

УДК 553.212, 552.111

Н.С. Арьяева¹, Е.В. Коптев-Дворников², Д.А. Бычков³

ЛИКВИДУСНЫЙ ТЕРМОБАРОМЕТР ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАВНОВЕСИЯ МАГНЕТИТ–РАСПЛАВ

Получен ликвидусный термобарометр магнетит–силикатный расплав путем обработки методами многомерной статистики выборки из 93 экспериментальных равновесий магнетита с базитовыми расплавами. Уравнения с низкой погрешностью воспроизводят экспериментальные составы в широком диапазоне составов базитов, температуры и давления. Верификация термобарометров показала, что максимальная погрешность воспроизведения температуры ликвидуса не превышает $\pm 7^\circ\text{C}$. Уровень появления кумулятивного магнетита в вертикальных разрезах Ципрингского, Кивакского и Бураковского интрузивов предсказан с погрешностью от ± 10 до ± 50 м.

Ключевые слова: магнетит, шпинель, силикатный расплав, уравнение, термобарометр, моделирование.

A system of equations of thermobarometer for magnetite-silicate melt equilibrium was obtained by method of multidimensional statistics of 93 experimental data of a magnetite solubility in basaltic melts. Equations reproduce experimental data in a wide range of basalt compositions, temperatures and pressures with small errors. Verification of thermobarometers showed the maximum error in liquidus temperature reproducing does not exceed $\pm 7^\circ\text{C}$. The level of cumulative magnetite appearance in the vertical structure of Tsypringa, Kivakka, Burakovsky intrusions predicted with errors from ± 10 to ± 50 m.

Key words: magnetite, spinel, silicate melt, equation, thermobarometry, modeling.

Введение. Крупные расслоенные мафит-ультрамафитовые плутоны — важные источники меди, никеля, элементов платиновой группы, хрома, железа, титана, ванадия и др. Кроме придонных медно-никелевых руд, все остальные представлены выдержанными по простиранию горизонтами сплошных (хромитовые и титаномагнетитовые) или шлировидных (малосульфидные платинометалльные) руд, пространственно ассоциирующих с ритмически расслоенными пачками пород. Как необходимое условие возникновения магматических руд кумулятивного типа Л.Н. Когарко предложила принцип котектической насыщенности в отношении рудного минерала [Когарко, 2004]. Отсюда следует актуальность разработки инструментов для моделирования кристаллизации рудных минералов в процессе дифференциации природных магм.

Эта статья продолжает серию работ [Коптев-Дворников, Бычков, 2007; Коптев-Дворников и др., 2012; Арьяева и др., 2013, 2016] по разработке термодинамического блока КриМинал (программа расчета равновесной кристаллизации (Кри) силикатных систем с использованием в качестве целевой функции суммы минеральных мишалов (Минал)) [Бычков, Коптев-Дворников, 2005; Коптев-Дворников, Бычков, 2007; Vuchkov, Koptev-Dvornikov, 2014] для создаваемой численной

многослойно-суспензионной модели динамики внутрикамерной дифференциации, которая в свою очередь представляет дальнейшее развитие конвекционно-кумуляционной модели [Френкель, Ярошевский, 1978; Коптев-Дворников и др., 1979], реализованной затем в динамическом блоке программы КОМАГМАТ [Френкель и др., 1988; Френкель, 1995; Арискин, Бармина, 2000].

Для термодинамического блока КриМинал уже разработаны уравнения ликвидусных термобарометров для силикатных минералов [Коптев-Дворников, Бычков, 2007], сульфидов [Коптев-Дворников и др., 2012; Арьяева и др., 2013] и хромшпинелидов [Арьяева и др., 2016]. В этой статье мы предлагаем систему уравнений термобарометра для равновесия магнетит–расплав.

Вывод уравнения термобарометра магнетит–расплав. Магнетит — минерал с формулой $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$, характерные примеси — Ti, Cr, реже Mg, Al. Магнетит встречается в самых разных генетических типах месторождений и горных пород. В магматических горных породах он обычно наблюдается в виде рассеянных зерен. С основными породами (габбро) нередко генетически связаны магматические месторождения титаномагнетита в виде неправильной формы скоплений и жил [Бетехтин, 2007].

¹ ИГЕМ РАН, лаборатория анализа минерального вещества, вед. инж., канд. геол.-минерал. н.; e-mail: arjana@mail.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. с., доцент, канд. геол.-минерал. н.; e-mail: ekoptev@geol.msu.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, науч. с.; e-mail: krok@geol.msu.ru

К настоящему времени разработано несколько термодинамических и эмпирических моделей, позволяющих предсказывать кристаллизацию Fe-Ti оксидов как функцию от температуры, давления, летучести кислорода и состава расплава [Ghiorso, Sack, 1995; Ariskin, Nikolaev, 1996].

Как мы уже отмечали в работе, посвященной выводу хромитового термобарометра [Арьяева и др., 2016], наше исследование мотивировано не тем, что предложенные модели не устраивают нас по точности воспроизведения составов и температур, к настоящему времени для программы КриМинал уже выведены уравнения ликвидусных термобарометров для силикатов (оливин, плагио-оклаз, авгит, пижонит, ортопироксен) [Коптев-Дворников, Бычков, 2007], а также разработан термобарометр для сульфидной фазы [Коптев-Дворников и др., 2012; Арьяева и др., 2013] и хромшпинелидов [Арьяева и др., 2016]. Уравнения термобарометров для силикатных и сульфидной фаз воспроизводят экспериментальные данные и природные распределения с малыми погрешностями. Цель работы — представить систему уравнений ликвидусного термобарометра магнетит-силикатный расплав, алгоритмически совместимую с термобарометрами для других фаз.

Ранее при разработке сульфидного и хромшпинелидового термобарометров мы сделали два принципиальных шага:

1) оптимизировали экспоненциальное (а не логарифмическое) уравнение зависимости содержания серы в сульфидонасыщенных расплавах от состава расплава, температуры, давления и летучести кислорода, а также экспоненциальные уравнения зависимости концентрации хромшпинелидовых миналов от тех же параметров;

2) для оценки качества термобарометра использовалась статистическая величина доверительного интервала для линии регрессии на графике корреляции между расчетным и экспериментальным содержанием серы [Арьяева и др., 2013, Арьяева и др., 2016].

Эти же приемы мы использовали при разработке системы уравнений магнетитового термобарометра.

