

**Московский ордена Ленина, ордена Октябрьской революции
и ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени М.В.Ломоносова**



ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Направление 511000 ГЕОЛОГИЯ
Специальность 011300 Геохимия
Кафедра Геохимия

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СОСТАВОВ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ СИЛИКАТОВ БАЗИТОВ ОТ ДАВЛЕНИЯ.

Студентка 405 группы

Арьяева Н.С.

Заведующий кафедрой проф. Борисов М.В.

Научные руководители с.н.с. Коптев-Дворников Е.В.

Рецензент научный сотрудник. Бычков Д.А.

**МОСКВА
2009**

Содержание

Введение.	3
1. Современное состояние проблемы магматической эволюции и методы её решения	5
2. Определение параметров ликвидусных термометров для силикатных фаз базитовых систем.	11
3. Результаты численного моделирования равновесной кристаллизации для главных типов базитовых магм и материнских магм ряда расслоенных интрузивов.	20
3.1. Влияние давления на температуры кристаллизации силикатных минералов из базитовых магм.	20
3.2. Эволюция состава минералов и их парагенезисов в диапазоне давлений от 1 атм до 16 кбар.	24
4. Обсуждение результатов.	27
Выводы	30
Список литературы	31
Приложения	

Введение.

Главной целью работы является оценка влияния давления на температуру кристаллизации базитовых магм. Для этого первоначальная задача состояла в подборе оптимального значения коэффициента β , используя ранее выведенные ликвидусные термометры, полученные при обработке данных при 1 атм. В ходе работы выяснили, что в силу неравновесности (невысокого качества) высокобарных экспериментов, найти надежные коэффициенты при параметре давления не удастся. Это привело к переформулировке задачи: было решено провести полномасштабный вывод ликвидусных термометров на материале больших выборок для широкого диапазона температур и давлений, учитывая как параметр состав расплава и летучесть кислорода. Для решения этой задачи необходимо выполнить ряд процедур:

- 1) выбрать из информационной базы ИНФОРЭКС составы сосуществующих фаз;
- 2) оценить окислительно-восстановительные условия высокобарных экспериментов;
- 3) провести многомерную статистическую обработку полученных выборок для получения коэффициентов ликвидусных термометров.

Следующей задачей было пересчитать составы минералов на традиционные миналы, а также разработать систему новых миналов для высокобарных пироксенов. Выявленные при первых же расчетах существенные различия влияния давления на различные миналы поставила еще одну цель – оценить влияние давления на эволюцию составов минералов.

Работа выполнялась на кафедре геохимии МГУ им. Ломоносова, под руководством ст.н.с. Е.В. Коптева-Дворникова. При выполнении работы использовалась база экспериментальных данных по фазовым равновесиям изверженных горных пород ИНФОРЭКС [1].

Автор самостоятельно выполнил весь цикл работ для авгита, ортопироксена и пижонита. Он подобрал режим летучести кислорода для высокобарных опытов исходя из материала контейнеров, привел химические анализы сосуществующих фаз к виду, позволяющему рассчитать константы реакций образования минеральных миналов. Используя статистические методы, автор нашёл коэффициенты в уравнениях ликвидусных термометров для миналов пироксенов и параметры распределения отклонений расчетных данных от экспериментальных. На материале больших по объёму выборок автором была показана целесообразность введения новых миналов, учитывающих содержание Cr, Fe³⁺, Al, Na и Ti в пироксенах.

Автор самостоятельно выполнил большой объем численных экспериментов (более 200) моделирующих равновесную кристаллизацию главных типов базитовых магм, что позволило дать оценку влияния давления на температуры и составы кристаллизующихся фаз.

Автор выражает особую благодарность своему научному руководителю Е.В. Коптеву-Дворникову, за постоянное внимание и неоценимую помощь в написании работы, С.А. Воробьеву за ценные советы в методах статистической обработки, А.А. Аriskину и Г.С. Барминой за разработку уникальной базы данных ИНФОРЭКС, без которой была бы невозможна эта работа.

1. Современное состояние проблемы магматической эволюции и методы её решения.

Вопросы зарождения и дифференциации базальтовых магм относятся к важнейшим проблемам магматической петрологии и геохимии. Это обусловлено масштабами проявления базальтового магматизма и той особой ролью, которую расплавы основного состава играют в качестве источника разнообразных ассоциаций изверженных пород.

Одной из центральных проблем современной магматической петрологии и геохимии остаётся магматическая эволюция. (Термин магматическая эволюция был использован Н.Л. Боуэном для обозначения всего комплекса возможных процессов, способных сформировать наблюдаемое разнообразие изверженных горных пород из ограниченного числа «первичных» магм. Он шире термина «дифференциация», поскольку включает такие процессы, как смещение магм и ассимиляцию). Ситуация в этой области сейчас не столь остра, как полвека назад, когда активно дискутировался широкий круг гипотез как не противоречащих законам физики и химии, так и вполне фантастических. Сегодня почти все исследователи считают ведущим процессом магматической эволюции кристаллизационную дифференциацию. Нужно заметить, что определенность в вопросе о термодинамическом аспекте проблемы появилась лишь тогда, когда были применены количественные методы: равновесные эксперименты и, позднее, основанное на них численное моделирование равновесной и фракционной кристаллизации. Было показано, что закономерности эволюции составов лав в вулканических сериях могут быть количественно описаны в рамках численных фракционных экспериментов [2].

Вместе с тем динамика этого процесса, т.е. механизм разделения в пространстве кристаллов и расплава, остаётся дискуссионным. В современной магматической петрологии и геохимии по этому поводу сложилась четкая альтернатива. Большая часть исследователей считает, что в интрузивных и вулканических камерах разделение твердых и жидкой фаз происходит путем направленной снизу вверх кристаллизации. Другие полагают, что ведущим механизмом внутрикамерной дифференциации является гравитационное перераспределение фаз в пространстве на фоне конвективного перемешивания расплава. История этого противостояния превышает столетие и она демонстрирует, что на понятийном уровне эта альтернатива разрешена быть не может. Однако для её количественного разрешения мало иметь алгоритм расчета равновесной или фракционной кристаллизации, необходимо уметь рассчитывать процессы теплопереноса, т.е. программа должна быть оснащена динамическим блоком для

решения тепловой задачи и вычислений перераспределения кристаллов и расплава в пространстве. Результаты этих вычислений должны быть представлены в форме, позволяющей количественную верификацию модельных расчетов на материале природных объектов. Единственной на сегодня такой программой является КОМАГМАТ, динамический блок которой моделирует оседание кристаллов на фоне конвективного перемешивания расплава. Он оказался полезен и для решения других проблем, например для выяснения условий эволюции состава вулканических серий, однако его роль в исследовании механизмов динамики затвердевания расслоенных интрузивов на сегодня практически исчерпана.

