диопсиде, фторапатите и Ti-магнетите, но проанализировать их состав не всегда возможно из-за малого размера (< 1—2 мкм) и захвата соседних минералов. Во включениях в нефелине они представлены Ni-Co-содержащим пирротином (до 1.7 и 0.5 мас. % Ni и Co соответственно). Во включениях во фторапатите присутствуют пирротин и алабандин. Вторичные включения в диопсиде содержат сульфидные глобулы, представленные пирротином (до 2.8 мас. % Ni), галенитом, Ti-содержащим джерфшеритом (до 4.5 мас. % Ti) и халькопиритом.

Сульфидные включения (см. рис. 8, *к—м*) в фенокристах диопсида характеризуются наибольшим разнообразием. Они содержат пирротин или MSS (до 4.1 мас. % Ni), халькопирит, галенит и пентландит, реже джерфшерит и его Ti-содержащую разновидность (до 4.8 мас. % Ti). Кроме того, в одном из сульфидных включений в диопсиде из обр. OL-264с были обнаружены субмикронные Ag-содержащие сульфидные фазы и борнит (?). Сульфидные включения в оливине представлены наиболее никелистым пирротинном или MSS (до 9.8 мас. % Ni).

Сульфидные обособления в основной массе, как правило, приурочены к реакционной кайме вокруг макрокристов форстерита и представлены Ni-пирротинном или MSS (до 8.7 мас. % Ni), иногда в них присутствует джерфшерит. Представительные анализы сульфидных минералов приведены в табл. 4.

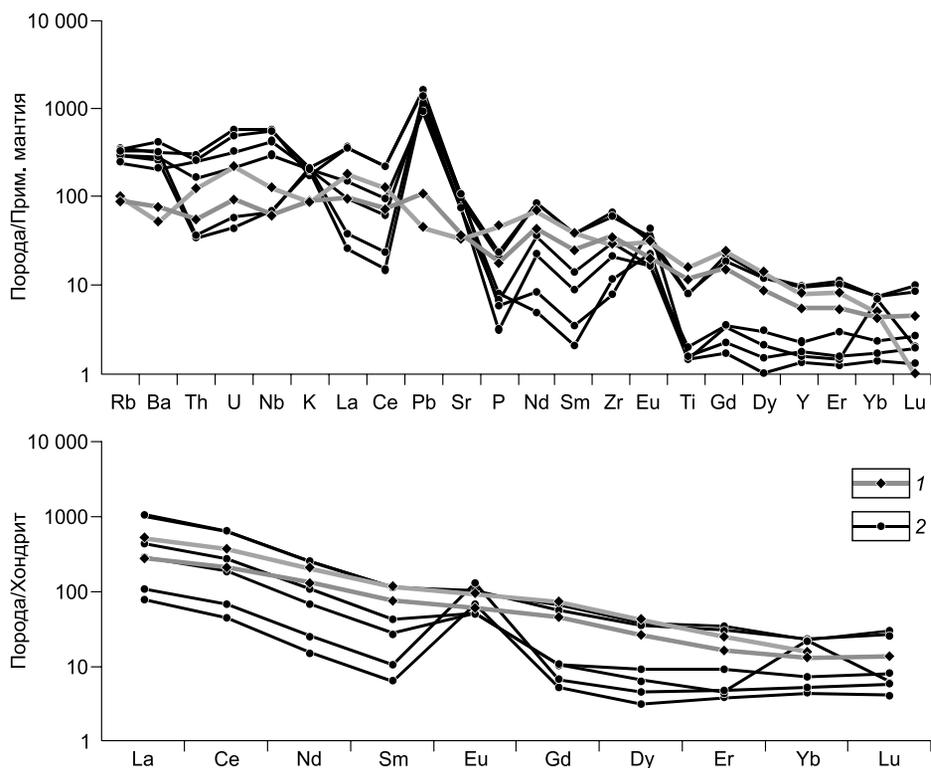


Рис 12. Спектры распределения несовместимых и редкоземельных элементов для оливин-слюдяных ийолитов обр. OL-006-05 и OL-264с (1) и стеклов расплавных включений в нефелине из обр. OL-006-05 (2).

