МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.01.036
УДК 549.02+552.111(477)

Г.О. Кульчицька, д-р геол. наук, гол. наук. співроб. Інститут геохімії,
мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: kulchechanna@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-7206-4797
Д.С. Черниш, канд. геол. наук, зав. від. Інститут геохімії,
мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: chernysh@nas.gov.ua
https://orcid.org/0000-0001-5390-2591
І.М. Герасимець, канд. геол. наук, мол. наук. співроб. Інститут геохімії,
мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: Herasimets@i.ua
https://orcid.org/0000-0003-4670-0216

МІНЕРАЛОГІЧНІ Й ТЕРМОБАРОМЕТРИЧНІ ОЗНАКИ ЛІКВАЦІЇ РОЗПЛАВІВ У ГІПЕРСОЛЬВУСНИХ СІЄНІТАХ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Процесам ліквації в геології тривалий час не приділяли належної уваги. Інтерес до них зріс після того, як експериментально була показана роль ліквації в концентруванні рідкісних елементів у реальних для природних процесів умовах. На підставі зібраних літературних даних, переважно результатів експериментів, систематизовано низку мінералогічних і термобарогеохімічних ознак, які свідчать про лікваційні процеси в середовищі мінералоутворення. У кристалічних породах ознаки ліквації виявляють дуже рідко, оскільки зазвичай кристалізація їх стирає або затушовує. Тим не менше ряд мінералогічних і термобарометричних ознак ліквації вдалося виявити у чотирьох сієнітових масивах гіперсольвусного типу на Українському щиті — Азовському, Великовисківському, Яструбецькому і Давидківському. Це розшаровані інтрузії з проявленою різною мірою Zr-REE мінералізацією. На лікваційні процеси, що відбувались у сієнітовій магмі, вказує глобулярна і гантелеподібна форма утворених мінералів і така сама форма розплавних включень у них, наявність сингенетичних включень розплавів контрастного складу, меніскова межа між мінеральними фазами всередині включень, емульсійні текстури виділення одного мінералу в матриці іншого, кристали-футляри та інші зональні утворення різноманітного складу. Кожна з виявлених ознак не може слугувати доказом існування ліквації, однак разом вони стають переконливим підтвердженням незмішуваності у магматичному середовищі. Для магми гіперсольвусних сієнітів отримано докази неодноразового розшарування — спочатку на фемічний і салічний розплави, потім — салічного на силікатну і сольову складові. У двох випадках вдалося зафіксувати розділення сольового розплаву на фторидний і карбонатний. Припускається, що ознаки ліквації збереглися в гіперсольвусних сієнітах тому, що на початку їхньої кристалізації мало місце переохолодження магматичного розплаву або зниження флюїдного тиску і збільшення в'язкості розплаву, що призвело до загартування ліквацiйних текстур. Особливо таке загартування проявлене в малих тілах Великовисківського масиву. Зазначено, що генетична інтерпретація багатьох мінералогічних даних може суттєво розрізнятися, якщо врахувати ймовірність ліквацiйних процесів у магматичному джерелі.

Ключові слова: *розшарування, незмішуваність, ліквація, глобула, Zr-REE мінералізація, сольовий розплав.*

Цитування: Кульчицька Г.О., Черниш Д.С., Герасимець І.М. Мінералогічні й термобарометричні ознаки ліквації розплавів у гіперсольвусних сієнітах Українського щита. *Мінерал. журн*. 2020. 42, № 1. С. 36—48. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.42.01.036

Процеси ліквації, незмішуваності, розшарування, що відбуваються під час формування магматичних комплексів порід, ще належно не оцінені в геології. Однак саме вони можуть призводити до концентрації рудної речовини і утворення родовищ. Існує деяка неоднозначність щодо вживання терміну "ліквація" в хімії і металургії. Якщо хіміки цим терміном позначають сумісне існування двох рідких фаз, то металурги — неоднорідний склад залишкового розплаву під час кристалізації. Так само неоднозначним є термін "розшарування". Одні вживають його на означення розділення рідини на дві фази, інші передбачають розділення стовпа рідини за густиною без існування фазової межі між ними (наприклад, води в океані). Термін застосовують також щодо ритмічного розміщення мінералів (твердих фаз) у геологічному розрізі, що необов'язково спричинено кристалізацією розшарованих розплавів. У цій праці терміни "ліквація", "незмішуваність" і "розшарування" вживатимемо як синоніми на означення співіснування двох рідких фаз, що не змішуються.

Системи з ліквацією. У системах із ліквацією кристалізації одного з компонентів передує розділення рідкої фази на дві рідини, різною мірою збагачені на вихідні компоненти. На *TX*-діаграмі двокомпонентної системи A—B з ліквацією (рис. 1) криву ліквідуса T_BE перетинає бінодальна крива, що обмежує область співіснування двох рідин, об'єми яких можна вирахувати за правилом важеля. Складніше з багатокомпонентними системами. Зобразити систему, число компонентів якої перевищує чотири, практично неможливо. Оскільки геологічні системи мультикомпонентні, їх можна розглядати лише дещо абстраговано. Ліквація відбувається у багатьох системах. Навіть у такій відомій як $CaO—SiO_2$ вище 1700 °C спостерігається розділення збагаченого на SiO_2 розплаву на дві рідини. Прикладом незмішування рідин є співіснування рідких фаз CO_2 і H_2O або H_2O і нафти у флюїдних включеннях у мінералах. Причина незмішуваності рідин пов'язана з молекулярними властивостями речовин, енергією взаємодії одно- і різнойменних молекул за певних термодинамічних параметрів. Як головну першопричину ліквації в розплавах розглядають [5] електростатичну силову взаємодію між іонами розплаву, що призводить до утворення відокремлених оксигенових поліедрів довкола різних катіонів.

Хіміки найліпше вивчили системи з водою, які поділяють на два типи: водні розчини I і II типу, так звані розчини *p–Q*-типу [2, 15, 26]. Серед перших домінують розчини хлоридів лужних і лужноземельних металів (NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$), компонентами других є сульфати, карбонати, фториди і силікати цих металів (Na_2CO_3, Na_2SO_4, K_2SO_4, $KLiSO_4$, $NaSiO_3$ тощо). На відміну від систем I типу, в яких розчинність солі зростає з підвищенням температури від евтектики до початку плавлення нелеткого компонента, розчинність солей у системах II типу поблизу критичної точки води зменшується. Для більшості з них підтверджено існування області незмішуваності у надкритичній області. Першою експериментально повно вивченою системою *p–Q*-типу була система $SiO_2—H_2O$ [2]. Розшарування у ненасичених розчинах відоме для ряду систем I типу. Розшаруванням ускладнені фазові рівноваги у водних системах з Na_2HPO_4, Na_2MoO_4, UO_2SO_4, $Na_2B_4O_7$. Всі ці сполуки є постійними компонентами магматичних і постмагматичних флюїдів, тому теоретичні підстави для існування флюїдного незмішування під час геологічних процесів існують.

Складність полягає у тому, щоб знайти докази існування ліквації у природних магматичних і гідротермальних системах. Хоча про ліквацію розплавів було відомо давно, після публікації праці Н. Бовена [31], де він показав, що все розмаїття магматичних порід можна отримати шляхом кристалізаційно-гравітаційної диференціації базальтової магми, практичне значення ліквації не розглядали і докази практично не шукали. Для пояснення випадків, що не вписувалися у диференційний ряд Н. Бовена, було залучено процеси гібридизації, асиміляції, акумуляції, фракціонування тощо, що ймовірно могли відбуватись під час укорінення і кристалізації базальтової магми [27, 30]. Виняток зроблено для сульфідних руд Cu і Ni. До середини XX сторіччя вони були єдиними представниками руд ліквацій-ного генезису, хоча ряд дослідників (Л. Когарко, Н. Павлов, B. Asklund, S. Bergstöl) припускали ліквацій-ний генезис для залізо-фосфатних, апатит-нефелінових і хромітових руд [21].