В процессе многолетней эксплуатации программы КОМАГМАТ был выявлен ряд ограничений:

- 1) особенности алгоритма программы таковы, что по мере расчета может накапливаться ошибка;
- 2) невозможность одновременного моделирования кристаллизации пижонита и ортопироксена;
- 3) система уравнений ликвидусных термометров справедлива для узкого диапазона составов и требует специальной перекалибровки при переходе, к примеру, от толеитовых к бонинитовым или коматиитовым системам. Эта процедура оказывается не всегда возможной из-за малого числа экспериментальных данных в заданном диапазоне составов, в особенности для низкокальциевых пироксенов;
- 4) Отсутствие хорошего приближения для моделирования содержаний Al и Cr в пироксенах;
- 5) невозможность моделирования структуры конвекции в магматической камере.

Главными нерешенными проблемами формирования мафит-ультрамафитовых комплексов остаются ритмическая расслоенность и сопряженное с ней магматогенное рудообразование [3]. Решение этих проблем требует дальнейшего развития конвекционно-кумуляционной модели в сторону более реалистичного описания структуры конвективных движений в магматической камере. Такое развитие предполагает разработку новых динамического и термодинамического блоков, свободных от вышеперечисленных ограничений.

Используемые сегодня в программе КОМАГМАТ геотермометры для силикатных минералов имеют вид

$$\ln K = (A + \beta P) / T + B \quad (1)$$

где K – константа реакции образования минерала какой-либо кристаллической фазы, P – давление в кбарах, T – абсолютная температура, A , β и B – константы. Из вида

известных физико-химических уравнений следует термодинамический смысл этих констант: $A \sim \Delta H/R$, $B \sim -\Delta S/R$, $\beta \sim -\Delta V/R$.

Корректная процедура моделирования процессов в вулканических или интрузивных камерах предполагает предварительную настройку системы геотермометров на тот диапазон составов расплавов, в пределах которого находятся моделируемые объекты. Это означает, что применяемая в КОМАГМАТ'е оценка константы равновесия зависит от содержаний не только участвующих в реакции, но и других компонентов.

Разработанная Д.А. Бычковым и Е.В. Коптевым-Дворниковым программа КриМинал [4] (программа расчета равновесной КРИсталлизации силикатных систем с использованием в качестве целевой функции суммы минеральных МИНАЛов) является прообразом термодинамического блока для новой многослойно-суспензионной модели динамического блока. Новая программа не накапливает ошибки при расчетах равновесной кристаллизации, не содержит ограничений на количество твердых фаз, позволяет рассчитывать фазовые равновесия в многокомпонентных силикатных системах при заданных валовых составах и температурах.

Для термодинамического блока новой модели динамики кристаллизационной дифференциации, целесообразно вывести такие уравнения ликвидусных термометров, которые были бы пригодны для использования в широком диапазоне составов базитовых систем. Перебрав ряд подходов к учёту состава системы при расчёте константы равновесия, Е. В. Коптев-Дворников и Д.А. Бычков [5] остановились на следующем виде уравнения ликвидусного термометра

$$\ln K = \frac{A + \beta P}{T} + B + CT + D \lg f_{O_2} + E \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + FR + \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad (2)$$

Где f_{O_2} - летучесть кислорода, $R = \ln[(Na+K)Al/Si_2]$, X_i – мольная доля i -ого компонента расплава, n – количество учитываемых компонентов, C, D, E, F, J_i – коэффициенты при соответствующих переменных. Параметры Al/Si и R предложены [2] для уточнения оливиновых и плагиоклазовых геотермометров соответственно.

Тривиальный, вообще говоря, способ учёта влияния состава расплава на величину константы равновесия, используемый в уравнении (2), привёл, тем не менее, к впечатляющим результатам. Разработанная Е.В. Коптевым-Дворниковым и Д.А. Бычковым [5] система уравнений ликвидусных термометров для пяти главных силикатных минералов горных пород базитового ряда позволила существенно повысить точность воспроизведения температур ликвидуса и составов твёрдых фаз, находящихся в равновесии со всем диапазоном составов расплавов На рис. 1-4

приведены данные расчётов температур равновесия и состава авгита с использованием вновь разработанных геотермометров в сравнении с расчётами по предыдущим версиям уравнений, не содержащих членов, учитывающих зависимость констант равновесия реакций от состава расплава. Эти расчеты были выполнены ранее

Было показано, что вновь разработанные геотермометры для авгита описывают равновесие этой фазы с силикатным расплавом существенно лучше. Важным достижением является то, что удалось не только сузить диапазоны погрешностей, но и избавиться от бимодальности их распределений, что отчётливо видно на гистограммах для предыдущей версии уравнений (рис. 2-3). Рисунки 1-4 демонстрируют, что новые уравнения позволили не только существенно сузить диапазон погрешностей воспроизведения экспериментальных данных, но и избавиться от систематических ошибок. При соизмеримых значениях коэффициентов корреляции между экспериментальными и расчётными данными коэффициент при аргументе в уравнениях линейных регрессий для новых расчётов существенно ближе к 1, а константа – к 0, чем для оценок по прежним уравнениям. Предыдущие расчёты заметно завышали температуру и занижали содержание энстатитового минала в низкотемпературной области.

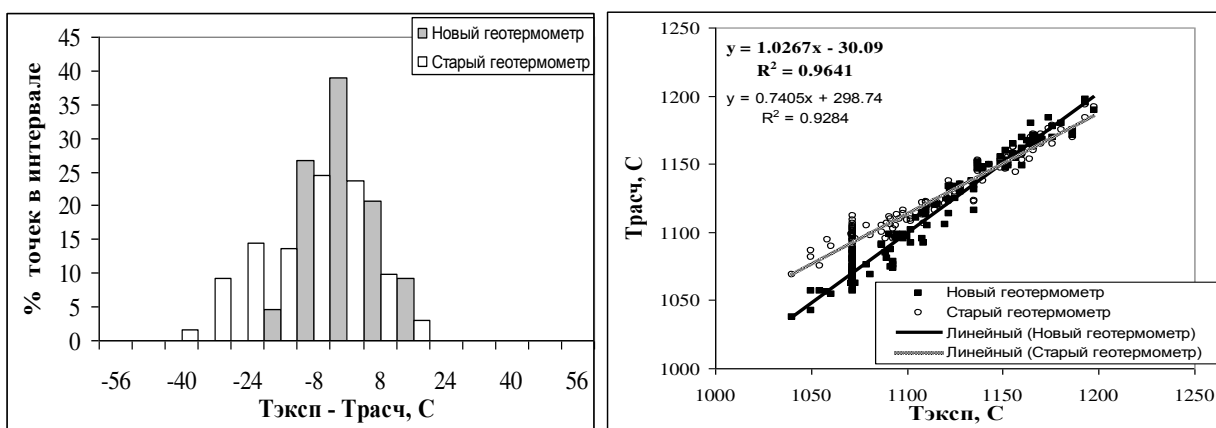


Рис. 1. Гистограммы и графики различия экспериментальных и расчётных температур равновесия авгит – расплав в выборке из расширенного банка данных повышенной надежности (n=131).