Содержания элементов нормированы по составу примитивной мантии [Sun, McDonough, 1989] и хондрита CI [McDonough, Sun, 1995].

Таблица 5. Химический состав стекол включений в нефелине и валовой состав оливин-слюдяных пйолитов, образцы OL-006-05 и OL-264c

Компонент	Стекла включений, обр. OL-006-05						Ййолит	
	(6)	(3)	(3)	(3)	(2)	(3)	OL-006-05	OL-264c
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	0.22	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	—	—
SrO	0.06	—	—	—	—	—	—	—
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	0.40
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	99.85	99.70	100.36	100.06	99.94	100.49	98.63	98.01
La	254	246	18	67	105	27	125	67.3
Ce	398	394	27	112	173	42	228	132
Pr	—	—	—	—	—	—	25.7	15.4
Nd	117	117	6.8	31	50	12	95.2	60.6
Sm	18	17	0.94	4.0	6.4	1.6	17.3	11.3
Eu	5.4	5.9	3.8	2.9	2.9	7.4	5.31	3.45
Gd	13	11	1.0	2.1	2.1	1.3	14.6	9.19
Tb	—	—	—	—	—	—	2.00	1.25
Dy	9.3	8.8	0.76	1.6	2.3	1.1	10.5	6.54
Ho	—	—	—	—	—	—	1.71	1.08
Er	5.5	4.9	0.61	0.72	1.5	0.76	3.95	2.62
Tm	—	—	—	—	—	—	0.446	0.332
Yb	3.7	3.7	0.70	3.5	1.2	0.85	2.49	2.13
Lu	0.74	0.64	0.10	0.15	0.20	0.15	—	0.339
Сумма REE	824	809	59	225	335	93.8	532	314
Y	44	43	6.1	7.3	11	8.0	37.0	25.4
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	91.3	44.8
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	16.0	34.9
Th	26	22	3.0	14	22	3.1	10.6	4.86
U	12	11	0.94	4.7	6.9	1.2	4.67	2.01
Pb	114	117	84	80	66	99	3.24	7.95
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	64.5	57.9

Компонент	Стекла включений, обр. OL-006-05						Ййолит	
	(6)	(3)	(3)	(3)	(2)	(3)	OL-006-05	OL-264c
Cs	7.6	7.5	7.4	7.7	4.9	7.9	0.409	0.379
Li	90	72	69	45	71	55	5.394	6.47
B	23	17	9.9	14	20	8.9	—	—
Be	31	30	48	63	50	47	2.06	2.97
Mo	—	—	—	—	—	—	0.332	0.344
Ni	—	—	—	—	—	—	85.4	64.2
Cd	—	—	—	—	—	—	0.140	0.142
Tl	—	—	—	—	—	—	0.072	0.106
S	—	—	—	—	—	—	164	433
Sb	—	—	—	—	—	—	0.125	0.186
Sc	—	—	—	—	—	—	22.1	20.1
Sn	—	—	—	—	—	—	2.50	2.34
W	—	—	—	—	—	—	0.480	0.365
Zn	—	—	—	—	—	—	159	116
Co	—	—	—	—	—	—	41.8	33.5

Примечание. Главные элементы — мас. %; элементы-примеси, включая REE — г/т. H₂O и примесные элементы в стеклах включений определены методом SIMS (Ярославль); валовой состав породы определен методами ICP-MS и ICP-AES (Лондон); в скобках — число анализов.