Знайти докази існування ліквації розплавів у кристалічних породах досить складно, адже кристалізація затушовує ознаки ліквації. Деякі ознаки виявлено в ефузивних породах — і в основній масі, і у вкрапленниках, зокрема у

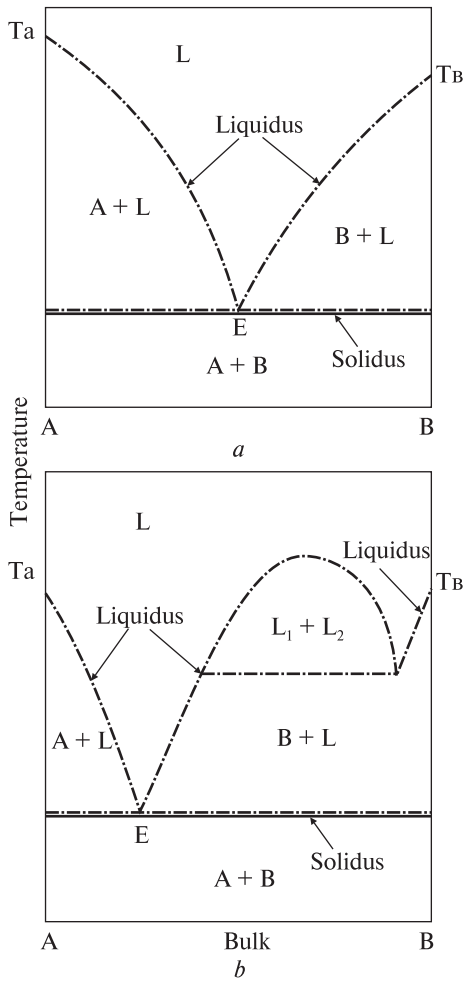

Рис. 1. Типові *TX*-діаграми кристалізації компонентів A і B без ліквації (*a*) та з ліквацією (*b*)

Fig. 1. Typical *TX*-diagrams of components A and B crystallization without (*a*) and with liquation (*b*)

розплавних включеннях. Переконливим доказом ліквації вважають знахідки глобул одного типу розплаву в іншому [34], сингенетичних первинних включень кислого і мафічного скла [17], силікатного і сольового складу [18] або утворення заокругленої (меніскоподібної) межі між двома типами вулканічного скла у включеннях [22]. Саме таким чином було підтверджено існування в природних умовах незмішуваності між лейкосилікатними (салічними) і меланосилікатними (фемічними) розплавами, між силікатними і різноманітними сольовими (фторидними, хлоридними, сульфатними, карбонатними) розплавами.

В інтрузивних породах ознаки ліквації зберігаються ще гірше. Глобулярну текстуру завжди можна пояснити сферолітовою або орбікулярною кристалізацією, мигдалеутворенням тощо [30]. У разі злиття глобул, що неминуче відбувається під час повільного охолодження магми, незмішувані рідини утворюють шари, розміщені відповідно до їхньої питомої густини. Кристалізація "розмиває" межу між шарами, тому у кращому випадку можна виявити лише мінералогічну розшарованість, ускладнену кристалізаційно-гравітаційною диференціацією.

Мінералогічні докази ліквації. Прогрес у пошуках ознак ліквації в грубокристалічних породах намітився після розширення експериментальних робіт — в умовах реальних для геологічних процесів значень температури і тиску [35, 32, 4]. Особливо після того, як було показано [16, 25, 33, 38 та ін.], що внаслідок ліквації відбувається концентрація рідкісних і розсіяних елементів, на кшталт Zr, *REE*, Y, Nb, Ta, W, Mo, Sr. Концентраторами найчастіше стають збагачені на сольові компоненти ліквати, в яких концентрація деяких рідкісних елементів, залежно від типу солі, зростає від кількох до десятків разів.

Завдяки експериментальним роботам пізнання ліквацiйних процесів і їхньої ролі в рудоутворенні постійно прогресує. Численні експерименти підтвердили [5, 24], що головною ознакою ліквації є утворення емульсійних породних текстур — глобулярні виділення ліквату одного складу у матриці іншого, особливо якщо в'язкість розплаву у краплях набагато більша, ніж у матриці. Коли в'язкість розплаву у краплях менша, реальними стають чечевицеподібні форми, лінзочки, вигнуті прошарки. Унаслідок злипання глобулі можуть набувати гантелеподібної форми. Ці самі експерименти показали, що ліквацiйний процес у мультикомпонентній системі може бути багатоступеневим і супроводжуватися новим витком ліквації і всередині матриці, і всередині глобул. Через подальше розшарування будова глобули стає концентричнозональною, а у разі багатоступеневої ліквації матриці можливе очищення відокремленого розплаву аж до утворення майже монокомпонентного ліквату [4]. На загал цей процес споріднений із розпадом твердих розчинів. Відмінність полягає у формі ексолюційних виділень. Оскільки процес розпаду відбувається у рідкому середовищі, то форма і розміщення ексолюційних утворень підпорядковані властивостям рідини, а не кристалічного тіла. За експериментальними даними можна сформулювати такі мінералогічні ознаки ліквації в кристалічних породах:

• глобулярна і гантелеподібна форма мінералів (рідше їх агрегатів);

• розміщення глобул одного мінералу на кшталт емульсії в мінералах іншого складу;

• орбікулярна (концентричнозональна) будова глобул.

Термобарогеохімічні ознаки ліквації. Існують ще термобарогеохімічні ознаки, виявлені за включеннями у мінералах і підтверджені експериментальними роботами [8, 36]. Найпереконливіші з них — сумісне розміщення в одному включенні двох рідин (H_2O і CO_2) або двох засклілих розплавів — фемічного і салічного [22]. Зазвичай межа між ними має вигляд меніска. Якщо розплави закристалізувалися у включенні без меніскової межі, то ліквацію можна виявити експериментально: нагріти вміст включення до розплавлення і загартувати утворений розплав [23]. Підтвердженням ліквації також може бути співіснування в одній зоні мінералу первинних включень різного складу. Сингенетичні включення рідких H_2O і CO_2 зазвичай класифікують як включення гетерогенного походження [7]. Такі самі критерії застосовують до включень розплавів. Прикладом можуть бути сингенетичні включення силікатного і карбонатного розплавів [6, 29, 37], збагаченого і збідненого на калій силікатних розплавів [21, 22]. Отже, до термобарометричних ознак слід віднести:

• існування в одному включенні двох рідин або двох типів скла з межею у вигляді півкола;

• утворення меніскової межі після загартування розплавленого вмісту включення;

• співіснування в одному кристалі сингенетичних включень, суттєво різних за хімічним складом.

Ознаки ліквації у магматичних комплексах Українського щита (УЩ). Ми виявили низку мінералогічних і термобарогеохімічних ознак ліквації в інтрузивних породах, зокрема в сієнітових масивах УЩ — Азовському (Приазовський мегаблок), Великовисківському (Інгульський мегаблок), Яструбецькому і Давидківському (Волинський мегаблок).

Азовський шток сієнітів. Першими привернули увагу дослідників включення в анортоклаз-мікропертиті Азовського штоку [13, 1]. Вивчаючи спайні сколки мінералу ми доповнили, систематизували й узагальнили результати попередніх досліджень включень у польовому шпаті з меланократових відмін сієнітів штоку.

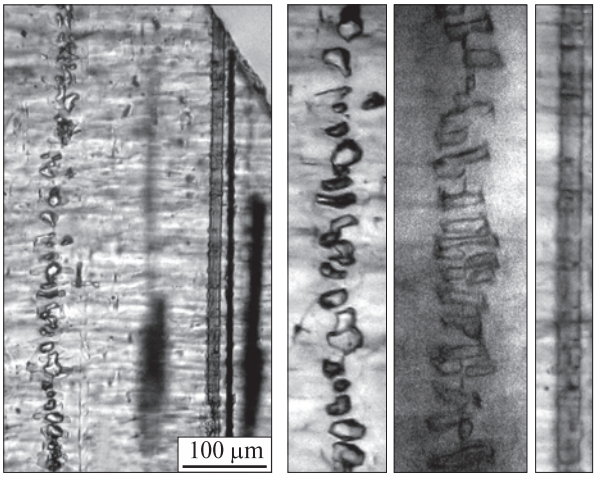

Рис. 2. Сингенетичні первинні включення закристалізованого салічного і фемічного розплавів. Поряд — збільшені фрагменти включень. Азовський шток сієнітів (св. 19, гл. 335—345 м)

Fig. 2. Syngenetic primary inclusions of crystallized salic and femic melts. Nearby — enlarged fragments of inclusions. Azov syenite stock (borehole 19, depth is 335—345 m)

У K-Na польовому шпаті, який на даний момент представляє собою мікропертитові вростки альбіту в калішпатовій матриці, трапляються два типи сингенетичних включень, що містять закристалізований розплав. Включення типової лейстоподібної форми — плоскі і сильно витягнуті (1 × 10—20 × 1 000—20 000 мкм). Лейсти субпаралельні і розташовані часто поряд. Одні, що нині містять один або декілька залізовмісних мінералів (гастингсит, катофорит, аніт, сидерофіліт, стильпномелан) з домішкою альбіту, є результатом кристалізації фемічного Fe-силікатного розплаву, інші, заповнені лейкократовими мінералами (альбіт, калішпат, флюорит) з невеликою часткою дрібних лусок аніту, — наслідок кристалізації розплаву салічного — лужносилікатно-сольового (фторидного) (рис. 2). Рідше сольову частину складає карбонат кальцію, або фторид і карбонат разом. Унаслідок кристалізації фтор-ридно-силікатного розплаву утворилися окремі вигадливої форми кристалики флюориту, рівномірно імпрегновані в матрицю альбіту за довжиною включення на кшталт емульсії, відображаючи таким чином черговий виток ліквації, уже всередині салічного розплаву.