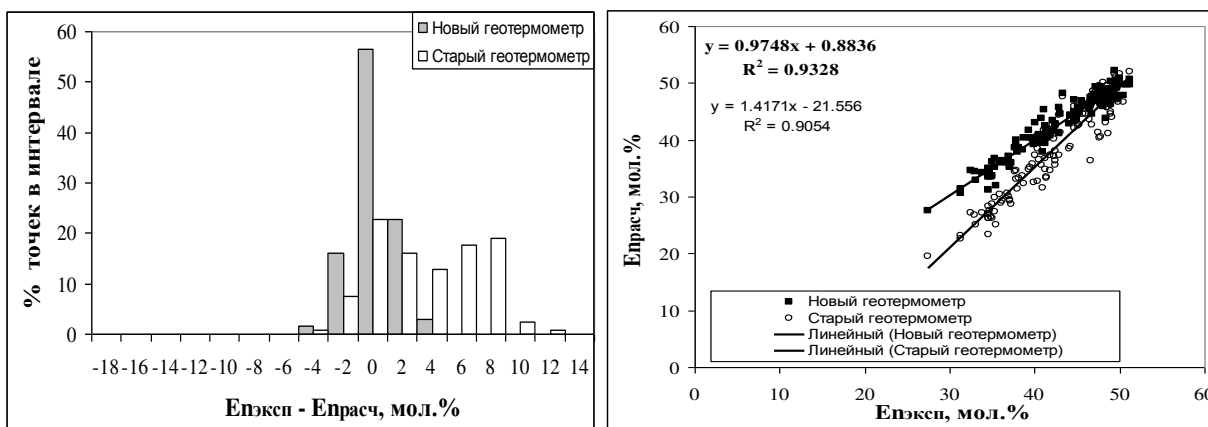


Рис. 2. Гистограммы и графики различия экспериментальных и расчётных содержаний энстатитового минала в равновесном с расплавом авгите в выборке из расширенного банка данных повышенной надежности (n=131).

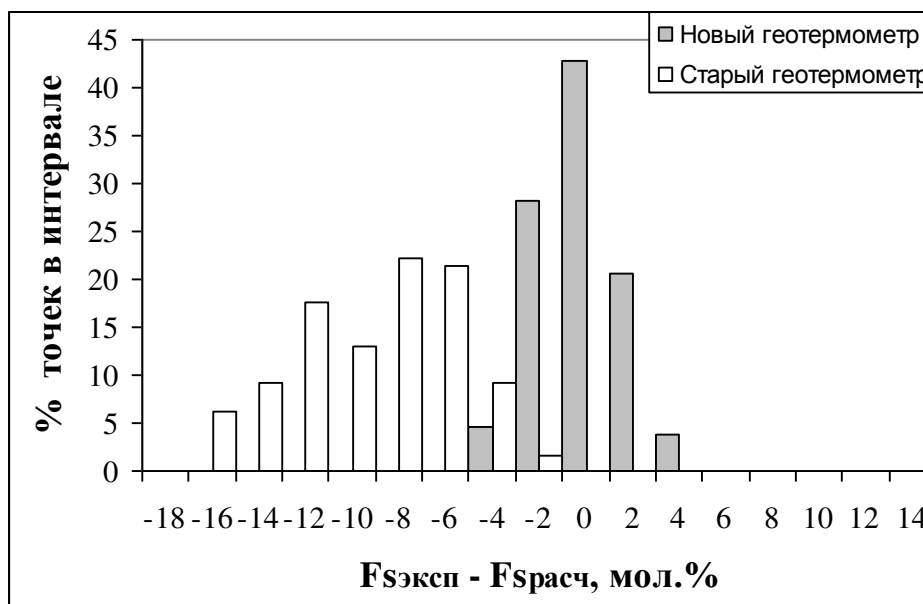


Рис. 3. Гистограммы различия экспериментальных и расчётных содержаний ферросилитового минала в равновесном с расплавом авгите в выборке из расширенного банка данных повышенной надежности (n=131).

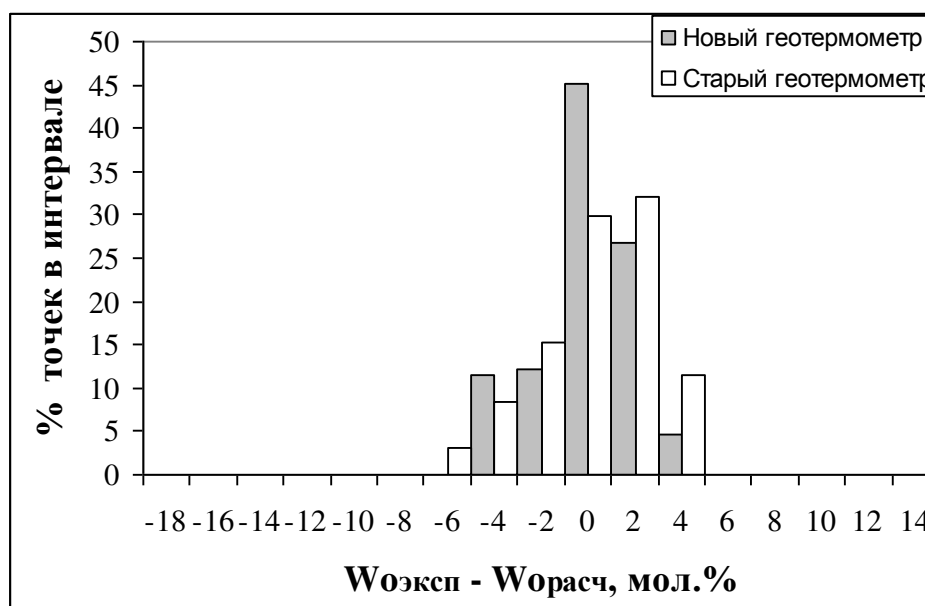


Рис. 4. Гистограммы различия экспериментальных и расчётных содержаний волластонитового минала в равновесном с расплавом авгите в выборке из расширенного банка данных повышенной надежности (n=131).