ГЕОХИМИЯ ИЙОЛИТОВ И СТЕКОЛ ВКЛЮЧЕНИЙ В НЕФЕЛИНЕ

Изученные ийолиты содержат высокие концентрации несовместимых элементов и щелочей (рис. 12), при этом Na₂O преобладает над K₂O. Они содержат высокие концентрации Sr и Ni (табл. 5), что, скорее всего, отражает присутствие в породе макрокристов оливина. Высокое содержание Ni также может быть связано с наличием Ni-содержащих сульфидов. Повышенные концентрации Sr, Zr, Ba и REE (см. табл. 5), характерные для OIB базальтов, ийолиты, вероятно, унаследовали от своего источника. Кроме того, обогащение мобильными элементами, такими как LILE (крупноионные литофильные элементы), и летучими (H₂O, CO₂, SO₃, F, Cl и др.) может быть обусловлено влиянием флюидов, отделяющихся от натрокарбонатитов. Обогащение легкими REE (La/Yb-отношение составляет 32 и 50 в образцах OL-264c и OL-006-05 соответственно) и некоторыми высокозарядными элементами (см. рис. 12) может указывать на недеплеированность их протолита. На хондрит-нормированных спектрах распределения REE отсутствуют аномалии, и в целом графики достаточно пологие.

Наиболее крупные негретые включения расплава в нефелине из обр. OL-006-05, содержащие минимальное количество дочерних фаз, были проанализированы с помощью SIMS на воду и редкие элементы (см. табл. 5). Стекла расплавных включений обогащены Ba (1480—3010), Sr (1590—2320), Rb (160—230), Nb (50—425) и Zr (90—760), но обеднены Ta и Cs (< 10 г/т). Содержание H₂O в них составляет 1.3—2.3 мас. %. Стекла также обогащены легкими REE (La/Yb = 19—89), которые составляют порядка 10²—10³ хондритового уровня. Они характеризуются положительной Pb аномалией и менее выраженными максимумами по Nb и U, а также отрицательной аномалией по P (см. рис. 12). Хондрит-нормированные редкоземельные спектры стекол в некоторых включениях характеризуются положительной Eu аномалией.

Стекла включений и порода имеют сопоставимые значения Th/U-отношения (2.1—3.2 и 2.3—2.4) и различные Zr/Nb- (1.1—2.7 и 3.6—8.9) и особенно Ce/Pb-отношения (0.3—3.5 и 16.6—70.3 соответственно), хотя в изученных ранее нефелинитах влк. Олдоиньо Ленгаи эти отношения довольно близки [Sharygin et al., 2012]. При этом Ce/Pb-отношение в обр. OL-264c ниже, а в OL-006-05 выше этого значения для базальтов OIB, составляющего 25 ± 5 [Sun, McDonough, 1989]. Содержание Li в стеклах по сравнению с валовым составом породы выше (45—90 и 5.4—6.5 соответственно), но заметно меньше этой величины для натрокарбонатитов (211—294 г/т) [Halama et al., 2007]. Следует отметить, что содержание Li в стеклах включений в нефелине из нефелинитов выше и сопоставимо с этой величиной в натрокарбонатитах [Sharygin et al., 2012].

ОБСУЖДЕНИЕ

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 и натрокарбонатитов вулкана. Предполагается, что она может быть представлена «карбонатизированным» (carbonated) оливин-нефелинитовым или -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. Предполагается, что обогащение щелочами может быть связано с двумя факторами. Во-первых, магма изначально обогащена K и Na за счет частичного плавления ее протолита, и, во-вторых, обогащение щелочами связано с дополнительными процессами, такими как ассимиляция вмещающих пород, смещение магм и/или взаимодействие ранее выделенных фаз с расплавом и др. [Dawson et al., 1992, 1995; Church, Jones, 1995; Keller et al., 2006; Klaudius, Keller, 2006; Mitchell, Dawson, 2012; Dawson, 2012]. С этой точки зрения изучение включений в минералах способствует пониманию эволюции и дифференциации магм Олдоиньо Ленгаи, а также способа образования натрокарбонатитов за счет жидкостной несмесимости.