Зауважимо, що істинні межі включень затушовані розпадом анортоклазу — утворенням мікропертитів альбіту в калішпатовій матриці. Пертитизація відбулась дещо пізніше за кристаліза-

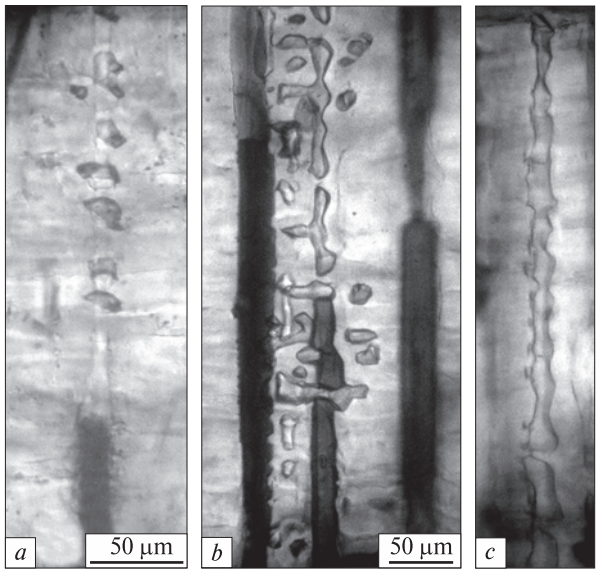

Рис. 3. Видовжені включення закристалізованого розплаву, розшарованого по довжині (*a*) і ширині (*b*, *c*) включення на фемічну і салічну складові. Салічний розплав закристалізувався з утворенням глобулярного флюориту в альбітовій або анортоклазовій матриці. Азовський шток сієнітів (св. 19, гл. 335—345 м)

Fig. 3. Elongated inclusions of crystallized melt layered into femic and salic components along length (*a*) and width (*b*, *c*) of inclusion. The salic melt crystallized to form globular fluorite in albite or anorthoclase matrix. Azov syenite stock (borehole 19, depth is 335—345 m)

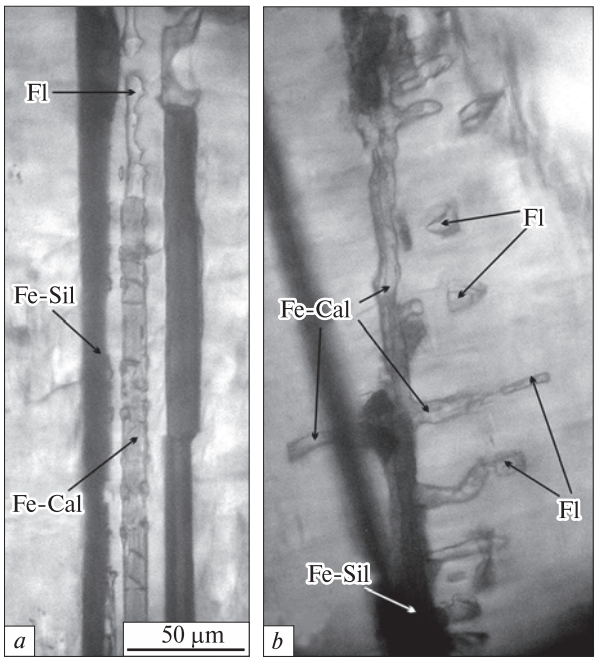

Рис. 4. Багаторазове розділення розплаву у межах включення. Азовський шток сієнітів (св. 19, гл. 335—345 м). Fe-Sil — залізистий силікат, Fe-Cal — залізистий кальцит, Fl — флюорит

Fig. 4. Multiplemelt separation with in the inclusion. Azov syenite stock (borehole 19, depth is 335—345 m). Fe-Sil — ferriferous silicate, Fe-Cal — ferriferous calcite, Fl — fluorite

цію розплаву у включеннях і захопила польовошпатові стінки включень. Після пертитизації вони майже "злилися" з мінералом-господарем. Видимими залишилися тільки непольовошпатові мінерали. Тому включення фемічного розплаву мають вигляд лейст Fe-вмісного мінералу, а включення салічного — ланцюжків із кристалів флюориту неправильної форми.

Частіше в меланосієнітах трапляються випадки, коли анортоклаз-мікропертит захопив розплав, ліквація якого відбулася вже всередині включення. Утворені два різних розплави закристалізувалися послідовно в одному видовженому включенні, з меніском, що зберігся попри кристалізацію розплаву. Відомі випадки кристалізації кількох лейкократових сегментів у видовженому включенні або розміщення їх між лейстами Fe-мінералу (рис. 3). У разі злипання глобул емульсійна текстура змінюється різьбленими видовженими індивідами флюориту (рис. 3, *c*). Якщо в салічному розплаві домінував сольовий компонент, то замість "емульсії" утворилися меандроподібні індивіди фториду або карбонату з альбітом між ними.

Карбонат кальцію пізнаваний у включеннях завдяки високому двозаломленню і зміні показників заломлення після повороту столика мікроскопа. Проте не в тому випадку, коли індивіди орієнтовані перпендикулярно до *Ng*. Саме так орієнтовані лейсти і вигадливої форми індивіди жовтуватого прозорого мінералу зі спайністю, здогадно діагностованого як залізистий кальцит (рис. 4). У таких включеннях окрім розшарування розплаву на фемічну і салічну складові, а останньої — на силікатну і сольову, ще мало місце розділення сольової компоненти. Фторидний розплав відокремився від карбонатного з утворенням різьбленого флюориту (рис. 4, *a*) або його ізометричних кристаликів на продовженні вигадливої форми індивідів карбонату (рис. 4, *b*).

Зауважимо, що на ділянках поширення лейкократових відмін сієнітів включення у мікропертиті зберігають таку саму лейстоподібну форму, так само трапляються сингенетичні включення фемічного і салічного розплавів, однак мінеральний склад продуктів кристалізації інший [13]. Унаслідок кристалізації фемічного розплаву утворилися оксиди і гід-

роксиди феруму (магнетит, гематит, гетит, лепідокрокіт), із сольових мінералів (окрім флюориту) кристалізувався сидерит. Форма і склад розплавних включень підтверджують еволюційний хід процесу від меланократових до розміщених вище лейкократових відмін сієнітів у Азовському штоці.

Вторинні розплавні включення в анортоклаз-мікропертиті мають іншу форму, хоча мінеральний склад продуктів кристалізації мало відрізняється від первинних лейстоподібних. Це плоскі кристали-футляри аніту у площинах досконалої спайності кристалів польового шпату — (001) і (010) [1, 13]. Серцевину футлярів заповнюють індивіди мікропертиту з дрібними кристаликами аніту між ними (рис. 5). Форма кристалів-футлярів аніту близька до глобулярної або лінзоподібної, лейкократовий розплав усередині закристалізувався з утворенням кристалографічно огранених індивідів польового шпату. Розміщення лейкократового розплаву у центрі включення узгоджується з розшаруванням крапель магматичного розплаву, захоплених у спайних площинах мінералу-господаря, на фемічну і салічну складові. Фемічний розплав загартувався з утворенням монокристала аніту, тоді як повільна кристалізація лейкократового сприяла утворенню кристалів анортоклазу і дрібніших лусок аніту. Трапляються футляри аніту, заповнені одним лужним польовим шпатом (анортоклаз-мікропертит), шпатом з флюоритом, двома польовими шпатами (альбіт + мікроклін) з флюоритом і карбонатом. Іноді всередині футляра польовий шпат перешарований з флюоритом або анітом [1].

