

УДК 552.11

**СИСТЕМА ЭМПИРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЕТОВ УСЛОВИЙ  
ОБРАЗОВАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ**

© 2012 Г.П. Пономарев, М.Ю. Пузанков

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683006;  
e-mail: ponomarev@kscnet.ru*

В статье представлена созданная с использованием базы экспериментальных данных «ИНФО-РЕКС» система уравнений. Наряду с традиционными геотермометрами и геобарометрами предложены уравнения для расчета содержаний элементов в расплаве (мелтометры) и эквilibрометры — для установления равновесности составов исследуемых парагенезисов. Представлены примеры каждого типа уравнений и их характеристики. Исследования межфазных распределений элементов позволили выявить барочувствительные, термочувствительные элементы, особенности распределений кремния, алюминия, магния, кальция, щелочных металлов в системе основной ультраосновной расплав — породообразующий минерал. Использование уравнений и ряда закономерностей для выявления генезиса природных парагенезисов позволило оценить скорости подъема расплавов в рифтовых долинах срединно-океанических хребтов, аргументировать немагматический генезис алмазов, повышение содержания магния в коматиитах при вторичных изменениях.

*Ключевые слова: парагенезис, равновесие, геотермометр, геобарометр, мелтометр, эквilibрометр.*

Петрологические исследования по проблемам генерации и эволюции магм постоянно расширяют круг задач и возникающих проблем, вызывающих в свою очередь необходимость в создании все более точных методов и новых инструментов для определений условий образования и путей эволюции магматических расплавов. В настоящее время к числу основных характеристик, необходимых для петрологических построений можно отнести: выявление геодинамической обстановки магматизма, для чего используется весь доступный набор геолого-геофизических методов для исследуемых комплексов, ассоциаций, формаций, образовавшихся преимущественно в кайнозойское время из-за ограниченности принципа актуализма (Фролова, Бурикова, 1997); предполагаемый состав плавящейся мантии; составы расплавов; эволюция Р-Т условий, фугитивности и т. д. Для выявления перечисленных характеристик магматического процесса используются различные подходы и методы: фаціальное, формационное, сериальное расчленение вплоть до отдельных видов пород и фаз в них с исполь-

зованием геологических, петрографических и геохимических методов.

Различаются два подхода в получении характеристик магматических процессов.

По диапазону условий (от границ ядро — мантия до литосферы, включая земную кору) более универсальным и востребованным, является подход, использующий особенности поведения редких и рассеянных элементов и их изотопов при плавлении пород и последующей эволюции расплавов.

Второй подход использует данные преимущественно силикатных анализов магматических пород и слагающих их фаз (стекол и породообразующих минералов) и для большинства магм основного — ультраосновного составов (исключая щелочные разности) ограничен глубинами до 45 км (с момента появления новообразованных кристаллических фаз в поднимающихся магматических расплавах). Этот подход основан на анализе парагенезисов фаз, слагающих магматические породы, с применением учения о термодинамическом равновесии и позволяет получать численные значения равновесных тем-

ператур, давлений, фугитивности кислорода на основе изучаемых парагенезисов. Ведущая роль в создании этого направления в нашей стране принадлежит академику Д.С. Коржинскому. В свою очередь рамках этого подхода обозначились два способа расчетов численных значений указанных величин — термодинамический и эмпирический. Каждый из этих методов расчетов имеет как свои преимущества, так и слабые стороны.

В случае термодинамического расчета, полученные инструменты — уравнения (геотермометры, геобарометры) имеют достаточно широкий диапазон использования, охватывающий, для данного парагенезиса, как область ликвидуса, так и солидуса. Но для расчетов в области ликвидуса необходима термодинамическая модель магматического расплава.

Уравнения, полученные эмпирическим путем, ограничены областью существования фаз совместно с расплавом (Р-Т условия) и их составами, так как рассчитываются по результатам экспериментов в системе расплав — минерал (Арискин, Бармина, 2000). Преимуществом этого метода является отсутствие необходимости использования при создании уравнений термодинамической модели магматического расплава, построение которой связано с трудностями выбора компонентов расплава и описания их химических потенциалов (Арискин, Бармина, 2000).

Однако существуют еще несколько величин, знание которых является необходимым для выявления условий образования того, или иного магматического парагенезиса. Одной из таких величин является состав равновесного магматического расплава. Основным источником сведений о составах расплавов, равновесных с той или иной кристаллической фазой, являются данные по расплавленным включениям, скорректированные различного рода поправками.

В настоящее время практически нет широко используемых уравнений, позволяющих рассчитывать содержания порообразующих элементов в расплаве без учета объемных долей фаз. Исключение составляет обширная практика использования в расчетах величины коэффициента распределения  $K_d$  железо-магний для системы основной-ультраосновной расплав — оливин, среднее численное значение которой лежит в окрестностях 0.3. Для преодоления существующих сложностей нами созданы уравнения-инструменты, названные мелтометрами.

Еще одной характеристикой, с которой собственно необходимо начинать исследования любого используемого парагенезиса является равновесность — неравновесность фаз этого парагенезиса, так как независимо от подходов (термодинамический, или эмпирический) оба

они опираются на понятие термодинамического равновесия и величины его характеризующие. Для экспериментальных результатов критериями равновесности служат продолжительность эксперимента, зональность и так далее (Арискин, Бармина, 2000). Для природных парагенезисов широко практикуемых уравнений-инструментов для выявления равновесных составов фаз, слагающих магматическую породу пока нет. Использование структурных взаимоотношений фаз позволяет говорить только об одновременности образования фаз, данного парагенезиса, но не является критерием равновесности — неравновесности их составов. Это связано с различной подвижностью элементов в разных минералах и различными зависимостями этой подвижности от условий становления расплава, как породы. Крайним выражением неравновесности составов фаз могут служить различного рода псевдоморфозы, например вкрапленники альбита в спилитах, или бастит в перидотитах. Поэтому численный результат, позволяющий судить о равновесности составов фаз того или иного парагенезиса крайне важен.