Из базы данных ИНФОРЭКС [Арискин и др., 1997], включающей результаты закалочных экспериментов, выполненных с 1977 по 2007 г. было отобрано 113 экспериментов из 22 работ, соответствующих следующим условиям:

1) из числа экспериментов, проведенных в «сухих» условиях, выбраны те, в которых есть данные о составе расплава в равновесии с рудной фазой (магнетитом);

2) разрабатываемая модель направлена на моделирование динамики формирования рас-слоенности интрузивов мафит-ультрамафитового ряда. Поэтому мы оставили в выборках эксперименты, в которых составы расплавов находи-

лись в диапазоне от ультраосновных до средних (масс.%): $40 < \text{SiO}_2 < 70$, $\text{TiO}_2 < 7$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 20$, $\text{FeO} < 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 10$;

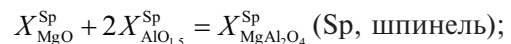
3) активности компонентов в силикатном расплаве рассчитываются согласно двухрешеточной модели силикатной жидкости Нильсена с соавторами [Френкель и др., 1988]. Двухрешеточная модель расчета активностей компонентов в силикатных расплавах предполагает, что сумма оксидов щелочей $X'_{\text{NaO}_{0,5}} + X'_{\text{KO}_{0,5}}$ меньше содержания оксида алюминия $X'_{\text{AlO}_{1,5}}$ (X'_i — мольная доля i -го компонента в расплаве). По этой причине выборка проверялась на положительное значение разности

$$X'_{\text{AlO}_{1,5}} - X'_{\text{NaO}_{0,5}} - X'_{\text{KO}_{0,5}}.$$

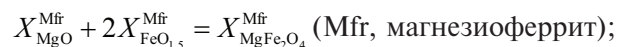
Дополнительным ограничением стала продолжительность плавок (не менее 48 ч), чтобы исключить заведомо неравновесные эксперименты, в итоге осталось 102 эксперимента из 20 работ.

По аналогии с хромшпинелидами к пересчету химических составов магнетитов на миналы мы подошли формально, принимая во внимание кислотно-основные свойства оксидов. В соответствии с валентностью катионы подразделены на две естественные группы — двухвалентные и с более высокой валентностью. В каждой валентной группе по уменьшению основности оксидов катионы выстраиваются в следующие ряды: двухвалентные — Mg^{2+} , Fe^{2+} ; с более высокой валентностью — Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} [Маракушев, 1982]. В первую очередь объединялись более основные катионы из каждой группы, а по мере их исчерпания объединяемые пары катионов последовательно смещались в сторону уменьшения основности. Заметим, что обращение к кислотно-основным свойствам оксидов для определения порядка пересчета носит характер эвристической подсказки, никак не объясняя порядок, и является, по существу, постулатом, справедливость которого не доказывается, а проверяется по результатам исследования.

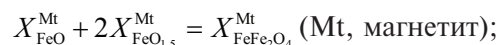
Таким образом, сначала весь Al^{3+} связывается с соответствующим количеством Mg^{2+} :



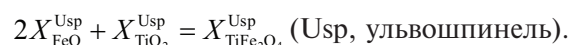
остаток Mg^{2+} связывается с эквивалентным количеством Fe^{3+} (во всех магнетитах из выборки с вышеуказанными ограничениями Mg^{2+} больше Al^{3+}):



остаток Fe^{3+} связывается с Fe^{2+} (Fe^{3+} во всех магнетитах выборки больше остатка Mg^{2+}):

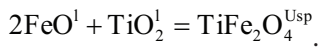
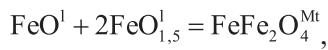
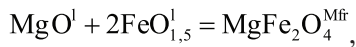
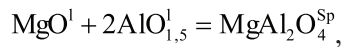


и, наконец, весь Ti^{4+} связывается с эквивалентным остатком Fe^{2+} :



Предложенный порядок пересчета анализов магнетитов на миналы в нашей выборке привел к тому, что все 4 минала ($MgAl_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $FeFe_2O_4$, $TiFe_2O_4$) присутствуют во всех экспериментальных магнетитах, гарантируя тем самым высокую статистическую обоснованность термобарометров. Предпринятые нами другие порядки пересчета приводили к появлению небольшого числа некоторых миналов, которые при обработке давали бы статистически недостоверные термобарометры.

Образование вышеперечисленных миналов из расплава происходит в результате следующих гетерофазовых реакций:



Ранее [Коптев-Дворников, Бычков, 2007; Арьяева и др., 2013] был предложен вид уравнений для расчета содержания миналов в минералах, в них учитываются уравнения констант равновесия гетерофазовых реакций образования этих миналов. Такой же вид уравнений мы использовали для расчета содержания миналов в магнетите:

$$X^{Sp} = \exp\left[\frac{(A^{Sp} + \beta^{Sp}P)}{T} + \frac{B^{Sp}}{T} + D^{Sp} \lg fO_2 + \sum J_i^{Sp} X_i + \ln \alpha_{MgO} + 2 \ln \alpha_{AlO_{1,5}}\right],$$

$$X^{Mf} = \exp\left[\frac{(A^{Mf} + \beta^{Mf}P)}{T} + \frac{B^{Mf}}{T} + D^{Mf} \lg fO_2 + \sum J_i^{Mf} X_i + \ln \alpha_{MgO} + 2 \ln \alpha_{FeO_{1,5}}\right],$$

$$X^{Mt} = \exp\left[\frac{(A^{Mt} + \beta^{Mt}P)}{T} + \frac{B^{Mt}}{T} + D^{Mt} \lg fO_2 + \sum J_i^{Mt} X_i + \ln \alpha_{FeO} + 2 \ln \alpha_{FeO_{1,5}}\right],$$

$$X^{Usp} = \exp\left[\frac{(A^{Usp} + \beta^{Usp}P)}{T} + \frac{B^{Usp}}{T} + D^{Usp} \lg fO_2 + \sum J_i^{Usp} X_i + 2 \ln \alpha_{FeO} + \ln \alpha_{TiO_2}\right],$$

(1)

где P — давление, ГПа; T — абсолютная температура; fO_2 — летучесть кислорода; X_i — мольная доля i -го компонента расплава; A , β , D , J_i — коэффициенты при соответствующих переменных; B — константа; α_i — активности исходных компонентов в расплаве согласно двухрешеточной модели силикатной жидкости Нильсена с соавторами [Френкель и др., 1988]. Из вида известных физико-химических уравнений следует термодинамический смысл этих констант:

$$A \approx \Delta H / R, \quad \beta \approx -\Delta V / R, \quad \left\{ B + D fO_2 + \sum_{i=1}^n J_i X_i \right\} \approx -\Delta S / R,$$

где ΔH , ΔV и ΔS — энтальпийный, объемный и энтропийный эффекты фазовой реакции соответственно; R — универсальная газовая постоянная.