Для других минеральных фаз картина сходная, за исключением оливина, для которого улучшение оказалось не принципиальным, но не потому, что новые уравнения считают хуже, чем для других фаз, а потому, что и прежняя версия геотермометров рассчитывала равновесия оливина с расплавами весьма хорошо.

Однако в уравнении (2) до сих пор не был определён коэффициент при давлении, что позволяло моделировать кристаллизацию магм только при 1 атм.

ВЫВОДЫ:

1. В современной магматической петрологии и геохимии существует две альтернативные точки зрения на динамику магматических систем: 1. В интрузивных и вулканических камерах разделение твердых и жидкой фаз происходит путем направленной снизу вверх кристаллизации. 2. Ведущим механизмом внутрикамерной дифференциации является гравитационное перераспределение фаз в пространстве на фоне конвективного перемешивания магмы.

2. Главная проблема формирования мафит-ультрамафитовых комплексов - это ритмическая расслоенность и сопряженное с ней магматогенное рудообразование. При успешном решении этой проблемы, мы сможем доказать справедливость конвекционно-кумуляционной модели. Для этого нужно разработать новые динамический и термодинамический блоки.

3. Новый термодинамический блок должен быть свободен от ограничений программы КОМАГМАТ. Актуальной задачей является определение коэффициента при давлении в уравнениях ликвидусных термометров вида (2).

2. Определение параметров ликвидусных термометров для силикатных фаз базитовых систем.

Простейший способ учета влияния давления на фазовые равновесия состоит в задании эмпирических коэффициентов, учитывающих различный наклон ликвидусных поверхностей $\beta = dT/dP$ для разных минералов. Эти коэффициенты для разных фаз определялись по существу на «глазок» путём подбора значений, воспроизводящих температуры ликвидуса в сериях экспериментов с одинаковым стартовым составом в диапазоне давлений [2]. Значение β подбиралось без изменения других коэффициентов и оно было одинаковым для разных минералов одного минерала. Первоначально мы предполагали использовать этот же метод. Однако при первых же попытках подбора коэффициента для оливина мы столкнулись с тем, что для разных серий экспериментов оптимальными оказывались разные значения β (рис. 5). Крайне ограниченное количество подходящих экспериментальных серий не дает статистически достоверную оценку влияния давления на температуры ликвидуса и составы кристаллизующихся фаз.

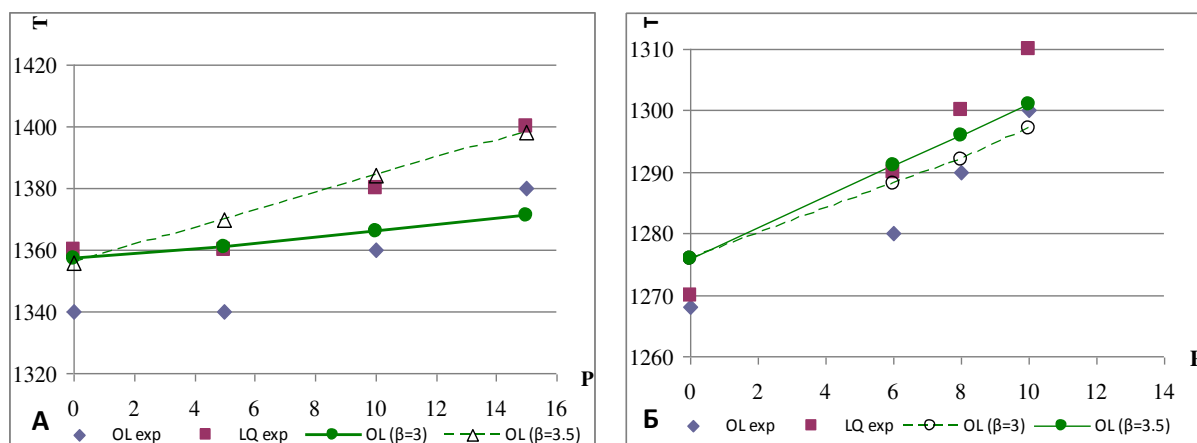


Рис. 5. Примеры, демонстрирующие невозможность подбора единого коэффициента β для различных серий экспериментов А – [6]; Б – [7].

Главным препятствием для корректного определения значений коэффициента β при давлении считается малая длительность экспериментов, не гарантирующая равновесного распределения компонентов между твёрдыми фазами и расплавом, и малое количество серий экспериментов в диапазоне давлений. Нет уверенности, в равновесности экспериментов в использованных сериях опытов.

Однако мы вспомнили статистическое правило, которое любил повторять А.П. Соловов: что одинакового результата по надёжности и точности можно достичь путем

либо ограниченного числа измерений высокой точности, либо используя большое количество измерений невысокой точности. Поэтому мы решили при выведении ликвидусных термометров для каждой из фаз составить выборки максимально возможного размера, не анализируя заранее вероятную степень равновесности-неравновесности каждого эксперимента.

К настоящему времени выполнено огромное количество закалочных опытов. Ориентироваться в этом изобилии сведений помогает разработанная А.А. Арискиным с сотрудниками весьма полная база данных ИНФОРЭКС [1]. В работе использовалась версия 2004 года, содержащая результаты более 11200 экспериментов, извлеченных из 310 публикаций. Из базы данных ИНФОРЭКС для каждого из силикатов (оливин, плагиоклаз, авгит, ортопироксен и пижонит) были отобраны «сухие» эксперименты длительностью не менее 10 часов в интервале давлений от 1 атм. до 16 кбар. Такой диапазон давлений выбран по причине того, что до 16 кбар не появляется высокобарных минералов (алюминиевых шпинелей, гранатов и т.п.). Размеры выборок составляет 260 для плагиоклаза, 390 для оливина, 330 для авгита, 380 для ортопироксена и 290 для пижонита.