Расплавные включения в минералах ийолитов четко фиксируют сложную жидкостную несмесимость (силикат—карбонат—сульфид) при кристаллизации ийолитов. При этом малое количество сульфидных глобул во включениях указывает на то, что сульфидный компонент имел подчиненный характер. Отделение небольшого количества сульфидного расплава от силикатной жидкости вполне обычное явление при кристаллизации щелочных пород [Шарыгин и др., 2003]. Следует отметить, что переход сульфидного расплава состава FeS в MSS (твердая фаза) происходит при 1190 °C, а присутствие Ni заметно понижает температуру солидуса [Косяков и др., 1996]. Большое количество вторичных существенно карбонатных включений в макрокристаллах оливина и в центральной зоне клинопироксена указывает на то, что отделение натрокарбонатитового расплава происходило после кристаллизации вкрапленников оливина и соответствующей зоны в клинопироксене. Согласно термометрическим наблюдениям с включениями 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 газокarbonатной глобулой в нефелине и отсутствие существенно карбонатных включений в нем 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, вероятно, подтверждается и тем фактом, что в ходе термических экспериментов с включениями в нефелине не удавалось достичь их полной гомогенизации (исчезновение карбонатного расплава в силикатной жидкости). Наличие большого количества субмикронных глобул в силикатном стекле первичных включений в нефелине, реже в диопсиде и Ti-магнетите свидетельствует о том, что ликвация имела место и в постзахватный период. Согласно результатам термометрии при температуре 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, форстерите диопсиде и хлоридно-сульфатные субмикронные глобулы во включениях в Ti-магнетите. Похожие ликвационные явления, ранее наблюдавшиеся во включениях расплава в нефелине для нефелинитов влк. Олдоиньо Ленгаи, свидетельствуют о том, что кристаллизация пород начиналась в промежуточной камере [Mitchell, 2009; Mitchell, Dawson, 2012; Dawson, 2012; Sharygin et al., 2012]. Кроме того, несмесимость характерна и для некоторых пород других вулканов рифта Грегори [Gusmics et al., 2011, 2012, 2015; Zaitsev et al., 2011, 2012], а также выявляется по включениям расплава в вулканических и плутонических щелочных основных—ультраосновных породах и карбонатитах различных регионов мира [Stoppa et al., 1997; Panina, 2005; Шарыгин и др., 2011; Исакова и др., 2015; и др.].

Следует отметить, что отделявшиеся порции натрокарбонатитового расплава, вероятно, удалялись из системы, так как в породе отсутствуют признаки замещения наиболее ранних минералов в отличие от нефелинитов Ленгаи, в которых иногда отмечается появление каемки комбеита вокруг волластонита или замещение/обрастание фторапатита более натровыми составами [Sharygin et al., 2012; Mitchell, Dawson, 2012]. Иногда до удаления из системы отделявшиеся порции натрокарбонатитового расплава все-таки успевали прореагировать с минералами ийолита, вследствие чего во включениях в оливине иногда фиксируется магнезит, вероятно, являющийся продуктом реакции форстерита с натрокарбонатитовым расплавом.

Для влк. Олдоиньо Ленгаи характерно большое разнообразие нефелинитов, которые могут содержать от 20 до 80 об. % вкрапленников и стекловатую основную массу. Вкрапленники могут быть представлены нефелином, клинопироксеном, комбеитом, волластонитом и др., а в стекле основной массы иногда отмечаются микролиты карбонатов, Na-Ca-карбонатные глобулы и т.п. [Church, Jones, 1995;

Dawson et al., 1995; Klaudius, Keller, 2006; Зайцев, 2010; Mitchell, Dawson, 2012]. Все это также может быть связано с реакцией отделяющегося натрокарбонатитового расплава с силикатной частью.