При расчетах перечисленных характеристик зачастую возникает и проблема несогласованности рассчитанных численных значений изучаемых величин, например: температур, давлений полученных с помощью различных термометрических и барометрических уравнений. В геологической литературе эта проблема ранее неоднократно затрагивалась (Арискин, Бармина, 2000; Муравьева, 1979; Никитина, 1993). В настоящее время эта проблема наиболее удачно, на наш взгляд, решена в работе (Пономарев, Пузанков, 2012), для чего использовался метод тестирования на созданных выборках.

Наиболее реальный путь получения взаимосогласованной системы уравнений, по нашему мнению, — использование максимального числа экспериментальных данных с учетом их качества и создание на основе этих экспериментальных результатов выборок, представленных различными вариантами парагенезисов: расплав, расплав — 1 минерал; расплав — 2-3 минерала (Пономарев, Пузанков, 2012).

Для создания системы уравнений мы использовали эмпирический подход. Полученная система уравнений позволяет выявлять равновесные — неравновесные парагенезисы фаз, и далее, используя равновесные парагенезисы, рассчитывать численные значения температур, давлений, значений фугитивности кислорода, содержания порообразующих элементов в равновесном с данным парагенезисом расплаве. В большинстве случаев создание и использование этой системы уравнений ограничено равновесием основных — ультраосновных

расплавов и некоторых породообразующих минералов, представленных членами групп шпинели, оливина, ортопироксенов и клинопироксенов, полевых шпатов (плаггиоклазов). Для расчетов были использованы данные экспериментов, проведенных в «сухих» условиях при атмосферном или повышенном (до 175 кбар) давлении.

### ОБРАБОТКА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ И РАСЧЕТ УРАВНЕНИЙ

Первичным материалом для создания уравнений послужили опубликованные результаты экспериментальных исследований, собранных в базу экспериментальных данных по фазовым равновесиям изверженных горных пород «ИНФОРЕКС» (Арискин, Бармина, 2000). Эксперименты в «сухих» условиях были разбиты на две группы: 1 – выполненные при атмосферном давлении; 2 – при повышенном (до 175 кбар) давлении. Из этих массивов были сформированы выборки, различающиеся по составу и/или по набору минеральных фаз: расплав – минерал, расплав – два/три минерала. Минералы представлены шпинелями, оливинами, клинопироксенами и ортопироксенами, а также плаггиоклазами. Большинство выборок сформировано по данным опытов с полной информацией о химическом составе расплава и всех минеральных фаз и условий эксперимента. Объемы выборок для экспериментов при атмосферном (повышенном) давлении характеризуются следующими интервалами: расплав – минерал от 153 до 1033 (221-756) экспериментальных результатов, представленных составами расплава и минерала и условиями проведения эксперимента; расплав два/три минерала от 54 до 546 (99-369) экспериментальных результатов.

Кроме того, для условий атмосферного давления были дополнительно сформированы выборки с известным составом стеклов: две для демонстрации особенностей содержания двух- и трехвалентных форм железа в расплаве, и две для вулканических стеклов, равновесных с кристаллической фазой в условиях атмосферного и повышенного давления.

Хотя обработка данных экспериментов с участием летучих компонентов продолжается, предварительные результаты позволяют сделать предположения о генезисе некоторых природных парагенезисов. Для парагенезисов с участием роговой обманки были сформированы две группы выборок из опытов, различающихся, согласно базе «ИНФОРЕКС», по степени насыщения расплавов водой. Обоснование этого деления обосновано в работах (Альмеев, Арискин, 1996; Арискин, Бармина, 2000).

В этих выборках собраны породы с широким спектром содержания кремнекислоты – от ультраосновных до кислых. Для выявления влияния воды на состав расплава, равновесного с распространенными породообразующими минералами, включая роговую обманку, были сформированы две объединенные выборки стеклов для насыщенных и недосыщенных условий. Кроме того, для выявления влияния воды на равновесность – неравновесность парагенезисов, температуру, давление, состав равновесного расплава в сравнении с «сухими» условиями были рассмотрены выборки, характеризующие кристаллизацию шпинелей, оливинов, пироксенов и плаггиоклазов, а также магнетитов в насыщенных и недосыщенных водой расплавах без участия роговой обманки.

В выборках экспериментов для «сухих» условий, как для случая атмосферного, так и повышенного давлений, отбрасывались результаты опытов, содержащие анализы фаз с суммами >102 вес.% и < 98 вес. % Далее составы пересчитывались на атомные количества и нормировались на 100% без кислорода. Для расчетов содержания разновалентных форм железа в расплаве при атмосферных условиях использовалось эмпирическое уравнение, полученное в работе (Борисов, Шапкин, 1989). Полученные уравнения позволяют получать численные значения температур, давлений, концентраций элементов в расплаве, выявить равновесные парагенезисы, характеризуются максимально возможными значениями коэффициентов корреляции и минимальными среднеквадратичными ошибками.

В качестве вида корреляционной связи было выбрано уравнение вида  $y = kx + b$ , позволяющее наиболее просто аппроксимировать получаемые линейные зависимости методом наименьших квадратов (Тейлор, 1985; Шиллинг, 1976). Искомой величиной могут быть значение температуры, давление, концентрация элемента в расплаве, численная величина, характеризующая равновесность – неравновесность парагенезиса. Независимая величина, обозначаемая в наших формулах как  $K_1$ , представляет собой алгебраический многочлен вида:  $(a_1 z_1 \pm a_2 z_2 \pm \dots a_j z_j + a_1' z_1' + a_2' z_2' + a_j' z_j' + a_p + a_T)$ , где  $z_j, z_j'$  – концентрация элемента в минерале или расплаве,  $a_j, a_j'$  – численные коэффициенты. В ряде случаев для улучшения зависимости отдельные члены в полиноме, или сам полином переводились в различные степенные формы (логарифм, экспонента).