Нахождение коэффициентов при переменных (оптимизация) выполнялось путем минимизации квадратов разностей между расчетными и экспериментальными значениями содержания миналов с использованием надстройки «поиск решения» в программе Excel.

В рассматриваемую выборку входит 8 высокобарных экспериментов (4 при 1 ГПа и 4 при 1,5 ГПа). Эти эксперименты выполнялись в платиновых капсулах без контроля летучести кислорода. В качестве первого приближения мы постулировали значения летучести кислорода, отвечающие буферу IW. В первую очередь оптимизировали выборку с экспериментами при давлении 0,1 МПа, в которых определена летучесть кислорода, затем к ней добавили высокобарные эксперименты с постулированной летучестью кислорода. Нахождение коэффициентов для общей выборки не привело к существенному изменению коэффициента при $\lg fO_2$, а также всех других коэффициентов в уравнении. Таким образом, мы убедились, что это постулирование оказалось оправданным.

Окончательные коэффициенты рассчитывались в два этапа. Сначала анализ проводился для полной выборки из 102 экспериментов. Как правило, распределение разностей между экспериментальными и расчетными значениями содержания миналов подчиняется нормальному закону, что позволяет рассматривать их как случайные отклонения от расчетных величин, вызванные аналитическими погрешностями, отклонениями от равновесия, погрешностями измерения экспериментальных параметров и т.п. Для некоторых экспериментов разности отклонялись от нормального распределения, причем эти точки не имели систематических отличий по условиям экспериментов. Эти экспериментальные точки удаляли из выборки. Затем коэффициенты рассчитывали повторно. Окончательная выборка включала результаты 93 экспериментов из 19 работ (табл. 1).

Диапазон условий и составов полученной выборки характеризуется температурой от 1030 до 1150 °С, давлением от 0,1 МПа до 1,5 ГПа, летучестью кислорода $\lg fO_2$ от $-6,1$ до $-12,91$ (от QFM-5,0 до QFM+3,1).

Полученные в результате оптимизации значения коэффициентов приведены в табл. 2.

В ряде случаев в результате статистической обработки линейные тренды на графиках корреляции расчетных и экспериментальных значений существенно отклоняются от линии равных значений, причем отсутствуют эксперименты, сильно отклоняющиеся от общего массива точек, при этом распределение разностей носит нормальный характер. В этих случаях для улучшения согласования между расчетными и экспериментальными значениями вводится дополнительная поправка в виде линейного уравнения

$$X^{minal} = a \cdot X'^{minal} + b, \quad (2)$$

где X'^{minal} — содержание минала, рассчитанное по уравнению вида (1); a и b — коэффициенты в уравнении линейного тренда для корреляции между экспериментальными и расчетными содержаниями минала.

Таблица 1

Список экспериментов, отвечающих критериям выборки для вывода системы уравнений термобарометров магнетит–расплав

№ п/п	Номер публикации*, N	Номера опытов в публикации**, n	Диапазон условий		
			T, °C	P, МПа	lgfO ₂
1	29	8, 10, 21	1055–1091	0,1	–8,91 ... –9,41
2	31	43, 93	1092, 1121	0,1	–9,51 ... –9,95
3	54	4–6, 8, 9	1060–1095	0,1	–8 ... –10,4
4	67	17–20	1103–1139	0,1	–6,1 ... –6,8
5	71	13, 14, 30, 31	1175–1250	0,1	–7,31 ... –10,82
6	81	30–32, 34, 35	1057–1100	0,1	–10,2 ... –10,61
7	83	18, 19, 29, 33–35	1093–1130	0,1	–9,23 ... –11,1
8	87	39, 44, 50, 51, 56	1125, 1150	1e+3, 1,5e+3	–10,91 ... –12,91
9	88	44, 52	1125	1e+3	–10,92
10	169	7, 8, 11, 12	1109–1135	0,1	–8,23 ... –9,49
11	176	1–8, 12–14, 17	1072	0,1	–7,98 ... –10,58
12	177	9, 13, 18	1071–1110	0,1	–8,64 ... –10,18
13	179	1–16	1080–1129	0,1	–6,69 ... –9,33
14	193	3, 4, 12–17, 26, 27	1057–1122	0,1	–8,08 ... –11,21
15	305	8–10, 26	1123–1144	0,1	–7,35 ... –8,99
16	332	17	1030	0,1	–9,47
17	347	46–49	1053–1104	0,1	–8,46 ... –9,14
18	373	7	1084	0,1	–8,72
19	379	7, 36, 37	1080–1100	0,1	–8,01 ... –8,72

Примечания. Получить последнюю версию ИНФОРЭКС можно у авторов базы данных по запросу на *e-mail*: ariskin@geokhi.ru. Кроме того, полную информацию о выборке, включая составы сосуществующих фаз, экспериментальные значения температуры, летучести кислорода и давления могут быть предоставлены после запроса по адресу *e-mail*: ekorptev@geol.msu.ru. *Номера публикаций (N) в файле bibl.txt базы данных ИНФОРЭКС. **Номера опытов (n) из каждой публикации (N) в файлах базы данных ИНФОРЭКС.

Тестирование термобарометров в программе КриМинал. Корреляции экспериментальных составов магнетитов с рассчитанными в программе КриМинал по уравнениям (1) с коэффициентами из табл. 2 показаны на рис. 1 (для наглядности и облегчения сравнения с химическими анализами экспериментальных магнетитов значения расчетного мольного содержания миналов пересчитаны на масс. % оксидов).

Один из статистически обоснованных критериев качества термобарометров — размер доверительного интервала на заданном уровне значимости линейной регрессии между экспериментальными и расчетными величинами. Погрешности (величины доверительных интервалов на 95%-ном уровне надежности) разрабатываемого термобарометра составляют (масс.%) $\leq \pm 0,3$ для MgO, $\leq \pm 0,7$ для Al₂O₃, FeO и TiO₂ и $\leq \pm 1,24$ для Fe₂O₃. Преимущество доверительных интервалов для оценки качества термобарометров заключается в их наглядности и возможности прямого использования в расчетах, что будет продемонстрировано при верификации на природных объектах. Среднее значение разностей (масс.%) между экспериментальными и расчетными значениями составов для Al₂O₃ и TiO₂ равно $-0,3$, для Fe₂O₃ и FeO $< 0,05$, а для MgO равно $-0,001$.