Минеральное разнообразие характерно и для ийолитов Олдоиньо Ленгаи. Среди них выделяются подтипы «нормальных», волластонитовых и оливин-слюдяных ийолитов. Форстерит-флогопитовые ийолиты отличаются от остальных ийолитов наличием мегакристов оливина, слюды, резе клинопироксена, а также более высокими концентрациями Sr и Ni и обеднением радиогенными Sr и Nd, а различные размеры мегакристов и зерен основной массы ийолитов указывает на различные стадии осаждения, возможно, связанного с разными глубинами и/или давлениями [Dawson et al., 1995]. При этом оливин окружен реакционной каймой, так как в изменяющихся *PT*-условиях он был неравновесен с силикатным расплавом.

Зональность породообразующих минералов в изученных ийолитах указывает на то, что в процессе кристаллизации ийолитов постепенно возрастают концентрации FeO и щелочей и уменьшаются содержания TiO₂, Al₂O₃ и MgO. Большой диапазон составов и сложная осцилляторная зональность клинопироксена могут отражать неоднократные инъекции относительно высокомагнезиальной нефракционированной магмы, а наличие мегакристов оливина и флогопита, вероятно, указывает на то, что оливин-слюдяные ийолиты являются гибридными породами, представляющими большую степень магматического смешения [Dawson et al., 1995].

Некоторая обедненность тяжелыми REE относительно легких REE в ийолитах и стеклах включений в нефелине может свидетельствовать о присутствии в магматической камере граната (Ti-андрадит — шорломит), в котором и концентрируются тяжелые REE. В целом редкоэлементный состав отражает обогащение несовместимыми элементами, вместе с тем стекла характеризуются более дифференцированным составом по сравнению с породой. Увеличение концентраций Na₂O и K₂O и возрастание (Na + K)/Al-отношения (до 7.5 в стекле основной массы) в ряду порода — стекло включений — стекло основной массы указывают на то, что эволюция силикатного расплава при кристаллизации имела ярко выраженный агпаитовый характер. При этом стекла включений в минералах и особенно стекло основной массы иногда характеризуются низкими аналитическими суммами, что, вероятно, связано со значительными количествами летучих, растворенных в исходном расплаве. Наличие водосодержащей фазы, представленной флогопитом, кристаллизующимся на ранней стадии образования породы, 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 остаточном расплаве.

Таким образом, в ходе комплексного термобарогеохимического исследования оливин-слюдяных ийолитов влк. Олдоиньо Ленгаи было установлено, что рассматриваемые 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. Существование двух несмесимых, контрастных по составу жидкостей (силикатной и натрокарбонатитовой) в магматической камере и, вероятно, их взаимодействие позволяют объяснить минералогическое разнообразие ийолитов и других пород, слагающих влк. Олдоиньо Ленгаи.

Не исключено, что осаждение кумулятов силикатных пород (ийолиты и др.) способствовало накоплению щелочей и CO₂ в остаточном силикатном расплаве промежуточной камеры, вызывая в дальнейшем обширные ликвационные явления. Также не исключается и вариант существования нескольких разноглубинных магматических камер под влк. Олдоиньо Ленгаи. Кристаллизация силикатных пород на стенках ранних камер, переход проэволюционировавшего 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 щелочами и CO₂ и начинал разделяться на две несмесимые жидкости.

Большое количество экспериментальных данных показывает, что важную роль при образовании карбонатитов и связанных с ними силикатных пород играет жидкостная несмесимость, при этом размер области несмесимости силикатного и карбонатного расплавов зависит от выбранных *PT*-параметров системы [Сук, 2001, 2003; Brooker, Kjarsgaard, 2011].