Расчет каждого корреляционного уравнения с использованием метода наименьших квадратов проводился два раза. После первого раза отбрасывались точки, для которых расчетная величина и ее реальное значение различались

численно более  $3\sigma$  (среднеквадратичная ошибка). В качестве дополнительного критерия равновесности – неравновесности для использованных составов фаз послужил критерий Пирсона (Тейлор, 1985; Шиллинг, 1976), позволяющий судить о нормальности распределения среднеквадратичной ошибки, исходя из предположения о соответствии ее распределению распределению Гаусса. Формулы, для которых численное значение критерия Пирсона для вероятности 0.1 (90% вероятность) больше критических значений, зависящих от мощности массива, были помещены в разряд оценочных

### УРАВНЕНИЯ ДЛЯ «СУХИХ» СИСТЕМ

В результате обработки и исследований экспериментальных данных в «сухих» условиях было получено 590 уравнений: 240 уравнений для условий атмосферного давления и 350 уравнений для условий повышенного давления до 175 кбар. К каждому уравнению приводятся его статистические характеристики: коэффициент корреляции ( $R$ ), величина среднеквадратичной ошибки ( $\sigma$ ), критерий Пирсона ( $\chi^2$ ), диапазон содержаний искомой величины, величина относительной ошибки в %, число первоначально использованных экспериментов ( $N$ ) и число оставшихся экспериментов после отбрасывания ( $N_1$ ). Кроме того, в монографии (Пономарев, Пузанков, 2012) для каждого парагенезиса в табличном виде представлены диапазоны составов фаз и на диаграмме TAS показаны составы стекол – расплавов равновесных с данными минеральными фазами. По предназначению уравнения – инструменты можно разбить на четыре группы – термометры, барометры, мелтометры и эквивиброметры.

В статье представлены примеры четырех типов, созданных нами уравнений, в используемой нами стандартной форме (с указанием статистических характеристик созданной зависимости), как в аналитическом так графическом видах.

Практически все опубликованные на сегодняшний момент различными авторами уравнения для оценок условий кристаллизации магматических расплавов в подавляющем большинстве предназначены для определений температур и давлений.

В качестве примеров созданных нами термометрических уравнений представлены два уравнения, созданные для системы расплав – оливин в условиях атмосферного давления. Для каждого уравнения приводятся аналитическое выражение коэффициента  $K_1$ ; формула, использующая этот коэффициент, для расчета равновесной температуры парагенезиса основной-ультраосновной расплав – оливин в условиях атмосферного давления; статистические характеристики для этих

формул, с указанием значения критерия Пирсона ( $\chi^2$ ) соответствия ее распределения нормальному закону распределения с учетом числа разрядов в использованном массиве данных.

Зависимость значения температуры ( $T$ °C) от состава оливина и расплава (рис. 1) выглядит следующим образом:

$$K_1 = 100Mg_m:Mg_{ol} + Mg_{ol}:3 - Ca_m:3 + (Na_m + K_m):5 \quad (1.1)$$

$$T = 8.23K_1 + 902.6 \quad (1.2)$$

Диапазон значений  $T$ : 1025-1525°С

Относительная ошибка 2-1.4 %

$R = 0.95$ ;  $N = 1033$ ;  $N_1 = 1025$ ;  $\sigma = 21$ °С;  $\chi^2 = 2.54$  (24), где  $Mg_m$  – содержание элемента в расплаве (атом. кол. в %);  $Mg_{ol}$  – содержание элемента в минерале (атом. кол. в %); значения относительной ошибки указывают процентное отношение величины среднеквадратичной ошибки  $\sigma$  (сигма) к крайним значениям рассчитываемой величины;  $N$  – число использованных экспериментов при расчете первый раз;  $N_1$  – число экспериментов, оставшихся после отбрасывания точек реальное значение для которых отличалось от расчетного на величину более 3 сигм;  $\chi^2$  – величина критерия Пирсона с указанием в скобках числа разрядов.

Практически все созданные нами уравнения, за редким исключением, включают в себя содержания тех, или иных элементов в расплаве. Выбор состава предполагаемого равновесного расплава с данной минеральной фазой, или минеральным парагенезисом ограничен тремя группами данных: валовый состав породы, состав расплавных включений, гипотетический состав равновесного расплава, полученный другими методами. В расчетах, в большинстве случаев использовались пересчитанные составы расплавных включений в оливине, взятые из литературных источников, обобщенных в работе (Пономарев, Пузанков, 2012). Для этих пересчетов использовались величины  $K_d$  железо-магний в системе расплав – оливин.

Температурные зависимости были выявлены для всех парагенезисов, для большинства из

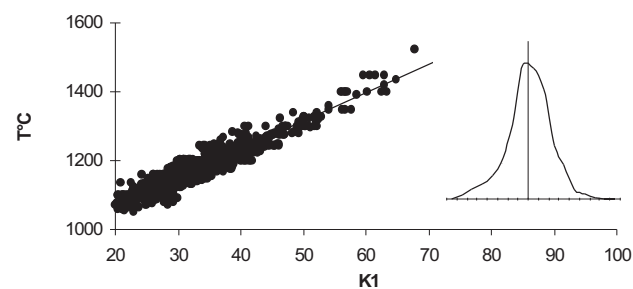


Рис. 1. Зависимость значения температуры ( $T$ °C) от состава оливина и расплава. На врезке, здесь и на всех следующих рисунках, показано распределение среднеквадратичной ошибки.

которых было построено две и более подобных зависимостей. Например, для системы основной – ультраосновной расплав – оливин в условиях атмосферного давления было сформировано 6 уравнений для расчетов равновесной температуры, различающихся наборами членов, входящих в независимую величину – коэффициент  $K_1$ . Приводимые многочлены  $K_1$  для формул (1.1 и 2.1) соответственно различаются наборами используемых в расчете составов оливина и равновесного расплава, но позволяют получать близкие по точности расчеты температур.

Температурная зависимость, основанная на распределении железа выглядит следующим образом:

$$K_1 = ((100Fe_m^{2+} : Fe_{ol}^{2+}) + Mg_{ol} + Si_m - (2Ca_m) - (3Ti_m) - (Na + K)_m) : 2 \quad (2.1)$$

$$T = 2.29K_1 + 880 \quad (2.2)$$

Диапазон значений  $T$  – 1025-1500°C

Относительная ошибка – 2.1-1.4%

$R = 0.95$ ;  $N = 1030$ ;  $N_1 = 1020$ ;  $\sigma = 21.2^\circ\text{C}$ ;

$\chi^2 = 4.28$  (24).

Эти различия в наборах членов в коэффициентах ( $K_1$ ) в свою очередь при расчете температуры по нескольким формулам позволяют по величине  $\sigma$  судить о равновесном содержании того или иного элемента в расплаве в любом из исследуемых парагенезисов.