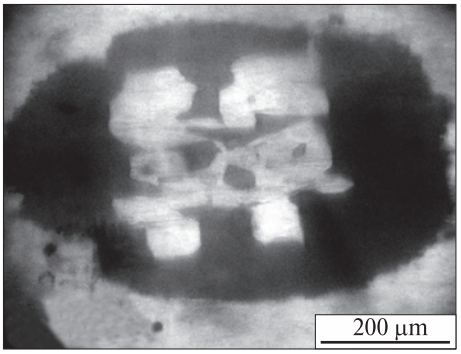

Рис. 5. Вторинне включення закристалізованого розплаву в анортоклаз-мікропертиті у вигляді кристала-футляра аніту. Серцевина заповнена кристалами лужного польового шпату з дрібними лусками аніту. Азовський шток сієнітів (св. 19, гл. 335—345 м)

Fig. 5. Secondary inclusion of crystallized melt in anorthoclase-microperthite in the form of case-shaped crystal of annite. The core is filled with crystals of alkaline feldspar that includes small flakes of annite. Azov syenite stock (borehole 19, depth is 335—345 m)

Включення в польовому шпаті дали підставу припускати існування ліквацiйних процесів під час кристалізації азовських сієнітів [13]. Пізніше зафіксовано розділення розплавів на фемічний і салічний після нагрівання включень у цирконі [14, 39]. Про ліквацiйні процеси свідчить глобулярна форма одних мінералів

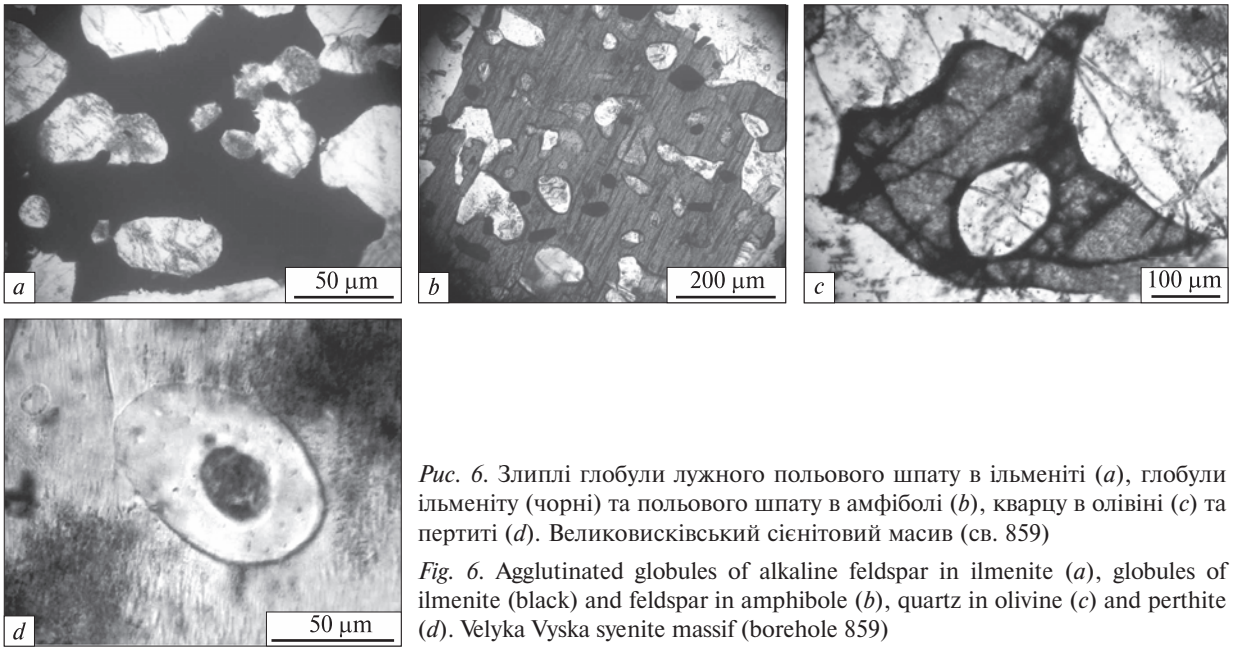

Рис. 6. Злиплі глобули лужного польового шпату в ільменіті (*a*), глобули ільменіту (чорні) та польового шпату в амфіболі (*b*), кварцу в олівіні (*c*) та пертиті (*d*). Великовисківський сієнітовий масив (св. 859)

Fig. 6. Agglutinated globules of alkaline feldspar in ilmenite (*a*), globules of ilmenite (black) and feldspar in amphibole (*b*), quartz in olivine (*c*) and perthite (*d*). Velyka Vyska syenite massif (borehole 859)

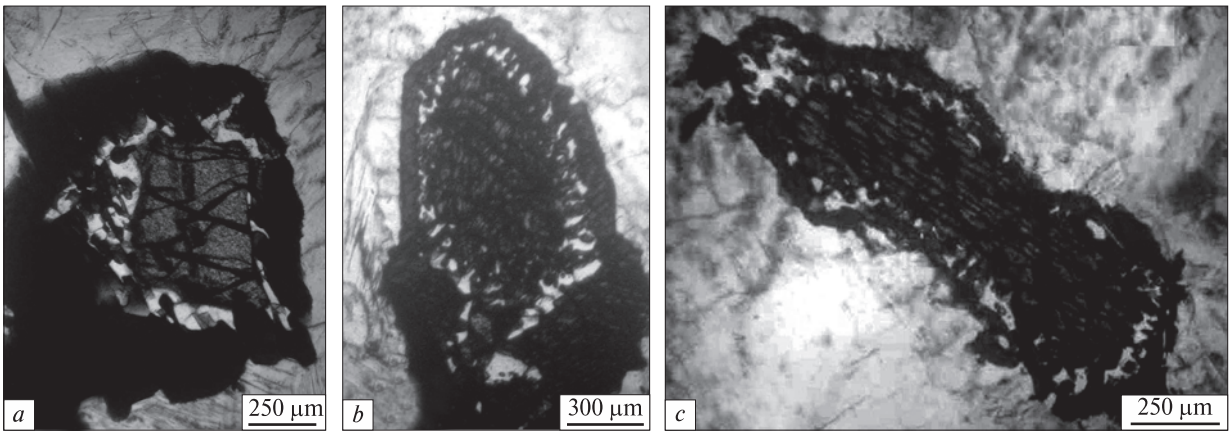

Рис. 7. Кристали-футляри гастингситу з фаялітом (*a*) і геденбергітом (*b*, *c*) усередині та прошарком лужного польового шпату між ними. Великовисківський сієнітовий масив (св. 840)

Fig. 7. Case-shaped crystals of hastingsite with fayalite (*a*) and hedenbergite (*b*, *c*) that occur inside or as alkaline feldspar layer between them. Velyka Vyska syenite massif (borehole 840)

(флюориту, альбіту, бритоліту), розміщених усередині інших. Місцями дрібних глобул настільки багато, що це нагадує емульсію [12].

Яструбецький шток сієнітів. Ознаки ліквації розплаву виявлено в сієнітах Яструбецького штоку. На мікрорівні, всередині включень у флюориті, зафіксовано перешаровування амфіболу з польовим шпатом як наслідок розшарування фемічного і салічного розплавів [11]. Глобулярна форма відмічена для включень флюориту, бритоліту і сидериту всередині інших мінералів. Особливо багато включень глобулярного кальциту у флюориті, що можна розглядати як подальше розділення сольового розплаву і відокремлення крапель карбонатного розплаву від фторидного.

Великовисківська група сієнітових інтрузій. Найбільше ознак ліквації виявлено в малих інтрузивних тілах Великовисківського масиву. Виділення глобулярної форми поширені серед усіх ранніх мінералів — чевкініту, бритоліту, аланіту і навіть циркону [3]. Глобули кварцу зафіксовано в олівіні й анортоклаз-пертиті, глобули і "гантелі" калішпату — в ільменіті й амфіболі (рис. 6). У деяких випадках кристали олівіну або амфіболу настільки нашпиговані відносно великими за розмірами округлими включеннями салічних мінералів, що нагадують вже не емульсію, а варіоліти. Глобулярну форму мають включення ільменіту в амфіболі, чевкініту в бритоліті, піроксені, олівіні.

На особливу увагу заслуговують зональні утворення, що можуть бути описані як орбікулярні [21], — полімінеральні сферичні утворення концентричнозональної будови. Найпоширенішими є утворення сферичного бритоліту, окантованого субпаралельними індивідами аланіту [3]. Вони відомі в усіх згаданих вище масивах і навіть в інших сієнітах УЩ. Аланіт окантовує і кристалічний, і аморфний бритоліт, хоча глобулярна форма здебільшого властива аморфному бритоліту. Між бритолітом і аланітом нерідко міститься прошарок іншого мінералу [3, 12]. В азовських сієнітах це флюорит, в яструбецьких — флюорит з кальцитом, у великовисківських — вірогідний апатит. Чевкініт у великовисківських сієнітах буває облямований каймою аморфного аланіту, монокристальний геденбергіт — каймою монокристального гастингситу, іноді з прошарком польового шпату між ними. Форма таких утворень досить різноманітна — від правильних багатогранників до сферичної та неправильної. Зональні утворення, на нашу думку, — це наслідок розшарування другого порядку всередині крапель розплаву, утворених унаслідок ліквації першого порядку.