Авторы искренне признательны Л.Н. Поспеловой, Е.Н. Нигматулиной, Н.С. Карманову и С.З. Смирнову за помощь при работе на микрозонде, электронном сканирующем микроскопе и рамановском спектрометре в ИГМ СО РАН. Авторы благодарны С.Г. Симакину и Е.В. Потапову (Ярославль) за проведение SIMS анализов для стекол включений в нефелине.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-05-00391), Санкт-Петербургского государственного университета (3.38.690.2013) и Музея естественной истории, Лондон.

ЛИТЕРАТУРА

Багдасарян Г.П., Герасимовский В.И., Поляков А.И., Гукасян Р.Х. О возрасте вулканических пород рифтовых зон Восточной Африки // Геохимия, 1973, вып. 1, с. 84—90.

- Базарова Т.Ю., Бакуменко И.Т., Костюк В.П., Панина Л.И., Соболев В.С., Чепуров А.И.** Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. Новосибирск, Наука, 1975, 232 с.
- Белоусов В.В., Герасимовский В.И., Горячев А.В., Добровольский В.В., Капица А.П., Логачев Н.А., Милановский Е.Е., Поляков А.И., Рыкунов Л.Н., Седов В.В.** Восточно-Африканская рифтовая система. Т. 1. Основные черты строения. Стратиграфия. М., Наука, 1974, 264 с.
- Зайцев А.Н.** Ньеререит из кальцитового карбонатита вулкана Керимаси, Северная Танзания // Записки РМО, 2009, часть 136, вып. 5, с. 63—77.
- Зайцев А.Н.** Минералогия, геохимия и посткристаллизационные преобразования вулканических карбонатитов рифта Грегори (Восточная Африка): Автореф. дис. ... д.г.-м.н. СПбГУ, 2010, 51 с.
- Зайцев А.Н., Келлер Й., Спратт Дж., Джефриес Т.Е., Шарыгин В.В.** Химический состав ньеререита и грегориита из натрокарбонатитов вулкана Олдоиньо Ленгаи, Танзания // Записки РМО, 2008, часть 137, вып. 4, с. 101—111.
- Исакова А.Т., Панина Л.И., Рокосова Е.Ю.** Карбонатитовые расплавы и генезис апатитового оруденения на Гулинском плутоне (север Восточной Сибири) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (3), с. 595—607.
- Косяков В.И., Краева А.Г., Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф.** Топологический анализ эволюции фазовых равновесий в системе Fe—Ni—S в области $X_S \leq 0.5$ при понижении температуры // Геология и геофизика, 1996, т. 37 (12), с. 7—17.
- Наумов В.Б., Поляков А.И., Романчев Б.П.** Условия кристаллизации вулканических пород рифтовых зон Восточной Африки по данным термобарометрических исследований // Геохимия, 1972, № 6, с. 663—668.
- Романчев Б.П.** Условия формирования пород некоторых карбонатитовых комплексов Восточной Африки по данным термометрии включений // Геохимия, 1972, № 2, с. 172—179.
- Сук Н.И.** Экспериментальное исследование несмесимости силикатно-карбонатных систем // Петрология, 2001, т. 9 (5), с. 547—558.
- Сук Н.И.** Экспериментальное исследование карбонатно-силикатной несмесимости в связи с образованием барий-стронциевых карбонатитов // Петрология, 2003, т. 11 (4), с. 443—448.
- Шарыгин В.В., Зайцев А.Н.** Силикатно-солевая несмесимость в нефелинитах Восточно-Африканского рифта: включения расплава в нефелине // Материалы XV Всероссийской конференции по термобарогеохимии. М., ИГЕМ РАН, 2012, с. 143—144.
- Шарыгин В.В., Поспелова Л.Н., Смирнов С.З., Владыкин Н.В.** Высоконикелевые сульфидные включения в ранних минералах лампроитов // Геология и геофизика, 2003, т. 44 (9), с. 855—866.
- Шарыгин В.В., Житова Л.М., Нигматулина Е.Н.** Файрчилдит $K_2Ca(CO_3)_2$ в фоскоритах Палаборы, Южная Африка: первая находка в щелочно-карбонатитовых комплексах // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (2), с. 261—275.
- Anderson H.** Young Explorers survey Tanzanian volcano — Ol Doinyo Lengai // The Magazine of Leica Geosystems, 2005, Reporter 52, с. 4—8.
- Brooker R.A., Kjarsgaard B.A.** Silicate-carbonate liquid immiscibility and phase relations in the system $SiO_2-Na_2O-Al_2O_3-CaO-CO_2$ at 0.1—2.5 GPa with applications to carbonatite genesis // J. Petrol., 2011, v. 52, p. 1281—1305.
- Church A.A., Jones A.P.** Hollow natrocarbonatite lapilli from the 1992 eruption of Oldoinyo Lengai, Tanzania // J. Geol. Soc., London, 1994, v. 151, p. 59—63.
- Church A.A., Jones A.P.** Silicate-carbonatite immiscibility at Oldoinyo Lengai // J. Petrol., 1995, v. 36, p. 869—889.
- Dawson J.B.** The geology of Oldoinyo Lengai // Bull. Volcanol., 1962, v. 24, p. 349—387.
- Dawson J.B.** The Gregory Rift Valley and Neogene-recent volcanoes of northern Tanzania // Geol. Soc. Mem., 2008, v. 33, 102 p.
- Dawson J.B.** Nephelinite-melilitite-carbonatite relationships: Evidence from Pleistocene—recent volcanism in northern Tanzania // Lithos, 2012, v. 152, p. 3—10.
- Dawson J.B., Smith J.V.** Olivine-mica pyroxenite xenoliths from northern Tanzania: metasomatic products of upper-mantle peridotite // J. Volcanol. Geother. Res., 1992, v. 50, p. 131—142.
- Dawson J.B., Smith J.V., Steele I.M.** 1966 ash eruption of the carbonatite volcano Oldoinyo Lengai: mineralogy of lapilli and mixing of silicate and carbonate magmas // Miner. Mag., 1992, v. 56, p. 1—16.
- Dawson J.B., Smith J.V., Steele I.M.** Petrology and mineral chemistry of plutonic igneous xenoliths from the carbonatite volcano, Oldoinyo Lengai, Tanzania // J. Petrol., 1995, v. 36, p. 797—826.
- Guzmics T., Mitchell R.H., Szabó Cs., Berkesi M., Milke R., Abart R.** Carbonatite melt inclusions in coexisting magnetite, apatite and monticellite in Kerimasi calciocarbonatite, Tanzania: melt evolution and petrogenesis // Contr. Miner. Petrol., 2011, v. 161, p. 177—196.