В общем плане, при расчете любой величины (температуры, давления, содержания элемента в расплаве, равновесности – неравновесности парагенезисов) при наличии нескольких формул, использующих различный набор элементов, и построенных на одном массиве данных, можно выявлять неравновесные содержания элементов. Примером этого может быть температурная оценка, выполненная для меймечитов, позволившая выявить соотношение разновалентных форм железа (Пономарев, Пузанков, 2012). Оценить долю железа в трехвалентной форме и, соответственно, фугитивность кислорода в расплаве, позволило сопоставление значений температур для парагенезиса расплав – оливин из меймечитов, рассчитанных по нескольким формулам. Сравнивались значения, полученные с использованием содержания двухвалентного железа (ошибка  $>3\sigma$ ) и без него ( $\sim 1\sigma$ ). Кроме формул, использующих составы парагенезисов, были созданы также формулы, использующие только собственно состав расплава (стекла), равновесного с данными минеральными фазами. Эти формулы наряду с получением собственно числовых значений температуры могут служить и мерилем равновесного содержания элемента расплава.

Уравнения – геобарометры для всех используемых нами парагенезисов получить не удалось из-за слабой, в ряде случаев, барической зависи-

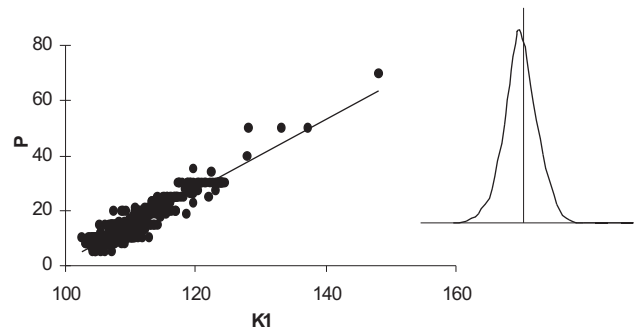


Рис. 2. Зависимость давления кристаллизации (Ркбар) от состава авгита и расплава.

мости составов фаз данного парагенезиса. Полученные уравнения были созданы, в основном, на основе парагенезисов с участием шпинели и пироксенов. Барически зависимыми оказались в ряде случаев и составы самих расплавов равновесных с рядом кристаллических фаз, что позволило создать барометрические уравнения на их основе. Ряд барометрических уравнений в силу невысоких значений коэффициента корреляции ( $\sim 0.8$ ) отнесены к разряду оценочных, но опубликованы т. к. при отсутствии иных способов расчетов давления могут быть полезны для оценки условий генезиса (Пономарев, Пузанков, 2012). Пример расчета давления по парагенезису расплав – клинопироксен (авгит) (рис. 2) может служить созданное нами уравнение:

$$K_1 = Si_{av} + (16Al_{av} : Al_m) + Fe_{av}^{2+} : 2 - Mg_{av} : 6 + Si_m : 4 + T : 28 \quad (3.1)$$

$$P = 1.28K_1 - 126.8 \quad (3.2)$$

Диапазон значений  $P$  – 5-70 кбар.

Относительная ошибка – 52-4%

$R = 0.93$ ;  $N = 533$ ;  $N_1 = 527$ ;  $\sigma = 2.6$  кбар;  $\chi^2 = 0.85$  (16).

Уравнения для расчетов содержаний элементов в расплаве (мелтометры), равновесном с тем, или иным кристаллическим парагенезисом, были созданы для всех вариантов парагенезисов. В качестве примера, представлено уравнение, для расчета суммы щелочей в расплаве по парагенезису расплав – оливин – клинопироксен (рис. 3) при повышенном давлении:

$$K_1 = Mg_m + Ca_m - Al_{av} : 3 - 6(Na + K)_{av} - Mg_{ol} : 4 - Ca_{av} : 5 + P : 5 \quad (4.1)$$

$$(Na + K)_m = -0.34K_1 + 6.15 \quad (4.2)$$

Диапазон значений  $(Na + K)$  – 0.67-13.7 (атом.%)

Относительная ошибка – 170-8%

$R = (-0.94)$ ;  $N = 323$ ;  $N_1 = 319$ ;  $\sigma = 1$ ;  $\chi^2 = 2.05$  (12)

Диапазон давлений 1.5-40 кбар.

Примером уравнений-мелтометров, не нашедших применения в петрологической практике, может служить уравнение для расчета содержания кальция в оливине по содержанию его в расплаве (Libourel, 1999), показавшим при проведенном нами тестировании по массиву экспериментов в барических условиях численное

СИСТЕМА ЭМПИРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

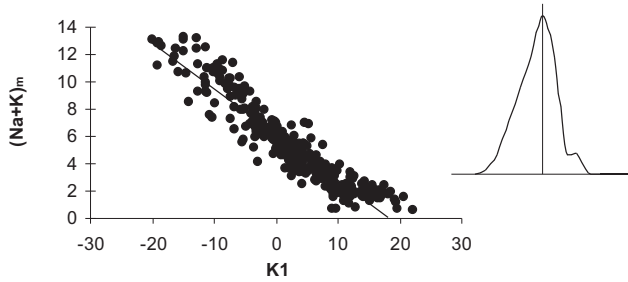


Рис. 3. Зависимость суммарного содержания щелочных металлов (Na+K Ат.%) от состава оливина, авгита и расплава.

значение коэффициента корреляции 0.6 (Пономарев, Пузанков, 2012).

В программном комплексе «Комагат» (Арискин, Бармина, 2000) при исследовании фракционирования магм расчет состава расплава осуществляется с учетом объемных долей новообразованных минеральных фаз при кристаллизации. В созданных нами формулах удалось избежать учета объемных долей фаз, что не требует знания их количественных соотношений. Это позволяет полагать, что в кристаллизующихся магматических расплавах, равновесных с образованными фазами, существуют устойчивые, которые предположительно можно назвать стехиометрическими, соотношения между элементами, зависящими от температуры, давления, хотя возможно и от фугитивности кислорода, состава флюида и флюидонасыщенности этих магм.