Верификация воспроизведения значений экспериментальной температуры ликвидуса

Таблица 2

Значения коэффициентов и константы для уравнений (1), найденные с применением надстройки «поиск решения» в программе Excel для миналов магнетита. Поправочные коэффициенты *a* и *b* в уравнении (2)

Показатель	MgAl ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄	TiFe ₂ O ₄
A	12859	0	10098	9542,4
β	–191	–174,5	95,711	120,27
B	–2,486	3,1574	13,074	–10,98
C	0	0	0	0
D	0,072	–0,679	–0,587	–0,186
J _{Si}	–5,534	–5,19	–14,4	8,8505
J _{Ti}	–11,54	22,156	–50,6	2,8729
J _{Al}	–13,51	11,995	5,6867	20,973
J _{Fe³⁺}	–12,66	–50,69	–42,67	40,142
J _{Fe²⁺}	1,5761	–28,01	–47,99	–1,253
J _{Mg}	–0,614	15,63	10,401	8,5688
J _{Ca}	14,696	–9,418	–7,393	17,096
J _{Na}	23,974	–22,64	–44,4	1,0605
J _K	7,856	–31,31	–46,43	2,8727
J _{Cr}	0	0	0	0
Поправочные коэффициенты <i>a</i> и <i>b</i>				
<i>a</i>	0,93	0,92	0,97	1
<i>b</i>	0,63	1,34	1,16	0

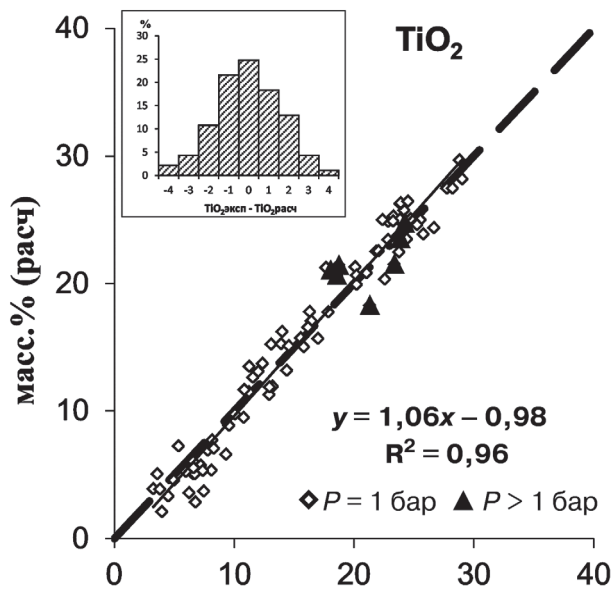
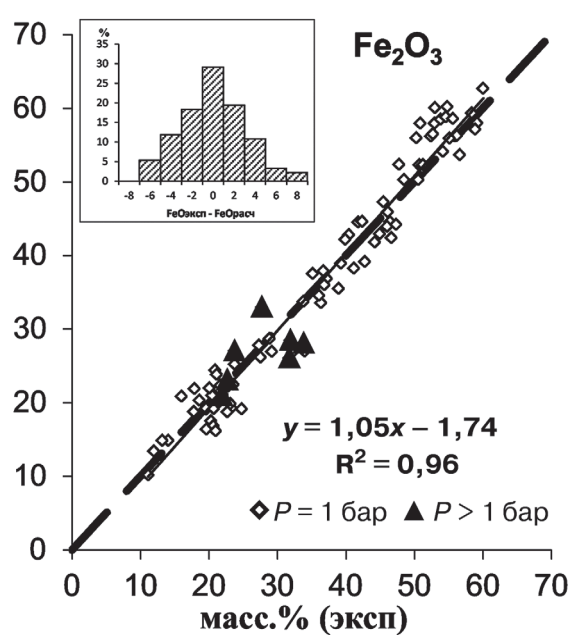
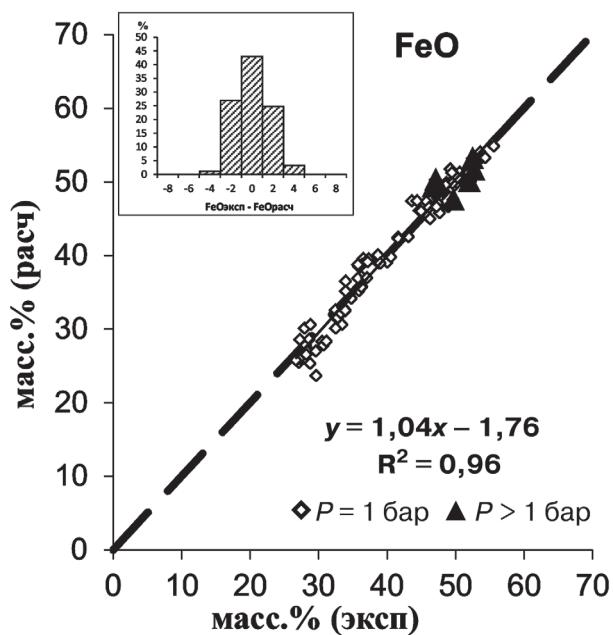
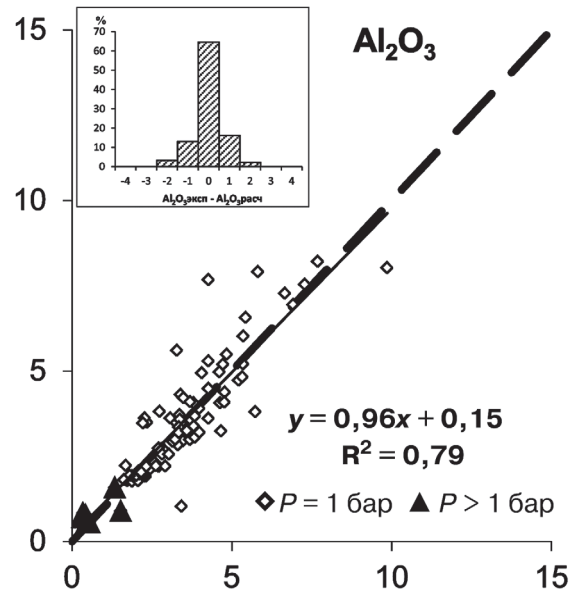
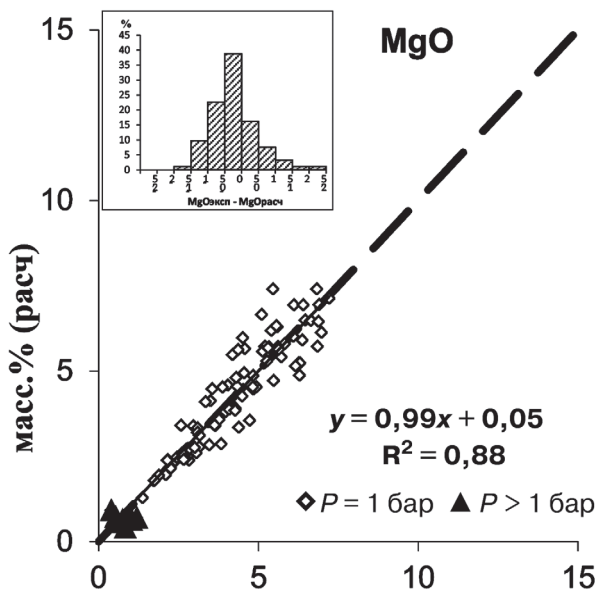