Guzmics T., Mitchell R.H., Szabó Cs., Berkesi M., Milke R., Batter K. Liquid immiscibility between silicate, carbonate and sulfide melts inclusions hosted in co-precipitated minerals from Kerimasi volcano (Tanzania): evolution of carbonated nephelinitic magma // *Contr. Miner. Petrol.*, 2012, v. 164, p. 101—122.

Guzmics T., Zajacz Z., Mitchell R.H., Szabó Cs., Wälle M. The role of liquid-liquid immiscibility and crystal fractionation in the genesis of carbonatite magmas: insights from Kerimasi melt inclusions // *Contr. Miner. Petrol.*, 2015, v. 169 (2), Article Number 17.

Halama R., McDonough W.F., Rudnick R.L., Keller J., Klaudius J. The Li isotopic composition of Oldoinyo Lengai: nature of the mantle sources and lack of isotopic fractionation during carbonatite petrogenesis // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 254, p. 77—89.

Keller J., Krafft M. Effusive natrocarbonatite activity of Oldoinyo Lengai, June 1988 // *Bull. Volcanol.*, 1990, v. 52, p. 629—645.

Keller J., Zaitsev A.N. Calcic carbonatite dykes at Oldoinyo Lengai, Tanzania: the fate of natrocarbonatite // *Canad. Miner.*, 2006, v. 44, p. 857—876.