Уравнения-мелтометры были также созданы и с использованием только состава расплава, равновесного с тем или иным набором кристаллических фаз. Эти уравнения совместно с уравнениями-мелтометрами по парагенезисам с этим расплавом можно использовать совместно для расчетов содержаний элементов, что позволит точнее выявлять неравновесные содержания элементов в расплаве.

Уравнения, созданные для расчетов равновесности составов фаз и обозначенные нами, как эквilibрометры, представлены несколькими видами. В первую очередь это уравнения для оценки равновесности составов кристаллических фаз, представленных шпинелью, оливином, ортопироксеном, клинопироксеном (авгит) и плагиоклазом. В случае положительного результата расчета равновесности составов минеральных фаз, входящих в парагенезис, можно утверждать, что составы фаз равновесны между собой и равновесны с расплавом, а в случае отрицательного результата дальнейшие расчеты нецелесообразны для случая равновесия с расплавом этого парагенезиса.

В качестве примера приведем одно из уравнений – эквilibрометров для системы основной-ультраосновной расплав – шпинель – оливин

в условиях повышенного давления (рис. 4):

$$K_1 = Fe^{2+}_{sp} + Al_{sp} : 8 \quad (5.1)$$

$$Fe^{2+}_{ol} = 1.12K_1 - 7.26 \quad (5.2)$$

Диапазон значений  $Fe^{2+}_{ol}$  – 3-16.8

Относительная ошибка – 24-4%

$R = 0.95$ ;  $N = 167$ ;  $N_1 = 164$ ;  $\sigma = -0.71$ ;  $\chi^2 = 1.3$  (12)

Диапазон давлений 2-28 кбар.

Расчеты основывались на следующих идеализированных моделях: все железо в кристаллах оливина в виде  $Fe^{2+}$ ; в кристаллах шпинели содержания разновалентных форм железа рассчитывается по стехиометрии.

Для системы расплав-шпинель-оливин в условиях повышенного давления было создано 5 уравнений для расчета равновесности составов кристаллов шпинели и оливина. В идеале все 5 уравнений должны демонстрировать равновесность, или неравновесность. Однако при изучении природных парагенезисов выяснилось, что подвижность двух- и трехвалентных ионов в кристаллах шпинели различная. Это удалось наблюдать в случае резорбции кристалла оливина, содержащего включения шпинели в четвертичных лавах Камчатки и появлении общей границы с расплавом у включенного в оливин кристалла шпинели. При исследованиях природных парагенезисов наряду с хорошим совпадением результатов расчетов по этим 5 формулам в ряде случаев существует разброс значений. Возможной причиной этого разброса может быть различная подвижность элементов в кристалле в различных условиях. Наряду с межфазовыми распределениями элементов были выявлены и закономерности в соотношениях элементов, входящих собственно в составы кристаллов шпинели и авгита. Идеализированные составы (с некоторым закруглением) минералов группы шпинели и подгруппы клинопироксенов (авгита) имеют соответственно следующий вид:  $(R^{2+})(R^{3+})_2O_4$  и  $(R_{2+})_2(Si,Al)_2O_6$ ; стехиометрические соотношения разновалентных катионов в кристаллах шпинели – 1:2 и авгита – 1:1. Кроме наличия этих соотношений, основанных на электронейтральности соединений, и существующих независимо от генезиса этих фаз нами был выявлен еще ряд устойчивых соотношений между разновалентными катиона-

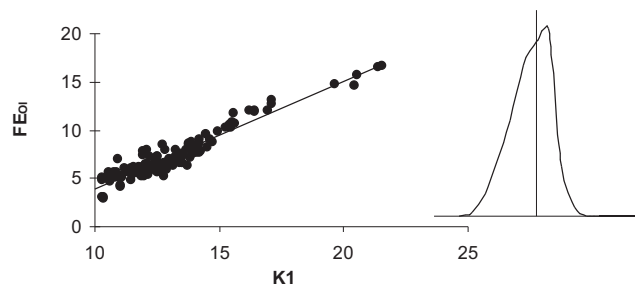


Рис. 4. Зависимость величины  $Fe^{2+}_{ol}$  (Ат%) от состава шпинели.

ми применительно к этим минералам в случае их равновесия с расплавом. Существование этих соотношений, которые мы пока условно назвали «внутренними» становится возможным при наличии в составе кристалла, как минимум двух групп разновалентных катионов и трех и более элементов в одной из групп, обладающих одинаковой валентностью и изоморфно замещающих друг друга. Для шпинелей это три трехвалентных катиона (алюминия железа, хрома); для авгита это вхождение в его состав групп: (натрия, калия), (кальция железа, титана магния), (кремния, алюминия). Существует опасность, что эти соотношения ограничены составами использованных для расчетов фаз, поэтому эти соотношения нуждаются в дальнейших исследованиях. Например, выявления подобных соотношений для этих фаз заведомо вторичного происхождения в зависимости от фациальных условий метаморфизма.

Зависимость для расчетов «внутреннего» равновесия клинопироксенов выглядит следующим образом:

$$K_1 = ((\text{Si} + \text{Al}:3 + \text{P}:3):(\text{Mg} + \text{Ca}:2))_{\text{av}};$$

$$K_2 = \text{Ti}_{\text{av}} + 2.7(\text{Na} + \text{K})_{\text{av}} \quad (6.1)$$

$$K_2 = 8.46 \times K_1 - 10.99 \quad (6.2)$$

Диапазон значений  $K_2 - 0.13-23.3$ ;  $K_1 - 1.3-4.5$

Относительная ошибка – 770-5%

$R - 0.95$ ;  $N - 524$ ;  $N_1 - 513$ ;  $\sigma = 1.1$ ;  $\chi^2 = 2.64$  (16)

Диапазон давлений 1.5-75 кбар.

Такого рода зависимости также могут быть использованы, как показатели равновесия с расплавом. Например, при неравновесности составов шпинель – оливинового парагенезиса, происходит и разбалансировка «внутреннего» равновесия кристаллов шпинели. Для расплавов, равновесных с тем или иным парагенезисом также были созданы уравнения, позволяющие судить о равновесном соотношении элементов в этом расплаве. Формулы, описывающие равновесность самих расплавов также целесообразно использовать при исследованиях расплавно – минеральных парагенезисов.

Все особенности четырех групп полученных уравнений достаточно подробно рассмотрены в работе (Пономарев, Пузанков, 2012).