Рис. 1. Графики корреляции между рассчитанными по уравнениям (1) с коэффициентами из табл. 2 и экспериментальными составами магнетитов и гистограмма распределения разностей между экспериментальными и расчетными значениями. Пунктир — линия равных значений; ромбики — эксперименты, выполненные при давлении 1 бар; треугольники — эксперименты, выполненные при давлении >1 бар



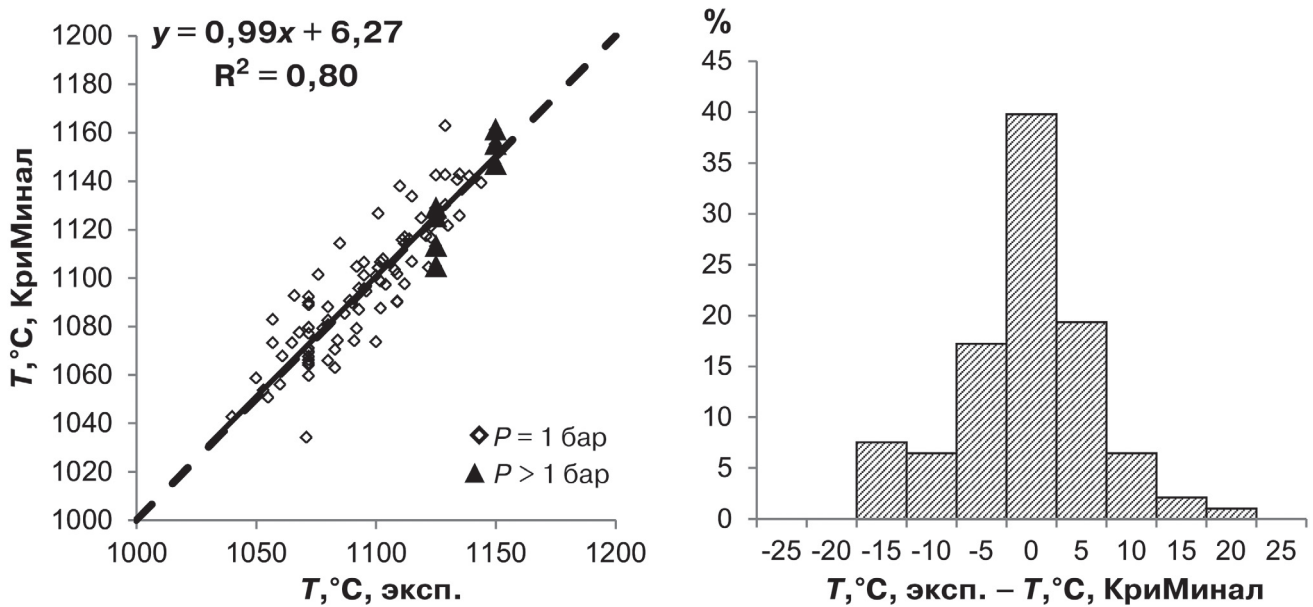


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные с помощью КриМинал значения температуры равновесия магнетит–силикатный расплав (слева) и гистограмма распределения разностей температур (справа). Сплошная линия — линейный тренд, штриховая линия — линия равных значений (практически совпадают)

выполнялась также в программе КриМинал (рис. 2). Температура ликвидуса магнетита в КриМинале находится путем решения системы уравнения (1). При заданных составе, давлении и летучести кислорода итерационным методом находится такая температура, при которой сумма миналов равна единице. Именно эта температура принимается за температуру ликвидуса магнетита. Содержащаяся в правой части уравнений (1) информация для расчета содержания миналов берется из экспериментальных данных. Среднее значение разностей между экспериментальными и расчетными значениями температуры равно $-0,63$ °C. Величины доверительного интервала на 95%-ном уровне надежности находятся в диапазоне $\pm 2,73 \div \pm 7,2$ °C. Разности между экспериментальными и рассчитанными температурами и составами магнетитов распределены по нормальному закону.

Заметим, что точки, отвечающие высокобарным экспериментам на графиках (рис. 1 и 2), не нарушают общих для всей выборки закономерностей, что оправдывает принятое для них допущение относительно летучести кислорода.

Верификация термобарометра на природных объектах. Смысл верификации состоял в сравнении реального уровня появления кумулятивных магнетитов в вертикальном разрезе интрузива с уровнем их появления, рассчитанным по термобарометру. Этот уровень определялся пересечением кривой температуры ликвидуса магнетита (рассчитанной по нашему термобарометру) с линией эволюции температуры магмы на поверхности растущего кумулуса в ходе формирования магматического объекта.

Как отмечено выше, температура ликвидуса магнетита в КриМинале находится путем решения системы уравнений (1). Содержащаяся в правой части уравнений (1) информация для расчета содержаний миналов берется из реалистичной модели формирования расслоенного интрузива, построенной с помощью программы КОМАГМАТ ver. 3.5.