Keller J., Zaitsev A.N. Geochemistry and petrogenetic significance of natrocarbonatites at Oldoinyo Lengai, Tanzania: Composition of lavas from 1988 to 2007 // *Lithos*, 2012, v. 148, p. 43—53.

Keller J., Zaitsev A.N., Wiedenmann D. Primary magmas at Oldoinyo Lengai: The role of olivine melilitites // *Lithos*, 2006, v. 91, p. 150—172.

Klaudius J., Keller J. Peralkaline silicate lavas at Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Lithos*, 2006, v. 91, p. 173—190.

McDonough W.F., Sun S.S. Composition of the Earth // *Chem. Geol.*, 1995, v. 120, p. 223—253.

Mitchell R.H. Mineralogy of stalactites formed by subaerial weathering of natrocarbonatite hornitos at Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Miner. Mag.*, 2006, v. 70, p. 437—444.

Mitchell R.H. Peralkaline nephelinite—natrocarbonatite immiscibility and carbonatite assimilation at Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Contr. Miner. Petrol.*, 2009, v. 158, p. 589—598.

Mitchell R.H., Dawson J.B. Carbonate-silicate immiscibility and extremely peralkaline silicate glasses from Nasira cone and recent eruptions at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania // *Lithos*, 2012, v. 152, p. 40—46.

Morimoto N. Nomenclature of pyroxenes // *Canad. Miner.*, v. 27, 1989, p. 143—156.

Panina L.I. Multiphase carbonate-salt immiscibility in carbonatite melts: data on melt inclusions from the Krestovskiy massif minerals (Polar Siberia) // *Contr. Miner. Petrol.*, 2005, v. 150, p. 19—36.

Sharygin V.V., Kamenetsky V.S., Zaitsev A.N., Kamenetsky M.B. Silicate—natrocarbonatite liquid immiscibility in 1917 eruption combeite—wollastonite nephelinite, Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania: Melt inclusion study // *Lithos*, 2012, v. 152, p. 23—39.

Sherrod D.R., Magigita M.M., Kwelwa S. Geological map of Oldoinyo Lengai (Oldoinyo Lengai) volcano and surroundings, Arusha Region, United Republic of Tanzania // U.S. Geological Survey Open-File, 2013, Report 1306, pamphlet 65 p.

Stoppa F., Sharygin V.V., Cundari A. New mineral data from the kamafugite-carbonatite association: the melilitolite of Pian di Celle, Italy // *Miner. Petrol.*, 1997, v. 61, p. 27—45.

Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // *Magmatism in the oceanic basins* / Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 1989, № 42, p. 313—345.

Zaitsev A.N., Keller J. Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania // *Lithos*, 2006, v. 91, p. 127—191.

Zaitsev A.N., Keller J., Spratt J. Nyerereite-pirssonite-calcite-shortite relationships in altered natrocarbonatites, Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Canad. Miner.*, 2008, v. 46, p. 843—860.

Zaitsev A.N., Wenzel T., Spratt J., Williams T.C., Strekopytov S., Sharygin V.V., Petrov S.V., Golovina T.A., Zaitseva E.O., Markl G. Was Sadiman volcano a source for the Laetoli footprint tuff? // *J. Human Evol.*, 2011, v. 61, p. 121—124.

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.

Wiedenmann D., Zaitsev A.N., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Keller J. Alumoakermanite, $(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe^{2+})(Si_2O_7)$, a new mineral from the active carbonatite-nephelinite-phonolite volcano Oldoinyo Lengai, northern Tanzania // *Miner. Mag.*, 2009, v. 73, p. 373—384.

Wiedenmann D., Keller J., Zaitsev A.N. Melilite-group minerals at Oldoinyo Lengai, Tanzania // *Lithos*, 2010, v. 118, p. 112—118.