Поскольку в высокобарных экспериментах летучесть кислорода, как правило, не контролировалась, необходимо было подобрать кислородные буферы для выборки экспериментов по каждому силикатному минералу. Мы предположили, что летучесть кислорода в ходе высокобарных экспериментов определялась материалом капсулы, в которой проводились закалочные опыты. Например, для экспериментов, выполненных в графитовой капсуле, в расчетах мы использовали буфер СОС, для РТС (Pt капсула) и PER (Перидотитовый тигель) – QFM, для РТЛ (Pt петля) и FES (Fe (Pt насыщенная) капсула) – IW. Для расчета констант реакций гетерофазных равновесий в уравнении (2) составы твёрдых фаз были пересчитаны на соответствующие миналы. Из составов сосуществующих с ними расплавов были получены оценки активностей исходных компонентов в расплаве согласно двухрешётчатой модели силикатной жидкости Нильсена с соавторами (см. в [2]).

Нахождение коэффициентов при переменных в уравнениях вида (2) выполнено путем использования опции «поиск решения» в Excel'e. В качестве целевой функции при этом использовалась сумма квадратов разностей между содержанием того или иного минала в твёрдой экспериментальной фазе и расчётной величиной. В качестве примера приведем уравнение для расчета содержания энстатитового минала в пироксенах.

$$X_{En} = EXP(A/T + \beta P/T + B + CT + Df_{O_2} + E * LN(Al/Si) + FR + \sum J_i X_i + LN\alpha * SiO_2 + LN\alpha * MgO) \quad (3)$$

Где α^* - активности исходных компонентов в расплаве согласно двухрешётчатой модели силикатной жидкости Нильсена с соавторами (см. в [2]).

Минимум целевой функции отвечает оптимальным значениям коэффициентов, которые использовались затем при расчетах температуры равновесия и общего состава фаз. Вычисления в опции «поиск решения» основаны на методе Ньютона (также известный как метод касательных) — это итерационный численный метод нахождения корня (нуля) заданной функции. Поиск решения осуществляется путём построения последовательных приближений и основан на принципах простой итерации.

Основная идея метода заключается в следующем: задаётся начальное приближение вблизи предположительного корня, после чего строится касательная к исследуемой функции в точке приближения, для которой находится пересечение с осью абсцисс. Эта точка и берётся в качестве следующего приближения. И так далее, пока не будет достигнута необходимая точность (Рис.6).

Итерационный процесс начинается с некоего начального приближения x_0 (чем ближе к нулю, тем лучше, но если предположения о нахождении решения отсутствуют, методом проб и ошибок можно сузить область возможных значений, применив теорему о промежуточных значениях) [8].

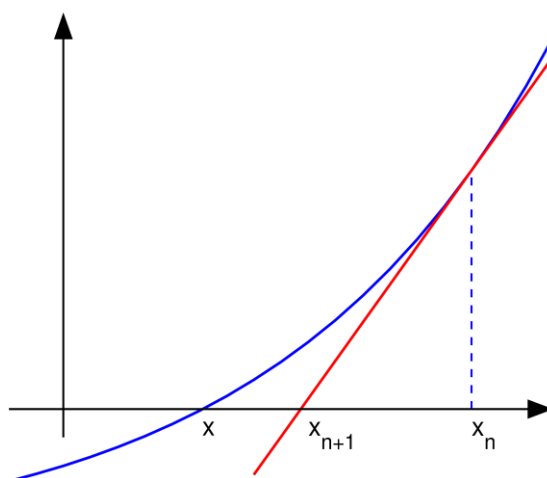


Рис. 6. Иллюстрация метода Ньютона (синим изображена функция $F(x)$, нуль которой необходимо найти, красным — касательная в точке очередного приближения x_n). Здесь мы можем увидеть, что последующее приближение x_{n+1} лучше предыдущего x_n .

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химические формулы миналов, входящих в состав минералов-твёрдых растворов и мольные количества участвующих в реакции их образования компонентов силикатных расплавов приведены в (Приложении1). Значения найденных коэффициентов для уравнений ликвидусных термометров вида (2) представлены в (приложениях. 2 и 3).

Тривиальный способ учёта влияния давления и состава расплава на величину константы равновесия, используемый в уравнении (2), привёл, тем не менее, к нетривиальным результатам. **Прежде всего стоит отметить существенные различия в величинах β для разных миналов одного и того же минерала (см. приложение 2).** Это позволяет ожидать, что с ростом давления составы кристаллизующихся силикатов должны заметно меняться.

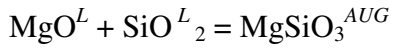
Составы оливина и плагиоклаза описываются традиционным набором миналов, а для пироксенов был предложен ряд ранее неиспользовавшихся миналов.

Проверка гипотезы о нормальном распределении разностей между экспериментальными и расчетными температурами и содержаниями миналов показала, что для всех из них χ^2 (критерий Пирсона) меньше критического на 5% уровне значимости. В таблице 1 приведены значения эмпирического и критического значений критерия Пирсона. Это позволяет при анализе распределения разностей экспериментальных и расчетных характеристик использовать статистический аппарат для нормального распределения случайных величин. В качестве более наглядной иллюстрации приведём результаты для авгита (рис. 7-10). На них изображены эмпирические и теоретические (согласно критерию Пирсона) гистограммы и корреляционные графики разностей экспериментальных и расчетных температур и содержаний миналов в равновесном с расплавом авгите.

	χ^2 экс	χ^2 кр(0.05)
En	13.83	14.1
Fs	0.67	6
Wo	5.51	9.5
CrAl	1.14	12.6
FeAl	0.49	3.8
NaAlSi	18.39	21
NaAlTi	18.67	19.7
AlAl	16.69	18.3
T	5.71	12.6

Табл. 1. Экспериментальные и критические значения χ^2 для разностей между экспериментальными и расчетными температурами и содержаниями миналов авгита.

MgSiO₃



N = 323, ср. знач = 0.056, станд откл = 3.175, дов. инт. (5%)= 0.397.