Нами были исследованы встречаемость различных парагенезисов в экспериментальных результатах в зависимости от условий, в частности давления; отличия уравнений для одних и тех же парагенезисов в зависимости от условий эксперимента (давления); особенности использования уравнений для расчетов величин температуры, давления, содержания элементов в расплаве, выявления различных видов (межфазного и внутрифазного) равновесий. Проведено и сравнительное тестирование с аналогичными, используемыми для петрологических построений уравнениями.

В результате работ были получены предположительная стехиометрия расплавов, равновесных с кристаллической фазой; количественная связь объемных долей фаз и интенсивных параметров в равновесных системах.

Сравнение статистических характеристик по результатам тестирования наиболее часто используемых для петрологических расчетов уравнений, показало более высокие численные значения статистических характеристик созданных нами уравнений.

Следует отметить, что две группы созданных нами уравнений пока практически не имеют, широко используемых в петрологических исследованиях, аналогов, а для полного использования всех возможностей созданной системы уравнений в дальнейшем планируется создание программного комплекса для расчетов условий образования достаточно широкого набора вариантов магматических парагенезисов.

### ОСОБЕННОСТИ МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В «СУХИХ» СИСТЕМАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Наряду с созданием уравнений, позволяющих получать количественные характеристики искомым величин для определения условий образования изучаемого парагенезиса, были исследованы и особенности межфазных распределений элементов с использованием тех же массивов экспериментальных данных, что и для создания уравнений. В результате проведенных исследований были выявлены следующие основные закономерности поведения элементов в системе расплав-минерал:

1. Величина  $K_d$  в системе основной-ультраосновной расплав – минерал (минералы представлены оливином, ортопироксеном, клинопироксеном, плагиоклазом) для породообразующих элементов, таких, как кремний, алюминий, магний и кальций обратно пропорциональна их содержанию в расплаве. Численное значение коэффициента корреляции лежит в окрестностях величины  $\sim (-0.9)$ . Это выражается в том, что с увеличением содержания этих элементов в расплаве они менее охотно переходят при кристаллизации в указанные породообразующие минералы из расплава.

2. Величина  $K_d$  для кремния в указанных системах расплав – минерал прямо пропорциональна содержаниям алюминия, магния и кальция. Величины  $K_d$  для алюминия, магния, кальция в указанных системах расплав – минерал прямо пропорциональны содержанию кремния в расплаве. Эти связи менее сильные, но позволяют полагать, что кремний и группа эле-

ментов, представленных алюминием, магнием и кальцием стремятся взаимно вытеснить друг друга из расплава при кристаллизации указанных порообразующих минералов.

3. Наряду с представлениями о возможности различия среди порообразующих элементов сеткообразователей и модификаторов (Арискин, Бармина, 2000) по результатам исследований корреляционных связей была подтверждена термо- и барочувствительность некоторых порообразующих элементов. Термочувствительным элементом является магний практически всегда хорошо связанный с величиной температуры. В расплавах, равновесных со шпинелью, оливином, ортопироксеном, авгитом и плагиоклазом корреляционные связи в используемых массивах экспериментальных данных между содержаниями магния и величиной температуры могут достигать  $\sim 0.9$ . Барочувствительным элементом является алюминий. С величиной давления связаны его содержания, как в кристаллах шпинели, оливина, ортопироксена, авгита, плагиоклаза, так и в равновесных с ними расплавах, хотя величина корреляционной связи не превышает 0.5. Одним из вариантов объяснения выявленных связей может быть двойственное положение этих элементов в структуре расплавов. Наличие выявленных нами связей содержаний магния с величиной температуры и содержаний алюминия с величиной давления в системах основной – ультраосновной расплав – кристаллическая фаза может быть полезным для понимания структуры расплава и нуждается в дальнейшем изучении. Влияние температуры и давления на распределения магния и алюминия в системах расплав – минерал отмечалось и ранее. Так В. А. Жариков (2005) указывает на влияние давления на растворимость алюминия в энстатите, но нами эти связи выявлены на достаточно большом статистическом материале, что позволило сделать эти обобщения.

4. В расплавах, равновесных с пятью указанными минеральными группами (система расплав – один минерал из этих групп) была выявлена достаточно высокая отрицательная корреляционная связь ( $-0.7$ ) – ( $-0.9$ ) между содержаниями магния и суммой щелочей. Наличие этой связи позволяет предположить, что природные ультраосновные щелочные расплавы не могли образоваться в результате равновесного плавления «примитивного» мантийного вещества в «сухих» условиях. В частности кимберлитовые расплавы, возможно, имеют гибридное происхождение, и подотряды щелочных разностей среди ультраосновных магматических пород обязаны привнесу щелочей в случае их образования при равновесном плавлении. Обогащение магнием за счет кумуляции оливина может иметь место

в породах, но этот процесс достаточно уверенно можно выявить по равновесным – неравновесным соотношениям элементов в рассчитываемом расплаве, а также по структурным особенностям породы.

5. Численное значение коэффициента ( $K_d$ ) железо – магниевого отношения в системе оливин – основной – ультраосновной расплав, как среднее арифметическое, вычислено вплоть до четвертого знака после запятой и широко используется в петрологической практике. Исследования распределения этой величины из массивов для «сухих» условий (атмосферное давление  $\sim 1000$  точек; повышенное давление  $\sim 800$  точек) показало несоответствие распределения значений этой величины закону нормального распределения. Это делает не вполне корректным использование в расчетах среднеарифметического значения этой величины, в частности при исследованиях в области ультраосновных магм.

6. Содержания алюминия в кристаллах шпинели в «сухих» условиях зависят от давления и состава расплава. В расплавах, содержащих менее 17-18 вес.%  $Al_2O_3$ , при давлениях более 15 кбар образуются глиноземистые разности кристаллов шпинели, содержащие более 50 атом.% алюминия. Это положение с учетом составов природных магматических шпинелей и их структурных взаимоотношений с другими порообразующими минералами позволяет ограничить глубины начала кристаллизации большинства магматических расплавов.