У великовисківських сієнітах трапляються також кристали-футляри, зовнішня оболонка яких складена монокристальним амфіболом, а серцевина заповнена безладними дрібними індивідами цього мінералу в польовошпатовій матриці (рис. 7). Форма кристалів близька до глобулярної або навіть гантелеподібна (рис. 7, *c*). Особливість таких утворень полягає у тому, що в центрі багатьох футлярів розміщений більш високотемпературний мінерал — олівін або піроксен. Причому останній найчастіше змінений аж до утворення нечітких реліктів, тоді як перший не зазнав суттєвих змін. Ми

розглядаємо футляри як наслідок кристалізації та подальшої диференціації всередині ліквацiйних крапель першого порядку. Очевидно зі зниженням температури відокремлений салічний розплав ставав реакційним щодо піроксену (але не до олівіну), і відбулося його часткове заміщення.

Давидківський масив сієнітів. Ще більше розмаїття кристалів-футлярів виявлено в сієнітах Давидківського масиву. Футляроподібні кристали з серцевиною контрастного складу утворюють ільменіт, апатит, флюорит (рис. 8). Ширина стінок футляра змінюється у широких межах. Фактично існує ряд від кристалів із великим включенням у центрі до товстостінних футлярів [10]. Коли розмір включення більший за половину кристала, воно стає серцевиною кристала-футляра (рис. 9), що дає змогу розглядати таке утворення як результат розшарування силікатно-фосфатного розплаву. Також не можна не помітити, що між кристалами-футлярами і зональними утвореннями, які ми вважаємо наслідком розшарування розплаву всередині глобул, існують переходи, що додає аргументів на користь ліквацiйного походження футлярів.

Окрім футлярів, у давидківських сієнітах виявлено інші ознаки існування ліквації. Глобули лужного польового шпату, що трапляються в ільменітовій матриці, часто окантовані тонкою смужкою майже монокристального біотиту, як наслідок подальшого розшарування розплаву в глобулах. Глобулярну форму мають розплавні включення в ільменіті й апатиті, багато з них зазнали подальшого розшарування всередині глобули (рис. 10).

Обговорення результатів. Попри те, що ознаки ліквації розплавів у кристалічних породах практично не зберігаються, у деяких випадках їх вдається виявити. Саме такими є ряд мінералогічних і термобарогеохімічних ознак, зафіксованих у сієнітах чотирьох масивів на УЩ — Азовському, Яструбецькому, Великовисківському і Давидківському. Кожна з таких ознак — глобулярна і гантелеподібна форма мінералів, включення розплавів глобулярної форми, наявність сингенетичних включень контрастного складу, емульсійні текстури, глобули одного мінералу в глобулах іншого, зональна будова полімінеральних утворень і розплавних включень у мінералах, — сама по собі ще не є доказом існування ліквації розплавів у магматичному джерелі. Для кожної ознаки можна знайти окремі пояснення, які часто є суперечливими. Однак сукупність таких ознак в одній породі підсилює версію існування незмішуваності між розплавами різного складу. У першу чергу між лужносилікатним (лейкократовим) і Fe-силікатним (меланократовим) розплавами.

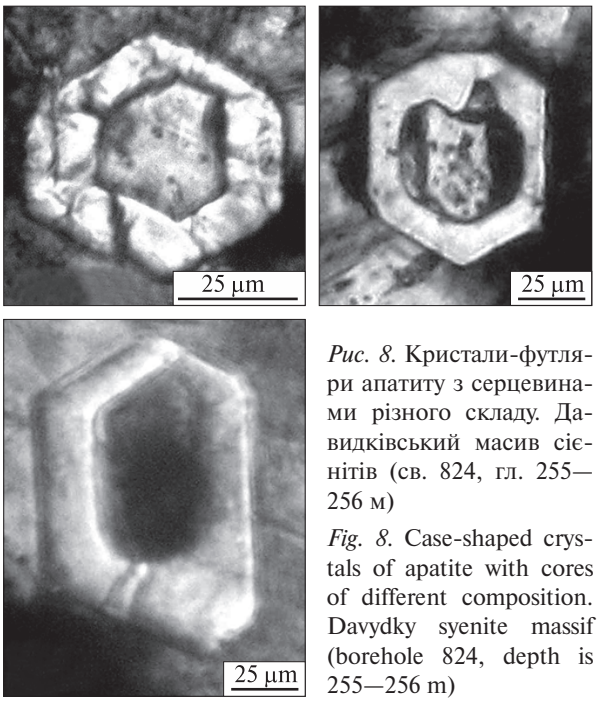

Рис. 8. Кристали-футляри апатиту з серцевинами різного складу. Давидківський масив сієнітів (св. 824, гл. 255—256 м)

Fig. 8. Case-shaped crystals of apatite with cores of different composition. Davydky syenite massif (borehole 824, depth is 255—256 m)

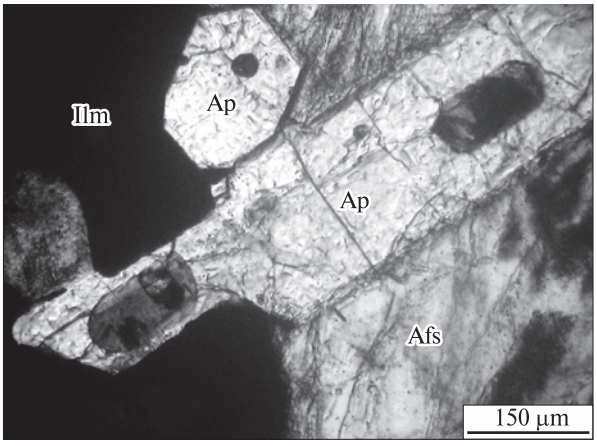

Рис. 9. Кристал апатиту (Ap) на межі ільменіту (Ilm) з лужним польовим шпатом (Afs), що містить два розплавних включення. Одне з них перетворює нижню частину кристала в футляр. Поряд — силікатна глобула в ільменіті близького до включень складу. Давидківський масив сієнітів (св. 109)

Fig. 9. Apatite crystal (Ap) with two melt inclusions on the border between ilmenite (Ilm) and alkaline feldspar (Afs). One inclusion turns the lower part of the crystal into case. Nearby — silicate globule in ilmenite with composition close to inclusions. Davydky syenite massif (borehole 109)

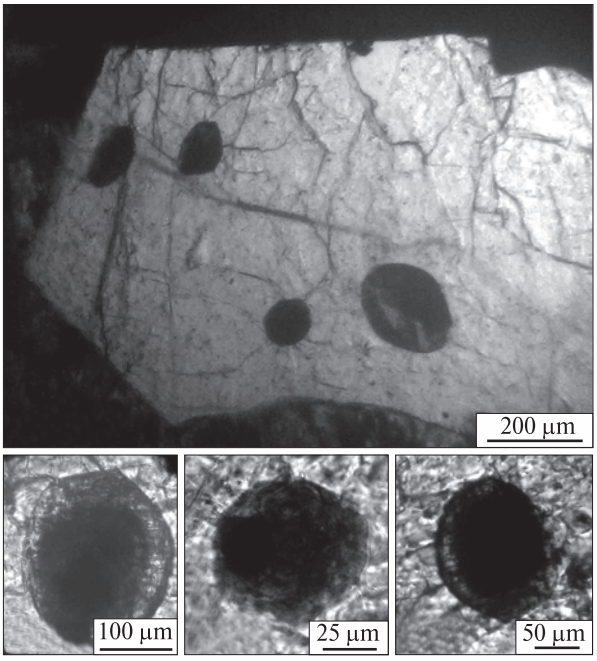

Рис. 10. Глобулярні включення закристалізованого розплаву в апатиті та розшарований розплав у включеннях. Давидківський масив сієнітів (св. 109)

Fig. 10. Globular inclusions of crystallized melt in apatite and laminated melt in inclusions. Davydky syenite massif (borehole 109)

У деяких випадках розділення було неодноразовим, ліквацiйні краплі першого порядку зазнавали подальшого розділення, внаслідок чого окремі ліквати ставали монокомпонентними, наближаючись до складу певних мінеральних видів. Наприклад, подальше розшарування фемічного розплаву всередині крапель спричинило переміщення збагаченого на леткі компоненти (F, H_2O) ліквату у периферійну зону. Результатом стала кристалізація облямівок аланіту довкола бритоліту або чевкініту, амфіболу (часто монокристального) довкола піроксену. Розділення лейкократового фторидно-лужносилікатного розплаву на силікатну і сольову складові призвело до утворення флюориту (іноді з кальцитом) в лужнопольовошпатовій матриці. Глобули кварцу в пертиті (рис. 6, *d*) свідчать, що розшарування відбувалось також у лужносилікатному розплаві. Розшарування силікатно-фосфатного розплаву завершилося утворенням кристалів-футлярів апатиту з силікатною серцевиною. Взаємне розміщення лікватів другого порядку, очевидно, залежить від багатьох чинників. Серед них, так само як для лікватів першого порядку, найбільше значення має температура консолідації розплавів і пов'язана з нею в'язкість, питома густина рідких фаз, склад домішкових елементів.