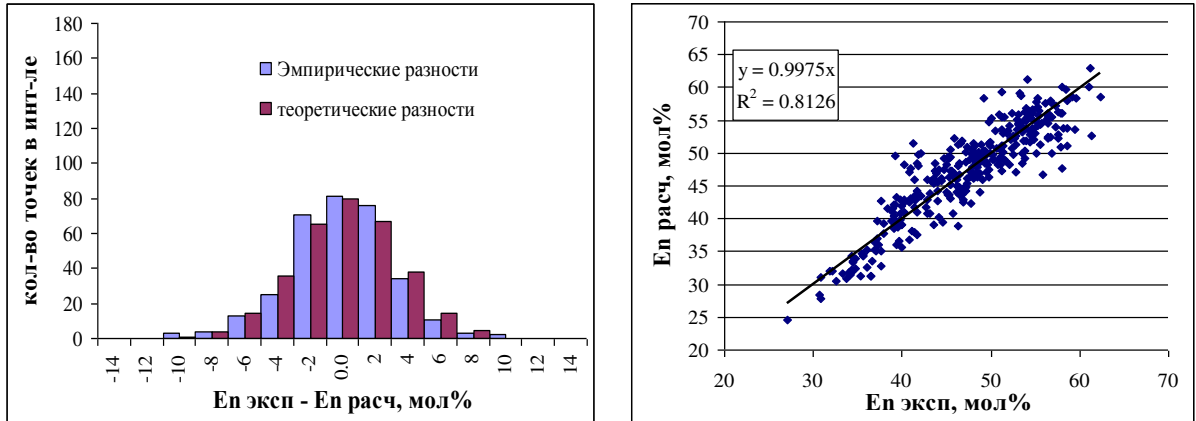
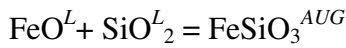


Рис. 7. Гистограмма разностей и график соответствия экспериментальных и расчётных содержаний энстатитового минала в равновесном с расплавом авгите.

FeSiO₃



N = 323, ср. знач = 0.001, станд откл = 1.650, дов. инт. (5%)= 0.206

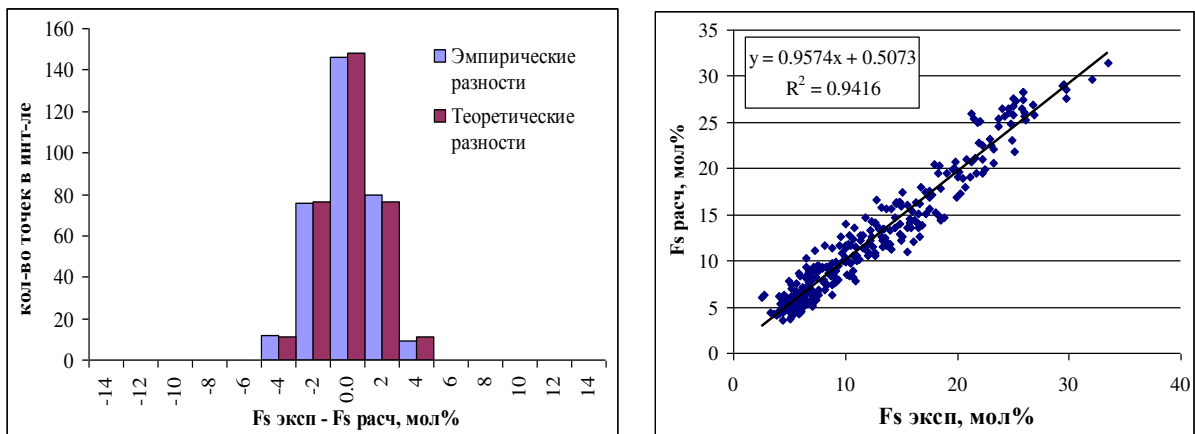
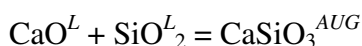


Рис. 8. Гистограмма разностей и график соответствия экспериментальных и расчётных содержаний ферросилитового минала в равновесном с расплавом авгите.

CaSiO₃



N = 323, ср. знач = 0.149, станд откл = 2.572, дов. инт. (5%)= 0.321

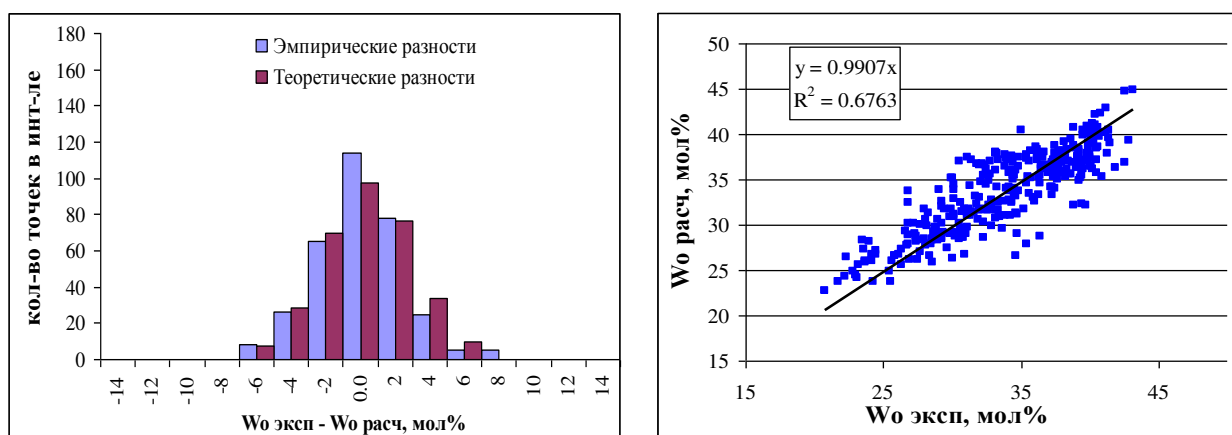


Рис. 9. Гистограмма разностей и график соответствия экспериментальных и расчётных содержаний волластонитового минала в равновесном с расплавом авгите.

ТЕМПЕРАТУРА

N = 323, ср. знач = -2.887, станд откл = 27.424, дов. инт. (5%)= 2.991.

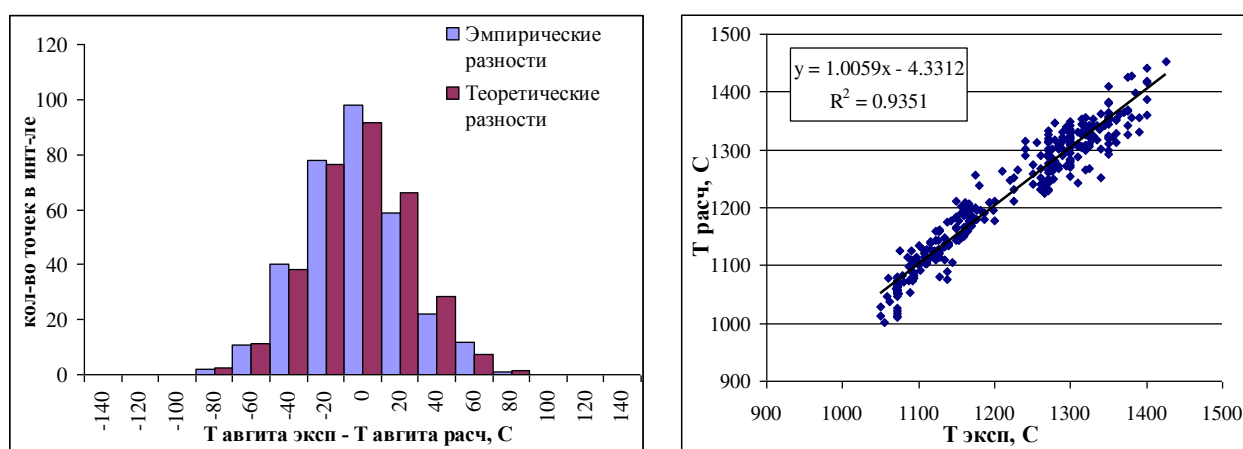
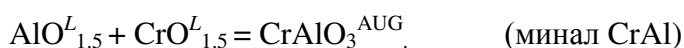
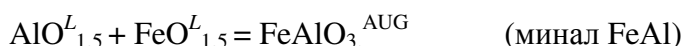