7. По экспериментальным данным в «сухих» условиях кристаллы оливина, выросшие из основного – ультраосновного расплава, содержащего не менее 3-5 вес. % CaO, независимо от величины давления, содержат в свою очередь не менее 0.1 вес.% CaO. Это заключение противоречит выводам Т. Симкина и Я. Смита (Simkin, Smith, 1970) широко используемым в генетических построениях. Эти авторы, обобщив данные по составам природных оливинов из различных фациальных разностей пород основного – ультраосновного составов заключили, что в плутонических породах содержание кальция в оливине менее 0.1 вес.% CaO и на его содержание в оливине влияет в первую очередь глубина кристаллизации, хотя влияние температуры также существует.

#### ОСОБЕННОСТИ ПАРАГЕНЕЗИСОВ С УЧАСТИЕМ РОГОВОЙ ОБМАНКИ

Мощности сформированных множеств, массивов по экспериментальным данным с участием флюида, представленного водой, позволяют судить о генезисе некоторых пород с участием роговой обманки, в частности кортландитов.



В экспериментах с участием воды (суммарное количество экспериментов с водонасыщенными + недосыщенными водой расплавами) выявилась следующая встречаемость ряда парагенезисов: расплав – оливин – 900 точек; расплав – роговая обманка – 450 точек; расплав – оливин – роговая обманка – 70 точек; расплав – шпинель – оливин – 80 точек; расплав – шпинель – роговая обманка – менее 10 точек (шпинель представлена хром – глиноземистыми видами). Частоты встречаемости, представленных выборок парагенезисов, позволяет полагать, что природный равновесный с расплавом парагенезис, представленный роговой обманкой, оливином и шпинелью (хромисто-глиноземистые виды) независимо от структурных взаимоотношений кристаллов шпинели и оливина не может быть равновесным. В случае, когда состав шпинели представлен магнетитом, такой равновесный парагенезис возможен. Привлечение экспериментальных данных о том, что кристаллы оливина, равновесные с водосодержащим расплавом при давлениях до 40 кбар являются кальцийсодержащими разностями, также подтверждают это положение. В кортландитах Шанучского рудного поля (Камчатка), по данным (Селянгин, 2006), оливин представлен низкокальциевой разностью, а составы шпинели – оливиновой ассоциации неравновесны, изменены в процессе остывания. Это позволяет предположить, что составы фаз, слагающих кортландиты, обязаны солидусным переуравновешиваниям и метасоматозу.

#### ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ УРАВНЕНИЙ И ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДЛЯ ПРИРОДНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ

Нами были проанализированы литературные данные по составам фаз из вулканитов второго слоя современной океанической коры Индо-Атлантического и Тихоокеанского сегментов земной коры; неоген-четвертичные вулканиты зоны перехода континент-океан на примере Курило-Камчатской дуги; докембрийские и меловые ультраосновные эффузивы (коматииты); щелочно-ультраосновные комплексы тектономагматической активизации стабилизированных областей (меймечиты Маймеча-Котуйской субпровинции). Кроме того, проведено сопоставление пород, оливины которых отличаются содержаниями кальция, и принадлежащих основным-ультраосновным эффузивным и интрузивным комплексам. В том числе охарактеризованы породы расслоенных комплексов, алмазоносные, щелочно-ультраосновные, второго – третьего слоя океанической коры, трапповой формации, массивов урало-аляскинского

типа, а также в ультраосновных ксенолитах. К сожалению, удалось обчислить только некоторые варианты парагенезисов, представляющих преимущественно систему расплав – шпинель – оливин. Для исследования всех парагенезисов, присутствующих в той или иной породе необходим большой объем вычислений, возможный при создании программного комплекса.

В результате проведенных исследований были выявлены следующие основные закономерности:

1. В исследованных нами примерах в магмах основного – ультраосновного составов шпинель – оливиновая ассоциация кристаллизуется первой. Минералы группы пироксена и плагиоклаза, как правило, образуются позднее, при более низких значениях давления и температуры. Это обобщение вероятно можно распространить на условия кристаллизации достаточно большого числа пород основного-ультраосновного составов образовавшихся в различных геодинамических обстановках. Но это правило не является универсальным, т. к. в литературе описано много примеров исключения из этой закономерности, когда шпинель – оливиновая ассоциация согласно структурным взаимоотношениям не является первой.

2. Содержание алюминия в кристаллах шпинели, в виде твердофазных включений в кристаллы оливина в лавах и пирокластике основного – ультраосновного составов в подавляющем большинстве случаев ниже 50 атом.%. Эта особенность составов кристаллов шпинели позволяет полагать, что в большинстве случаев кристаллизация в магмах основного – ультраосновного составов начинается на глубинах менее 45 км. Исключение составляют щелочные разности пород, в которых находки кристаллов глиноземистых магматических шпинелей в кристаллах оливина достаточно часты, а содержания окиси алюминия в породах не превышает 17 вес.%. Это дает основание полагать, что кристаллизация подобных расплавов начинается на глубинах > 45 км. Мы пока исключили из рассмотрения раскристаллизованные расплавные включения, в которых зачастую присутствуют глиноземистые разности породообразующих минералов, включая шпинели, так как причина этого явления пока непонятна.

3. Шпинель – оливиновая ассоциация в исследованных нами пирокластических и эффузивных породах практически повсеместно испытала переуравновешивание в условиях остывания. Исключение – равновесие шпинель – оливиновых пар, среди исследованных нами примеров составили лавы рифтовых долин срединно-океанических хребтов (СОХ). Этот результат совместно с экспериментальными дан-

ными по изменению составов этого парагенезиса в процессе нагрева позволяют полагать скорости подъема расплавов под рифтовыми долинами СОХ более 35 м/час.

4. Коматииты, независимо от возраста, содержат больше магния, чем расплавы их образовавшие.

5. В содержании кальция в оливинах первично магматических пород наблюдаются следующие закономерности: в лавовых потоках сформировавшихся во всех типах геодинамических обстановок и в случае метаморфических преобразований измененных до уровня фации зеленых сланцев – низов амфиболитовой фации, содержание СаО в кристаллах оливина не ниже 0.1%; аналогичная картина наблюдается и в породах гипабиссальной фации на примере траппов Сибири; в интрузивных телах оливин представлен низкокальциевой разностью (< 0.1 вес.% СаО); в кимберлитах оливины различных генераций представлены низкокальциевыми разностями.