Збережені у повнокристалічних породах ознаки ліквації магми свідчать про те, що кристалізація сієнітового розплаву на певному етапі була прискореною і його в'язкість швидко збільшилася. Глобули лікватів не мали змоги з'єднатися, внаслідок чого загартувались ліквацiйні текстури. Збільшення в'язкості могло спричинити переохолодження розплаву у певному інтервалі температури. Саме помірне переохолодження вважають причиною утворення футлярів олівіну під час експерименту [28]. У разі повільного охолодження розплаву футляри не утворюються. Для невеликих тіл Великовисківського масиву таке переохолодження цілком імовірне, через що ознак ліквації розплаву в них виявлено найбільше. Оскільки ознаки ліквації зафіксовані серед високотемпературних мінералів, що кристалізувалися у магмі першими (олівін, ільменіт, мінерали *REE*), то вочевидь таке переохолодження тривало на ранньому етапі кристалізації. Не виключено, що причиною прискореної кристалізації також могло бути різке зниження флюїдного тиску.

Сієнітові масиви, в яких виявлено ознаки ліквації розплавів, відрізняються від інших сієнітових масивів на щиті домінуванням одного лужного польового шпату альбіт-ортоклазового ряду і високою залізистістю фемічних мінералів. Один польовий шпат, представлений натепер мікропертитом, міг утворитися у системі $NaAlSi_3O_8$–$KAlSi_3O_8$ лише вище лінії сольвуса, через що сієніти отримали назву гіперсольвусних. Вони відомі також як рідкіснометалеві сієніти [9], оскільки містять різного масштабу рідкіснометалеву мінералізацію у вигляді мінералів Zr (циркон, баделеїт), *REE* (чевкініт, бритоліт, аланіт, бастнезит) або збагаченого на *REE* апатиту.

Масиви гіперсольвусних сієнітів належать до розшарованих інтрузій, нижня частина яких збагачена на фемічні мінерали, а верхня — на салічні, що особливо проявилося в Азовському штоці. Або має місце перешаровування мелано- і лейкократових шарів, як в Яструбецькому. Розшарованість інтрузій додає аргументів на підтримку гіпотези ліквацiйного розділення сієнітів. На користь ліквації свідчить концентричнозональна будова Азовського штоку [1].

Очевидно, що під час формування масивів гіперсольвусних сієнітів мали місце ліквацiйні процеси, і цілком можливо, що саме з ними пов'язана будова масивів. Однак це не означає, що сієнітові масиви є наслідком подібного процесу. Ми погоджуємося з думкою С. Кривдіка, що сама сієнітова магма ймовірніше могла утворитися в процесі кристалізаційної диференціації (кристалізаційного фракціонування) базитової, оскільки основні породи так чи інакше супроводжують зазначені сієнітові масиви. Також із позицій кристалізаційного фракціонування розплавів можна задовільно пояснити високу залізистість фемічних мінералів сієнітів.

Породи сієнітового складу можуть утворитися різним способом, унаслідок і кристалізаційної, і ліквацiйної диференціації, що неминуче буде відображено в мінералогічних і геохімічних особливостях сієнітів. Інтерпретація отриманих даних, залежно від способу утворення, також буде відрізнятися. Без виявлення типу системи нема змоги коректно розрахувати тиск за флюїдними включеннями [19], а перерозподілення лантанідів між незмішуваними розплавами призводить до зміни тетрад-ефектів у нормованих до хондритів спектрах *REE* [20]. З позицій ліквацiйної диференціації в іншому світлі постає розміщення руди на межі двох відмін сієнітів і просторове розділення руд Zr і *REE* в Азовському родовищі [1], оскільки в силікатно-сольових системах із ліквацією залежно від складу і вмісту сольового компонента розплав з рідкісними елементами може осідати на дно камери або спливати [5]. Завдяки сольовим компонентам, що виконують роль флотаційних добавок, мінерали важких елементів можуть спливати всупереч їхній питомій густині.

Висновки. Аналіз накопичених у літературних джерелах експериментальних даних із кристалізації силікатно-сольових розплавів і результатів вивчення включень у мінералах дали змогу систематизувати низку мінералогічних і термобарогеохімічних ознак, сукупність яких в одній породі вказує на існування процесів незмішуваності під час її утворення. Попри те, що в інтрузивних породах кристалізація руйнує ліквацiйні текстури, їхні залишки у деяких випадках можна виявити. Ознаки ліквації зберігаються, якщо розплав зазнав переохолодження у певному інтервалі температури або зниження флюїдного тиску, унаслідок чого його в'язкість зросла. Ряд таких ознак виявлено в сієнітах гіперсольвусного типу, що дає змогу стверджувати участь ліквацiйних процесів під час формування їх масивів на УЩ. Інтерпретація результатів дослідження хімічного складу мінералів і включень у них може суттєво розрізнятися, якщо відомо до якого типу систем належить середовище мінералоутворення. Залучаючи процеси ліквації для побудови моделей рудонакопичення і поєднуючи їх із кристалізаційно-гравітаційними моделями, геологи отримають змогу точніше прогнозувати наявність зруденіння і розміщення рудних тіл.

Автори вдячні проф. С.Г. Кривдіку за монофракції мінералів і шліфи сієнітів Великовисківського і Давидківського масивів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Азовское* редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита. Под. ред. А.Н. Пономаренко, А.В. Анциферова. Донецк: Ноулидж, 2012. 374 с.
2. *Валяшко В.М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990. 270 с.
3. *Герасимець І.М., Кульчицька Г.О., Бельський В.М.* Метаміктні мінерали з лужнопольовошпатових сієнітів Українського щита. *Мінерал. журн.* 2019. **41**, № 1. С. 35—48. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.035
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. *Делицин Л.М.* Ликвационные явления в магматических системах. М.: ГЕОС, 2010. 222 с.
6. *Исакова А.Т., Панина Л.И., Рокосова Е.Ю.* Карбонатитовые расплавы и генезис апатитового оруденения на Гулинском плутоне (север Восточной Сибири). *Геол. и геофиз.* 2015. **56**, № 3. С. 595—607. https://doi.org/10.15372/GiG20150307
7. *Калюжный В.А.* Основы учения о минералообразующих растворах. Киев: Наук. думка, 1982. 240 с.
8. *Котельникова З.А., Котельников А.Р.* Фазовое состояние KF-NaF-KCl-содержащих флюидов при 700—800 °С и $P = 2000$ бар: системы I и II типов по данным изучения синтетических флюидных включений. *Эксперимент. геохимия.* 2014. **2**, № 3. С. 316—319.
9. *Кривдик С.Г.* Редкометальные сиениты Украинского щита. *Геохимия.* 2002. № 7. С. 707—717.
10. *Кульчицька Г., Герасимець І., Бельський В.* Генезис скелетних і зональних псевдомонокристалів. *Мінерал. зб.* 2018. № 68, вип. 1. С. 24—29.