Рис. 10. Гистограмма разностей и график соответствия экспериментальных и расчётных температур кристаллизации авгита.

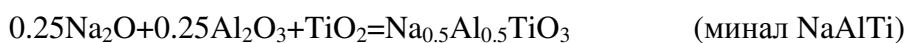
Е. В. Коптевым-Дворниковым был предложен ряд миналов, позволяющих учитывать малые компоненты в пироксенах. При низких давлениях сумма элементов тетраэдрической координации (Si, Al, Ti) приближенно равна 0.5. Это означает, что алюминий занимает тетраэдрическую позицию. Гетеровалентное вхождение трехвалентного алюминия в тетраэдры должно сопровождаться эквивалентной заменой двухвалентных катионов трехвалентными, а именно хромом и железом. Сначала весь хром связывается с соответствующим количеством алюминия:



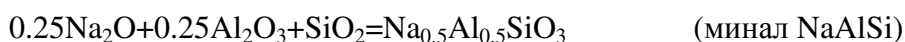
Остаток алюминия связывается с эквивалентным количеством железа, которому тем самым приписывается трехвалентная форма:



В сериях экспериментов при высоком давлении, сумма элементов тетраэдрической координации систематически выше 0,5, из-за повышенного содержания алюминия. Если при низких давлениях Al входил только в тетраэдры, замещая кремний, то в этой ситуации он, вероятно, входит в структуру и как катион вместе с натрием, замещая два двухвалентных катиона. Сначала мы связывали алюминий с соответствующим количеством натрия (как катиона) и титана (полагая его в тетраэдрической позиции):



Если после этого оставалось некоторое количество натрия, оно связывалось с алюминием и кремнием:



Оставшийся после этого катионный алюминий связывался с эквивалентным количеством тетраэдрического алюминия:



Ниже приведены гистограммы и графики (Рис. 11-15) для предлагаемых нами мидалов.

NaAlTi

n=302, ср. разн.=0.03, ст. откл. = 0.187, дов. инт. (5%) = 0.023.

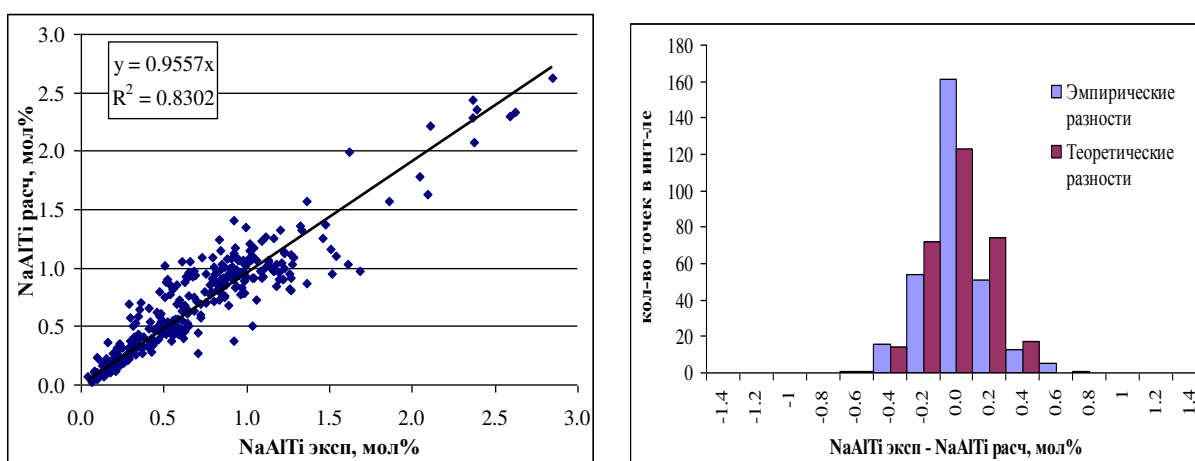


Рис. 11. Гистограмма разностей и график соответствия экспериментальных и расчётных содержаний мидала NaAlTi в равновесном с расплавом авгите

NaAlSi

n=187, ср.знач.=0.02, ст.откл. = 0.273, дов.инт. (5%) = 0.034.

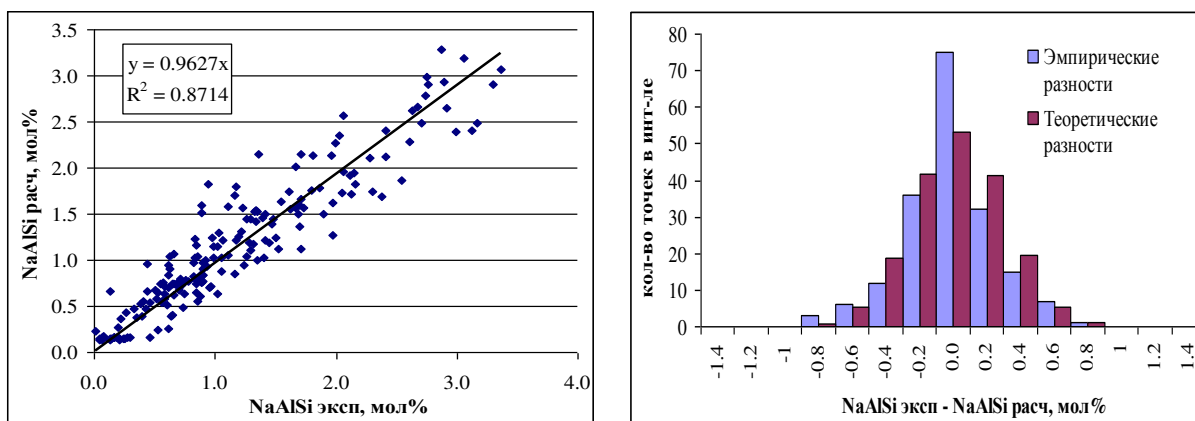


Рис. 12. Гистограмма разностей и график соответствия экспериментальных и расчётных содержаний минала NaAlSi в равновесном с расплавом авгите.