6. Эти особенности составов кристаллов оливина с учетом отсутствия барической зависимости содержания кальция в оливине, выявленного нами по экспериментальным данным, дают основание считать, что вынос кальция из кристаллов оливина идет в постмагматическую стадию под действием флюидопотоков в интрузивных телах. Присутствие в кристаллах алмаза низкоглиноземистой шпинели и низкокальциевого оливина позволяет полагать немагматический генезис кристаллов алмаза.

Полученная система уравнений со временем будет дополнена уравнениями, в которых будет учитываться влияние водного флюида. Это расширит границы приложения системы уравнений и позволит получить ряд новых закономерностей, позволяющих выявлять генетические особенности пород. Возможно, подобная задача может быть решена и для закономерностей межфазового распределения редких и рассеянных элементов и изотопов. Не менее важной задачей представляется и создание электронного программного варианта созданных уравнений, что позволит использовать все возможности создаваемой системы уравнений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований рассмотрены примеры четырех видов созданных нами уравнений, необходимых для расчетов условий образования (температура, давление, состав равновесного расплава, равновесность используемых для расчетов фаз) равновесных магматических парагенезисов. Два вида из которых – мелтометры (не учитывающие в расчетах

объемные доли фаз) и эквilibрометры пока практически не имеют мировых аналогов.

Созданная система уравнений включает в себя 590 уравнений для расчетов условий образования магматических парагенезисов в «сухих» условиях.

Исследованы особенности равновесного межфазного распределения кремния, алюминия, магния и кальция в системе основной-ультраосновной расплав – минерал. Показано, что щелочность и магниальность основных-ультраосновных расплавов, находящихся в равновесии с кристаллической фазой имеют высокую отрицательную корреляционную связь от (-0.7) до (-0.9). Выявлены особенности содержания алюминия в кристаллах шпинели и кальция в кристаллах оливина.

Использование полученных уравнений и закономерностей дало возможность оценить скорости подъема расплавов в рифтовых долинах СОХ, наметить глубину начала кристаллизации (~ 45 км) большинства магм основного-ультраосновного составов, присоединиться к мнению о не магматическом генезисе алмазов.

Результаты по частотам встречаемости экспериментальных результатов по магматическим фазовым равновесиям, с участием летучих компонентов, позволяют указать неравновесность некоторых природных парагенезисов с участием амфибола.

Эти исследования экспериментальных данных позволят в дальнейшем численно учесть влияние летучих компонентов во всех созданных уравнениях.

## Список литературы

- Альмеев Р.Р., Арискин А.А.* ЭВМ-моделирование расплавно – минеральных равновесий в водосодержащей базальтовой системе // Геохимия. 1996. № 7. С. 624-636
- Арискин А.А., Бармина Г.С.* Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм 2000. М.: Наука, 362 с.
- Борисов А.А., Шапкин А.И.* Новое эмпирическое уравнение зависимости отношения  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в природных расплавах от их состава, летучести кислорода и температуры // Геохимия. 1989. № 6. С. 892-897
- Жариков В.А.* Основы физической геохимии М.: Наука. 2005. 653 с.
- Муравьева Н.С.* Оценка температур кристаллизации эффузивов (анализ и применение геотермометров к породам риолит-базальтовой ассоциации Исландии) // Геохимия 1979. № 12. С. 1796-1810
- Никитина Л.П.* Согласованная система термометров и барометров для основных и

- ультраосновных пород и реконструкция термальных режимов в мантии по ксенолитам в кимберлитах // Записки ВМО. 1993. 122. № 5. С. 6-19
- Пономарев Г.П., Пузанков М.Ю.* Распределение железа и магния в системе расплав – шпинель – оливин по экспериментальным данным. Геологическое приложение. Петропавловск-Камчатский: Изд-во КГПУ, 2002. 80 с.
- Пономарев Г.П., Пузанков М.Ю.* Распределение порообразующих элементов в системе основной-ультраосновной расплав-шпинель, оливин, ортопироксен, клинопироксен, плагиоклаз по экспериментальным данным. Геологическое приложение. М.: Пробел, 2012. 658 с.
- Селянгин О.Б.* Кортландит – амфиболитовый пироксенит – горнблендитовая серия расчлененного никеленосного интрузива Вос-точно – геофизический, Шанучское рудное поле, Камчатка // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2006. № 2. С. 9-29
- Тейлор Дж.* Введение в теорию ошибок М.: Мир, 1985. 272 с.
- Шиллинг Г.* Статистическая физика в примерах 1976. М.: Мир, 1976. 431 с.
- Фролова Т.И., Бурикова И.А.* Магматические формации современных геотектонических обстановок М.: Изд-во МГУ, 1997. 318 с.
- Libourel G.* Systematics of calcium partitioning between olivine and silicate melt: implications for melt structure and calcium content of magmatic olivines // Contributions to Mineralogy and Petrology 1999. V. 136. P. 63-80.
- Simkin T., Smith I.V.* Minor-element distribution in olivine // Journal of Geology. 1970. V. 78. № 3. P. 304-325.

## SYSTEM OF EMPIRICAL EQUATIONS FOR CALCULATION OF FORMATION CONDITIONS OF MAGMATIC PARAGENESIS

**G.P. Ponomarev, M.Yu. Puzankov**

*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS*

The article provides data on a set of equations (about 600 equations) created using a database of experimental data called «INFOREX». Along with traditional equations such as thermometers and barometers, the authors created meltmeters to calculate element content in a melt and equilibrometers to calculate composition equilibrium of studied paragenesis. The article presents examples for each type of equations with their properties. Investigation of interphase distribution of elements allowed distinguishing pressure-sensitive and temperature-sensitive elements, peculiarities of distribution of silica, aluminium, magnesium, and calcium, magnesium – alkali sum in basic ultrabasic melt system – is a rock-forming mineral. Equations and a number of regularities used to distinguish genesis of natural paragenesis allowed evaluation of melt ascent rate in rift valleys of Mid-Ocean Ridge, as well as provided evidence for non-magmatic genesis of diamonds and increasing in magnesium content in komatiites during secondary alterations.

*Keywords: paragenesis, equilibrium, geothermometer, geobarometer, meltmeter, equilibrometer.*