Для трех расслоенных интрузивов сотрудниками кафедры геохимии МГУ имени М.В. Ломоносова собрана вся необходимая петролого-геохимическая информация. К этим интрузивам относятся Ципрингский троктолит-габброноритовый массив в Северной Карелии [Семенов и др., 1995], Киваккский оливинит-норит-габброноритовый интрузив [Бычкова, Коптев-Дворников, 2004; Коптев-Дворников и др., 2001] и Бураковский дунит-габброноритовый [Николаев и др., 1996; Пчелинцева и др., 2000]. На основе количественных характеристик этих интрузивов построены реалистичные модели для массивов Киваккский и Ципрингский [Коптев-Дворников и др., 2011, 2012], неопубликованные результаты моделирования структуры Бураковского интрузива представлены Е.В. Коптевым-Дворниковым.

Для воспроизведения порядка кристаллизации исходной магмы Ципрингского интрузива наилучшим оказалось давление 0,25 ГПа. Маркером для появления магнетита служит распределение титана (рис. 3,А). Максимум его содержания в разрезе на уровне 2250 м отвечает появлению в разрезе магнетита (рис. 3,Б). До этого уровня температура ликвидуса магнетита ниже линии эволюции температуры расплава. Пересечение температурных линий на уровне максимума распределения титана

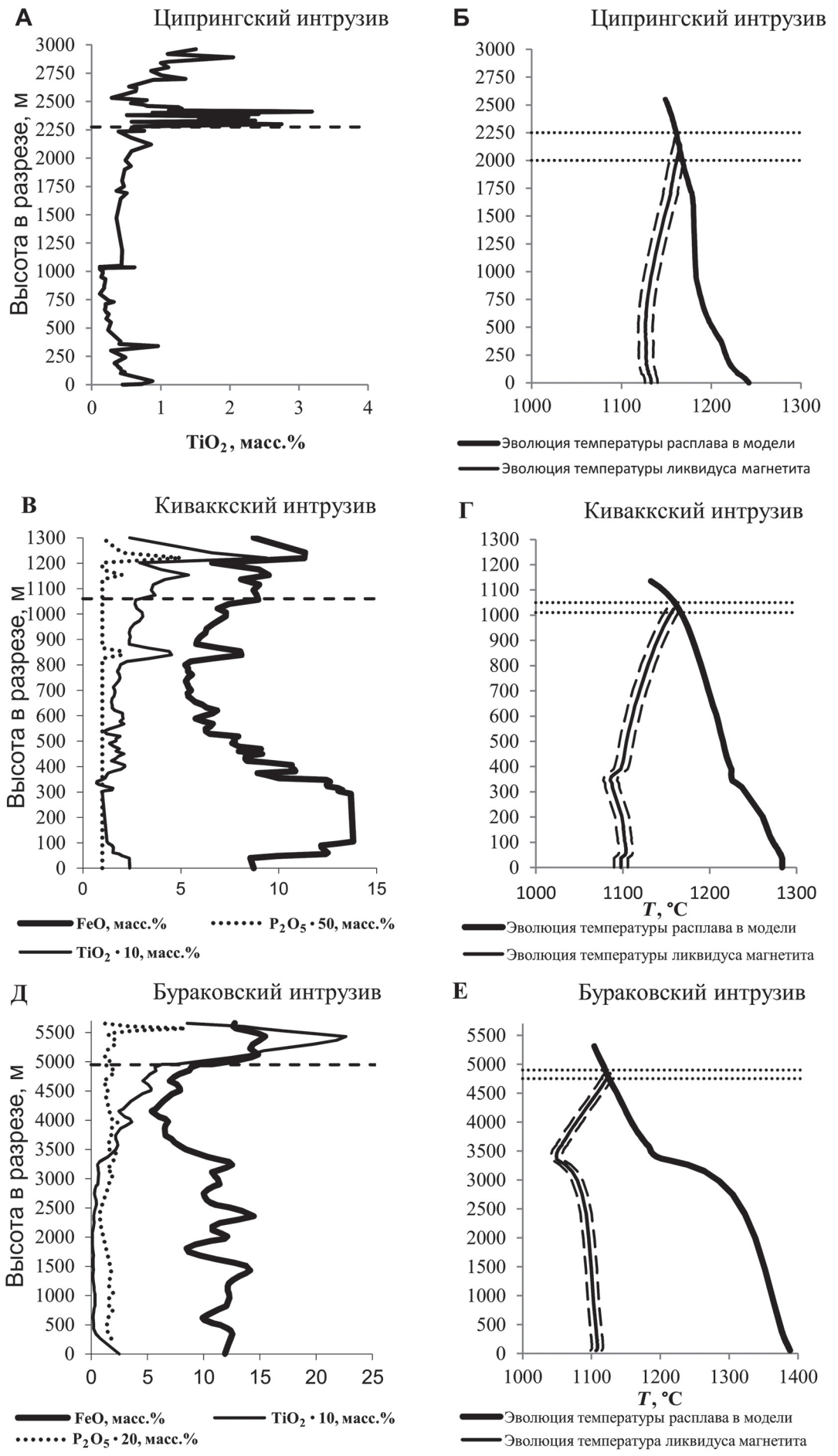


Рис. 3. Распределение TiO_2 в вертикальном разрезе Ципрингского интрузива (А), распределение FeO , TiO_2 и P_2O_5 в вертикальных разрезах Киваккского и Бураковского интрузивов (В, Д) соответственно. Штриховые линии на графиках А, В, Д отмечают уровень появления кумулятивного магнетита в разрезах интрузивов; на Б, Г, Е — толстые сплошные линии — эволюция температуры по мере кристаллизации исходной магмы, тонкие сплошные линии — изменение значений температуры ликвидуса магнетита, рассчитанные в программе КриМинал с использованием авторских термобарометров. Штриховые линии ограничивают ширину доверительных интервалов для температуры ликвидуса минерала, пунктирные — диапазоны неопределенности появления магнетита по высоте