11. *Кульчицька Г., Мельников В.* Генетичні типи флюориту з сієнітів Яструбецького масиву (Український щит). *Мінерал. зб.* 2007. № 57, вип. 1. С. 52—64.
12. *Кульчицька Г.О., Герасимець І.М.* Зональні кристали бритоліту: метасоматоз чи кристалізація? *Вісник Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Геологія*. 2016. № 4 (75). С. 35—39. http://doi.org/10.17721/1728-2713.75.05
13. *Кульчицька Г.О., Мельников В.С.* Включення закристалізованих розплавів у анортоклаз-мікропертиті з сієнітів Азовського штоку (Український щит). *Мінерал. журн.* 2008. **30**, № 4. С. 21—40.
14. *Левашова Е.В., Возняк Д.К., Скублов С.Г., Кульчицкая А.А., Мельник А.Е.* Два типа расплавных включений в цирконе из Азовского Zr-*REE* месторождения (Украинский щит). *Материалы XVII Всерос. конф. по термобарогеох.* Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2016. С. 90—93.
15. *Макаев С.В.* Фазовые равновесия в системе $BaCl_2$—NaCl—H_2O при сверхкритических параметрах и подавление кристаллизации солей в гидротермальных проточных процесах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 2017. 22 с.
16. *Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное исследование рудной концентрации во фторидных гранитных системах. *Петрология.* 1994. **2**, № 1. С. 4—23.
17. *Мельников В.С., Гречановська О.Є., Дьоменко Д.П., Квасниця В.М., Лазаренко О.Є.* Мікромінералогія та генезис ігнімбритів цеолітового родовища Сокирниця (Закарпаття). *Зап. Укр. мінерал. т-ва*. 2006. **3**. С. 99—102.
18. *Панина Л.И., Исакова А.Т.* Генезис апатитовых руд Маганского массива (Север Восточной Сибири). Геол. и геофиз. 2016. 57, № 4. С. 663—675. https://doi.org/10.15372/GiG20160402
19. *Перетяжко И.С.* Включения магматических флюидов: *P-V-T-X* свойства водносолевых растворов разных типов, петрологические следствия. *Петрология.* 2009. **17**, № 2. С. 197—221.
20. *Перетяжко И.С., Савина Е.А.* Тетрад-эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах. *Петрология.* 2010. **18**, № 5. С. 536—566.
21. *Реддер Э.* Ликвация силикатных магм. Эволюция изверженных пород. М.: Мир, 1983. С. 24—66.
22. *Реддер Э.* Флюидные включения в минералах. В 2-х т. Т. 2: *Использование включений при изучении генезиса пород и руд*. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. С. 416—480.
23. *Рокосова Е.Ю.* Физико-химические условия кристаллизации шонкинитов Инаглинского массива (Алданский щит, Россия). *Тез. докл. XV Всерос. конф. термобарогеох. (Москва, 18—20 сент. 2012 г.)*. М.: ИГЕМ РАН, 2012. С. 127—128.
24. *Сук Н.И.* Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. М.: Університет. книга, 2017. 238 с.
25. *Сук Н.И., Котельников А.Р., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное изучение межфазового распределения *REE*, Ba, Sr во флюидно-магматических системах (T = 1250 °C, P = 2 кбар). *Докл. Акад. наук*. 2018. **478**, № 5. С. 580—583. https://doi.org/10.1134/S1028334X18020162
26. *Урусова М.А., Валяшко В.М., Григорьев И.М.* Фазовая диаграмма системы K_2SO_4—KCl—H_2O в области гетерогенизации гомогенных сверхкритических флюидов. *Журн. неорг. химии*. 2007. **52**, № 3. С. 456—470.
27. *Хьюджес Ч.* Петрология изверженных пород. Пер. с англ. М.: Недра, 1988. 320 с.
28. *Челищев Н.Ф.* Об эволюции формы оливина в процессе кристаллизации расплава оливинового габбронорита в экспериментальных условиях. *Онтогенические методы изучения минералов*. М.: Наука, 1970. С. 124—135.
29. *Шарыгин В.В., Зайцев А.Н.* Силикатно-солевая несмесимость в нефелинитах Восточно-Африканского рифта: включения расплава в нефелине. *Тез. докл. XV Всерос. конф. по термобарогеох. (Москва, 18—20 сент. 2012 г.)*. М.: ИГЕМ РАН, 2012. С. 143—144.
30. *Эволюция* изверженных пород. Пер. с англ. Под ред. Х. Йодера. М.: Мир, 1983. 528 с.
31. *Bowen N.L.* The Evolution of the Igneous Rocks. Princeton: Princeton University Press, 1928. 332 p.
32. *Brooker R.A., Kjarsgaard B.A.* Silicate-carbonate liquid immiscibility and phases 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. **52,** Iss. 7—8. P. 1281—1305. https://doi.org/10.1093/petrology/egq081
33. *Chebotarev D.A., Veksler I.V., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Doroshkevich A.G., Koch-Müller M.* Partitioning of trace elements between calcite, fluorite and carbonatitic melt in the system $CaCO_3$ + CaF_2 + Na_2CO_3 ± $Ca_3(PO_4)_2$ at 100 MPa and 650—900 °C. *Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits.* 2019. **36**. P. 68—71.
34. *Hurai V.* Deep fluid and melts in igneous xenoliths from alkali basalts of Western Carpathians. *Тез. докл. III Азиат. конф. по флюид. вкл. (ACROFI III) и XIV межд. конф. по термобарогеох. (TBG XIV) (Новосибирск, 15—20 сент. 2010 г.)*. Новосибирск: СО РАН, 2010. С. 80—81.
35. *Kotelnikov A.R., Suk N.I., Kotelnikova Z.A., Yanev Y., Encheva S., Ananiev V.V.* Investigation of liquid immiscibility in fluid magmatic systems. *Experiment in Geosciences.* 2017. **23**, № 1. P. 117—120.
36. *Kotelnikova Z.A., Kotelnikov A.R.* The heterogeneous phase equilibria in water-salt (fluoride, carbonate, sulfate) — quartz system. *Тез. докл. III Азиат. конф. по флюид. вкл. (ACROFI III) и XIV межд. конф. по термобарогеох. (TBG XIV) (Новосибирск, 15—20 сент. 2010 г.)*. Новосибирск: СО РАН, 2010. P. 100—101.
37. *Panina L.I.* Multiphase carbonate-salt immiscibility in carbonatite melts: data on melt inclusions from the Krestovskiy massif minerals (Polar Siberia). *Contribs Mineral. and Petrol.* 2005. **150**. P. 19—36. https://doi.org/10.1007/s00410-005-0001-3

38. *Veksler I.V., Dorfman A.M., Dulski P., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L.V., Jeffries T., Dingwell D.B.* Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite. *Geochim. et cosmochim. acta*. 2012. **79**. P. 20—40. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.035
39. *Voznyak D., Kulchytska G., Vyshnevskyi O., Ostapenko S.* Sing of magma liquation in minerals of the Azov Zr-*REE* deposit (Ukrainian Shield). *Alkaline rocks: petrology mineralogy, geochemistry. Abstr. of sci. conf. dedicated to the memory of J.A. Morozewich (Kyiv, Sept. 19—21, 2010)*. Kyiv: M.P. Semenenko IGMOF of the NAS of Ukraine, 2010. P. 67—68.