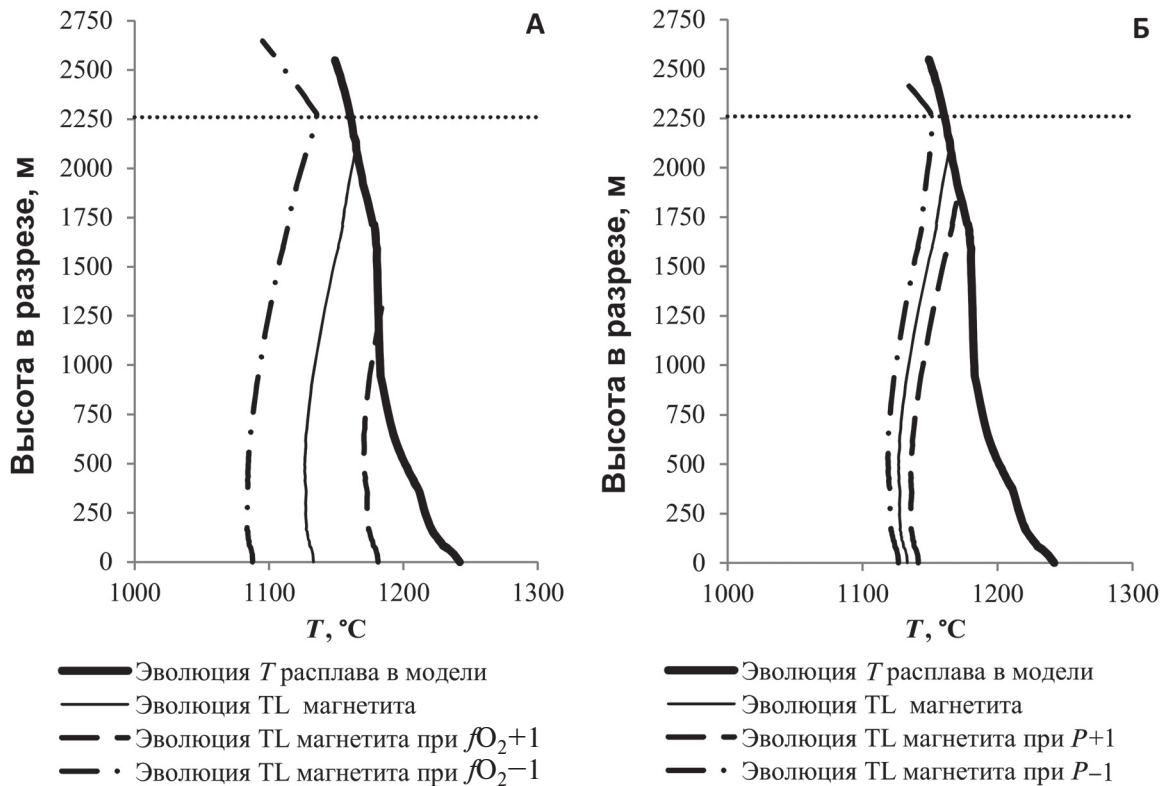


Рис. 4. Зависимость температуры ликвидуса (TL) магнетита от летучести кислорода $f\text{O}_2$ (А) и давления (Б) в разрезе Ципрингского интрузива. Жирная сплошная линия — эволюция температуры (T) по мере кристаллизации исходной магмы; тонкая сплошная линия — изменение TL магнетита, рассчитанной в программе КриМинал при заданной летучести кислорода; штрих-пунктирная линия — изменение TL магнетита при условии $\lg f\text{O}_2-1$ (А) и $P-1$ (Б); штриховая линия — изменение TL магнетита при условии $\lg f\text{O}_2+1$ (А) и $P+1$ (Б); пунктирная линия — уровень появления кумулятивного магнетита в разрезе интрузива

означает, что кристаллизация магнетита началась именно тогда, когда поверхность кумулуса находилась на этом уровне.

Для заданного состава исходной магмы Кивакского интрузива оптимальное давление составило 0,26 ГПа. Максимумы распределения железа и титана в верхних частях разреза интрузива имеют двойную природу. С одной стороны, в разрезе существуют участки, в которых повышенное содержание титана и железа совпадает с максимумами некогерентных компонентов (например, фосфора). Это свидетельствует, что породы в этих участках обогащены остаточным расплавом, например на уровне 850 м (рис. 4,А), 1150 и 1230 м. С другой стороны, скачкообразное повышение содержания Fe и Ti на уровне ~1050 м (рис. 4,В), не сопровождаемое повышением концентрации некогерентных компонентов, говорит о появлении в разрезе кумулятивных Fe-Ti оксидов. Именно на этом уровне наблюдается пересечение линий расчетной температуры ликвидуса магнетита (рассчитанных в программе КриМинал) и линий эволюции температуры расплава (рассчитанных в программе КОМАГМАТ) (рис. 3,Г). За счет ширины доверительного интервала ($\pm 8^\circ\text{C}$) появление рудных минералов с вероятностью 95% следует ожидать в интервале от 1010 до 1050 м.

Подходящее давление для Бураковского интрузива, при котором соблюдается порядок

кристаллизации интрузива составляет 0,5 ГПа. Появлению кумулятивного титаномагнетита соответствует повышенная концентрация железа и титана в разрезе на уровне 4900 м (рис. 3,Д). Именно на этом уровне (4800–4900 м) наблюдается пересечение рассчитанной по термобарометру ликвидусной температуры магнетита с температурной линией расплава (рис. 3,Е).

Влияние летучести кислорода и давления на температуру ликвидуса магнетита. Поскольку уравнения для расчета содержания миналов магнетита многопараметрические, можно предположить, что не существует простых зависимостей температуры ликвидуса от состава расплавов. Мы проанализировали, как летучесть кислорода и давление влияет на температуру ликвидуса магнетита при прочих равных условиях. Необходимая для этого анализа информация получена при верификации термобарометра на материале реалистичной модели затвердевания Ципрингского интрузива.

Значение логарифма летучести кислорода $\lg f\text{O}_2$, принятое в реалистичной модели Ципрингского интрузива, по мере кристаллизации изменяется от $-9,71$ до -8 . Мы смоделировали температуру ликвидуса магнетита в условиях « $\lg f\text{O}_2+1$ » и « $\lg f\text{O}_2-1$ », (рис. 4). В согласии с существующими представлениями, температура ликвидуса (TL) магнетита значительно зависит от летучести кислорода, а именно при прочих равных условиях

при уменьшении на единицу $\lg fO_2$ не происходит пересечение линий ликвидуса магнетита и линий эволюции расплава, что означает отсутствие магнетита в разрезе интрузива. При увеличении на единицу $\lg fO_2$ температура ликвидуса магнетита увеличивается примерно на 25 °С, что радикально влияет на высоту появления кумулятивного магнетита в разрезе Ципрингского интрузива.