Надійшла 22.01.2020

REFERENCES

1. Ponomarenko, O.M. and Antsiferov, A.V. (eds) (2012), *The Azov rare-earth deposit of the Azov Sea region megablock of Ukrainian Shield (geology, mineralogy, geochemistry, genesis, ores, integrated exploration criteria, problems of exploitation),* Noulidzh press, Donetsk, UA, 374 p. [in Russian].
2. Valyashko, V.M. (1990), *Fazovye ravnovesiya i svoystva gidrotermalnyh sistem*, Nauka, Moscow, RU, 270 p. [in Russian].
3. Gerasimets, I.M., Kulchytska, H.O. and Belskyi, V.M. (2019), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 41, No. 1, Kyiv, UA, pp. 35-48 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.41.01.035
4. Gramenitskiy, E.N., Schekina, T.I. and Mitreykina, O.B. (1989), *Dokl. AN SSSR*, Vol. 306, No. 6, Moscow, RU, pp. 1446-1450 [in Russian].
5. Delitsin, L.M. (2010), *Likvatsionnye yavleniya v magmaticheskih sistemah*, GEOS, Moscow, RU, 222 p. [in Russian].
6. Isakova, A.T., Panina, L.I. and Rokosova, E.Yu. (2015), *Geol. and Geophysics*, Vol. 56, No. 3, RU, pp. 595-607 [in Russian]. https://doi.org/10.15372/GiG20150307
7. Kalyuzhnyiy, V.A. (1982), *Osnovy ucheniya o mineraloobrazuyuschih rastvorah*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 240 p. [in Russian].
8. Kotelnikova, Z.A. and Kotelnikov, A.R. (2014), *Experiment. Geochem.*, Vol. 2, No. 3, RU, pp. 316-319 [in Russian].
9. Kryvdik, S.G. (2002), *Geochemistry*, No. 7, Moscow, RU, pp. 707-717 [in Russian].
10. Kulchytska, H.O., Gerasimets, I.M. and Belskyi, V.M. (2018), *Mineral. Review*, No. 68, Iss. 1, Lviv, UA, pp. 24-29 [in Ukrainian].
11. Kulchytska, H. and Melnikov, V. (2007), *Mineral. Review*, No. 57, Iss. 1, Lviv, UA, pp. 52-64 [in Ukrainian].
12. Kulchytska, H.O. and Gerasimets, I.M. (2016), *Visnyk T. Shevchenko Nat. Univ., Geology*, Vol. 4(75), Kyiv, UA, pp. 35-39 [in Ukrainian]. http://doi.org/10.17721/1728-2713.75.05
13. Kulchytska, H.O. and Melnikov, V.S. (2008), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 30, No. 4, Kyiv, UA, pp. 21-40 [in Ukrainian].
14. Levashova, E.V., Voznyak, D.K., Skublov, S.G., Kulchytskaya, A.A. and Melnik, A.E. (2016), *Mater. XVII Vseros. konf. po termobarogeokhimii*, Ulan-Ude, RU, pp. 90-93 [in Russian].
15. Makaev, S.V. (2017), *Fazovye ravnovesiya v sisteme $BaCl_2$-NaCl-H_2O pri sverhkriticheskih parametrah i podavlenie kristallizatsii soley v gidrotermalnyih protochnyh protsessah,* Abstr. Ph.D. Chem. Sc. thesis, Moscow, RU, 22 p. [in Russian].
16. Marakushev, A.A. and Shapovalov, Yu.B. (1994), *Petrol.*, Vol. 2, No. 1, RU, pp. 4-23 [in Russian].
17. Melnikov, V.S., Grechanovska, O.E., Domenko, D.P., Kvasnitsya, V.M. and Lazarenko, O.E. (2006), *Zap. Ukr. Mineral. tov-va*, Vol. 3, Kyiv, UA, pp. 99-102 [in Ukrainian].
18. Panina, L.I. and Isakova, A.T. (2016), *Geol. and Geophys.*, Vol. 57, No. 4, RU, pp. 663-675 [in Russian]. https://doi.org/10.15372/GiG20160402
19. Peretyazhko, I.S. (2009), *Petrol.*, Vol. 17, No. 2, RU, pp. 197-221 [in Russian].
20. Peretyazhko, I.S. and Savina, E.A. (2010), *Petrol.*, Vol. 18, No. 5, RU, pp. 536-566 [in Russian].
21. Redder, Je. (1983), *The evolution of the igneous rocks,* Mir, Moscow, RU, pp. 24-66 [in Russian].
22. Redder, Je. (1987), *Fluid inclusoions in minerals*, Mir, Moscow, RU, pp. 416-480 [in Russian].
23. Rokosova, E.Yu. (2012), *Theses of XV All-Russian Conf. on Thermobarogeochemistry*, *Moscow, Sept. 18-20, 2012*, Moscow, RU, pp. 127-128 [in Russian].
24. Suk, N.I. (2017), *Liquid immiscibility in the alkaline magmatic systems*, Universitetskaya Kniga, Moscow, RU, 238 p. [in Russian].
25. Suk, N.I., Kotelnikov, A.R. and Shapovalov, Yu.B. (2018), *Dokl. Earth. Sci.*, Vol. 478, No. 5, RU, pp. 580-583 [in Russian]. https://doi.org/10.1134/S1028334X18020162
26. Urusova, M.A., Valyashko, V.M. and Grigoriev, I.M. (2007), *Journ. of Inorg. Chem.*, Vol. 52, No. 3, RU, pp. 456-470 [in Russian].
27. Hughes, Ch. (1982), *Igneous petrology*, Nedra, Moscow, RU, 320 p. [in Russian].
28. Chelischev, N.F. (1970), *Ontogenicheskie metodyi izucheniya mineralov*, Nauka, Moscow, RU, pp. 124-135 [in Russian].
29. Sharygin, V.V. and Zaitsev, A.N. (2012), *Theses of XV All-Russian Conf. on Thermobarogeochemistry*, *Moscow, Sept. 18-20, 2012*, Moscow, RU, pp. 143-144 [in Russian].

30. Yoder, H.S. (ed.) (1983), *The evolution of the igneous rocks*, Mir, Moscow, RU, 522 p. [in Russian].
31. Bowen, N.L. (1928), *The evolution of the igneous rocks*, Princeton University Press, Princeton, 332 p.
32. Brooker, R.A. and Kjarsgaard, B.A. (2011), *J. Petrol.*, Vol. 52, Iss. 7-8, pp. 1281-1305. https://doi.org/10.1093/petrology/egq081
33. Chebotarev, D.A., Veksler, I.V., Wohlgemuth-Ueberwasser, C., Doroshkevich, A.G. and Koch-Müller, M. (2019), *Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits*, Vol. 36, pp. 68-71.
34. Hurai, V. (2010), *Theses III biennial conf. Asian cur. resear. on fluid inclus. (ACROFI III) and XIV Intern. conf. on thermobarogeochem. (TBG XIV), Novosibirsk, Sept. 15-20, 2010*, Novosibirsk, RU, pp. 80-81.
35. Kotelnikov, A.R., Suk, N.I., Kotelnikova, Z.A., Yanev, Y., Encheva, S. and Ananiev, V.V. (2017), *Experiment in Geosciences*, Vol. 23, No. 1, pp. 117-120.
36. Kotelnikova, Z.A. and Kotelnikov, A.R. (2010), *Theses III biennial conf. Asian cur. resear. on fluid inclus. (ACROFI III) and XIV Intern. conf. on thermobarogeochem. (TBG XIV), Novosibirsk, Sept. 15-20, 2010*, Novosibirsk, RU, pp. 100-101.
37. Panina, L.I. (2005), *Contribs Mineral. and Petrol.*, Vol. 150, pp. 19-36. https://doi.org/10.1007/s00410-005-0001-3
38. Veksler, I.V., Dorfman, A.M., Dulski, P., Kamenetsky, V.S., Danyushevsky, L.V., Jeffries, T. and Dingwell, D.B. (2012), *Geochim. et cosmochim. acta,* Vol. 79, pp. 20-40. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.035
39. Voznyak, D., Kulchytska, G., Vyshnevskyi, O. and Ostapenko, S. (2010), *Abstr. of sci. conf., dedicated the memory of J.A. Morozewicz, Kyiv, Sept. 19-21, 2010,* M.P. Semenenko Inst. Geochem., Mineral. and Ore Formation of the NAS of Ukraine, Kyiv, UA, pp. 67-68.

Received 22.01.2020

H.O. Kulchytska, DrSc (Geology), Chief Research Fellow. M.P. Semenenko Institute
of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: kulchechanna@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-7206-4797
D.S. Chernysh, PhD (Geology), Head of Department. M.P. Semenenko Institute
of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: chernysh@nas.gov.ua
https://orcid.org/0000-0001-5390-2591
I.M. Herasymets, PhD (Geology), Junior Research Fellow. M.P. Semenenko Institute
of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: Herasimets@i.ua
https://orcid.org/0000-0003-4670-0216

MINERALOGICAL AND THERMOBAROMETRIC MELT LIQUATION SINGS IN HYPERSOLVUS SYENITES (UKRAINIAN SHIELD)

Liquation processes in geology have not been given due attention for a long time. Interest increased after the experiments that have shown the important role of liquation for concentration of rare elements in natural conditions. Based on the collected literature data mainly the results of experiments a number mineralogical and thermobarogeochemical features that indicate on liquation processes in mineral formation environment were systematized. In crystalline rocks signs of liquation are registered very rarely since crystallization usually erases or obscures them. Nevertheless, a number of mineralogical and thermobarometric signs of liquation were found in four hypersolvus syenite massifs on the Ukrainian Shield. These are the Azov, Velyka Vyska, Yastrebetsky and Davydky massifs that are interpreted as layered intrusions with Zr-*REE* mineralization. The globular and dumbbell-shaped form of minerals and the same form of melt inclusions in crystals, syngenetic melts inclusions with contrasting composition, the meniscus boundary between the mineral phases inside the inclusions, emulsion textures of one mineral in the matrix of another, the case-shaped crystals and other zonal formations with diverse compositions can indicate on liquation in syenite magma. Each of the identified signs cannot serve as proof of the liquation; however, together they become convincing confirmation of the immiscibility in a magmatic environment. The evidence about repeated separation was obtained for syenite magma of hypersolvus syenite, first on the femic and salic melts. The salic melt subsequently separated into silicate and salt components. In two cases, it was possible to fix evidences of the salt melt separation into fluoride and carbonate components. It is assumed that the liquation signs were preserved in hypersolvous syenites due to the fact that at the beginning of crystallization there was a supercooling of the magmatic melt or a decrease in fluid pressure and an increase in the melt viscosity which led to the hardening of the liquation texture. Especially such hardening took place in Velyka Vyska small bodies. It was noted that the genetic interpretation of many mineralogical data can differ significantly when considering the probability of liquation processes in a magmatic source.

Keywords: stratification, immiscibility, liquation, globule, Zr-*REE* mineralization, salt melt.