Для оценки влияния давления при прочих равных условиях мы уменьшили его в расчетах ($P=0,1$ ГПа). В этом случае не происходит пересечение линий температуры ликвидуса магнетита и линий эволюции расплава. При увеличении давления ($P=0,3$ ГПа) температура ликвидуса магнетита увеличивается примерно на 5–7 °С, снижая уровень его появления в разрезе на ~200 м.

Выводы. 1. Разработана система уравнений магнетитового ликвидусного термобарометра, совместимая по форме с ранее выведенными термобарометрами для силикатных минералов, сульфидной жидкости и хромшпинелидов. Содержание оксидов в экспериментальных магнетитах предсказывается на 95%-ном уровне надежности с погрешностью, не превышающей $\pm 1,25$ масс.%, погрешность воспроизведения температур находятся в диапазоне от ± 3 до ± 7 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. 363 с.

Арискин А.А., Мешалкин С.С., Альмеев Р.Р. и др. Информационно-поисковая система ИНФОРЭКС: Анализ и обработка экспериментальных данных по фазовым равновесиям изверженных пород // Петрология. 1997. Т. 5, № 1. С. 32–41.

Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Сульфидный термобарометр высокой точности для моделирования сульфид-силикатной ликвации. Метод вывода и верификация // Вестн. СПбГУ. Геология. 2013. № 7, вып. 4. С. 28–36.

Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды–расплав: метод вывода и верификация // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2016. № 4. С. 30–39.

Бетехтин А.Г. Курс минералогии: Учеб. пособие. М.: КДУ, 2007. 721 с.

Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. Программа КриМинал для моделирования равновесия расплав–твердые фазы при заданном валовом составе системы // Мат-лы междунар. конф. «Ультрамафит-мафитовые комплексы складчатых областей докембрия». Улан-Удэ: Изд-во Бур.НЦ СО РАН, 2005. С. 122–123.

Бычкова Я.В., Коптев-Дворников Е.В. Ритмическая расслоенность кивакского типа: геология, петрография, петрохимия, гипотеза формирования // Петрология. 2004. Т. 12, № 3. С. 281–302.

Когарко Л.Н. Новый геохимический критерий редкометального оруденения гигантской Ловозерской интрузии (Кольский полуостров) // Докл. РАН. 2004. Т. 394, № 3. С. 377–379.

2. Расчеты температуры ликвидуса магнетита в программе КриМинал по разработанным термобарометрам с использованием результатов численного моделирования в программе КОМАГМАТ процессов формирования Ципрингского, Кивакского и Бураковского интрузива предсказывают появление кумулятивных магнетитов в вертикальном разрезе с погрешностью от ± 10 до ± 50 м.

3. При прочих равных условиях увеличение летучести кислорода увеличивает рассчитанную температуру ликвидуса магнетита, что приводит к значительному снижению вертикальной координаты появления магнетита в разрезе интрузива.

4. По результатам верификации термобарометра магнетит–расплав допущения, принятые при его разработке (вид уравнения, постулирование летучести кислорода для высокобарных экспериментов, порядок пересчета химического состава магнетита на миналы), оказались справедливы.

Благодарности. Авторы благодарны Ю.В. АLEXИНУ, С.А. Воробьеву (МГУ имени М.В. Ломоносова) и О.А. Луканину (ГЕОХИ РАН) за полезные советы и критические замечания.

Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., Бычков Д.А. Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах // Петрология. 2012. Т. 20, № 5. С. 495–513.

Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Геотермометры для широкого диапазона составов базитов // Мат-лы междунар. конф. «Ультрамафит-мафитовые комплексы складчатых областей докембрия». Иркутск: Изд-во СО РАН, 2007. С. 178–181.

Коптев-Дворников Е.В., Киреев Б.С., Пчелинцева Н.Ф., Хворов Д.М. Распределение кумулятивных парагенезисов, породообразующих и второстепенных элементов в вертикальном разрезе Кивакского интрузива (Олангская группа интрузивов, Северная Карелия) // Петрология. 2001. Т. 9, № 1. С. 3–27.

Коптев-Дворников Е.В., Ярошевский А.А., Френкель М.Я. Кристаллизационная дифференциация интрузивного магматического расплава. Оценка реальности седиментационной модели // Геохимия. 1979. № 4. С. 488–508.

Маракушев А.А. Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных ресурсов. М.: Наука, 1982. 216 с.

Николаев Г.С., Коптев-Дворников Е.В., Ганин В.А. и др. Вертикальное строение Бураковско-Аганозерского расслоенного массива и распределение петрогенных элементов в его разрезе // Докл. РАН. 1996. Т. 347, № 6. С. 799–801.

Пчелинцева Н.Ф., Николаев Г.С., Коптев-Дворников Е.В., Гриневич Н.Г. Поведение Pt, Pd, Au, Cu и Ag в процессе кристаллизации Бураковского интрузива (Южная Карелия) // Докл. РАН. 2000. Т. 375, № 4. С. 521–524.

Семенов В.С., Коптев-Дворников Е.В., Берковский А.Н. и др. Расслоенный троктолит-габбро-норитовый интрузив Ципринга: геологическое строение, петрология // Петрология. 1995. Т. 3, № 6. С. 1–23.

Френкель М.Я. Тепловая и химическая динамика дифференциации базитовых магм. М.: Наука, 1995. 239 с.

Френкель М.Я., Ярошевский А.А. Кристаллизационная дифференциация интрузивного магматического расплава // Геохимия. 1978. № 5. С. 643–668.

Френкель М.Я., Ярошевский А.А., Аriskин А.А. и др. Динамика внутрикамерной дифференциации базитовых магм. М.: Наука, 1988. 215 с.

Ariskin A.A., Varmina G.S. An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibria in mafic igneous systems

at atmospheric pressure: 2. Fe–Ti oxides // Contrib. Mineral. Petrol. 1999. Vol. 134, N 2–3. P. 251–263.

Bychkov D., Koptev-Dvornikov E. CryMinal — The Software for Simulation of Equilibrium Crystallization // Goldschmidt Abstr. 2014. P. 319. URL: <http://goldschmidt.info/2014/uploads/abstracts/finalPDFs/A-Z.pdf> (дата обращения: 18.12.2017).

Ghiorso M.S., Sack R.O. Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures // Contrib. Mineral. Petrol. 1995. Vol. 119, N. 2–3. P. 197–212.

Поступила в редакцию
25.08.2017