AlAl

n=313, ср. знач.=0.02, станд. откл.=0.968, дов. инт. (5%) = 0.121.

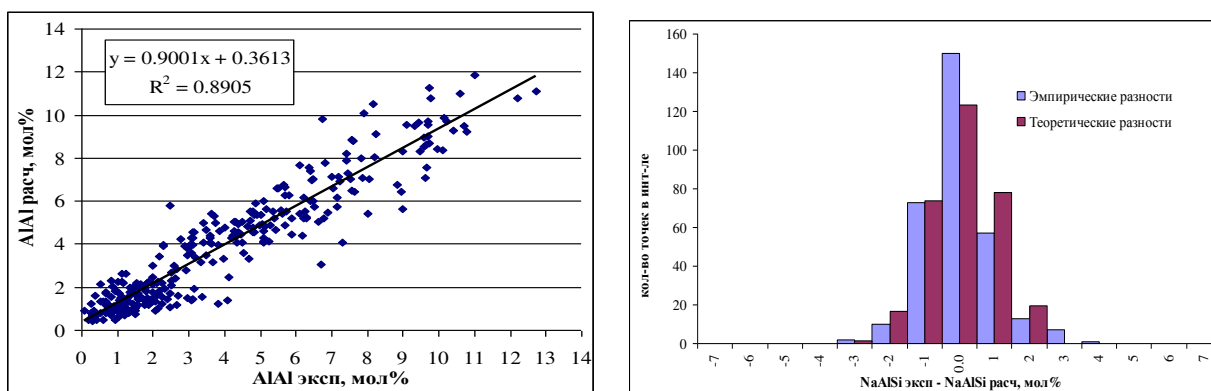


Рис. 13. Гистограмма разностей и график соответствия экспериментальных и расчётных содержаний минала AlAl в равновесном с расплавом авгите.

CrAl

n=313, ср. знач.= 0.052, станд. откл.= 0.348, дов. инт. (5%) = 0.044.

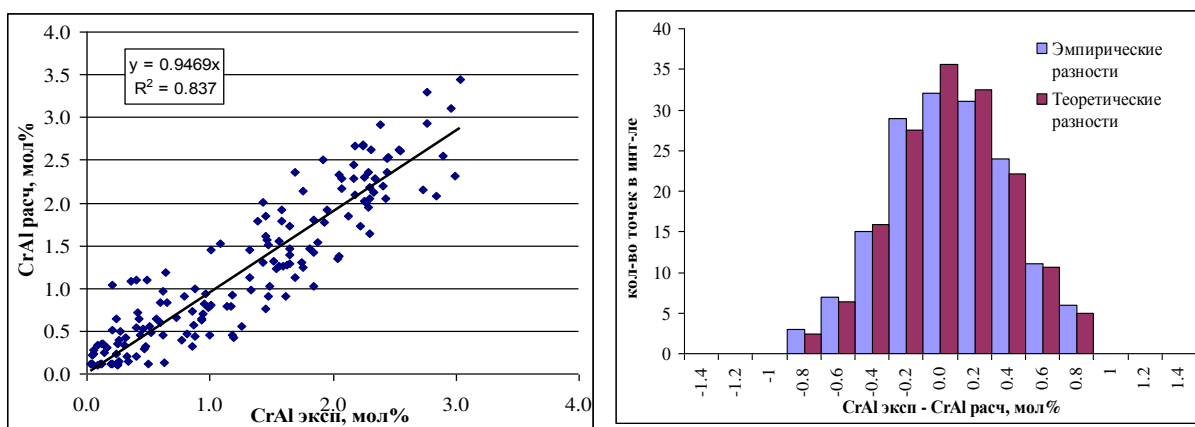


Рис. 14. Гистограмма разностей и график соответствия экспериментальных и расчётных содержаний минала CrAl в равновесном с расплавом авгите.

FeAl

$n=313$, ср. знач.= 0.007, станд. откл.= 0.433, дов. инт. (5%) = 0.054.

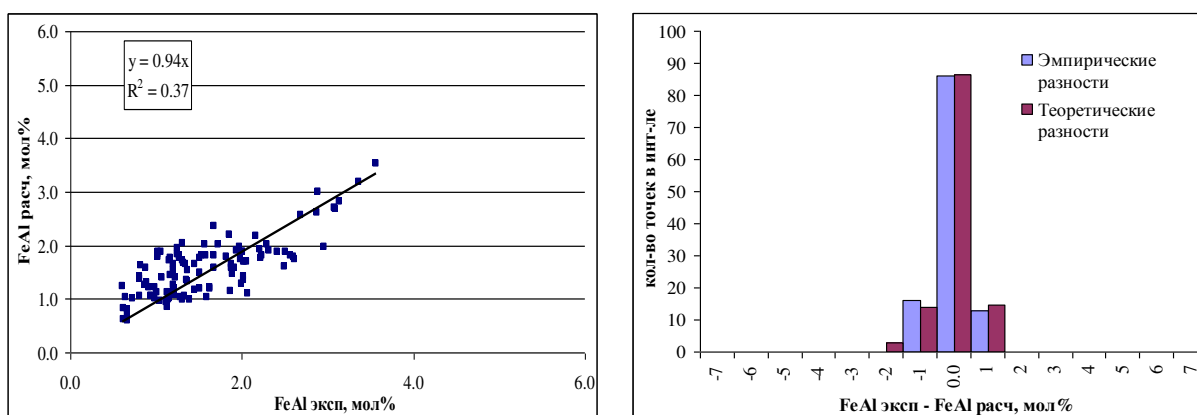


Рис. 15. Гистограмма разностей и график соответствия экспериментальных и расчётных содержаний минала FeAl в равновесном с расплавом авгите.

Мы не настаиваем на структурно-кристаллографической интерпретации предложенных миналов. Тем не менее, использование их ликвидусных термометров позволило статистически достоверно воспроизвести распределения Cr, Fe³⁺, Na, Ti и Al между силикатным расплавом и авгитом.

Все вышесказанное относительно моделирования содержаний вышеуказанных малых элементов в авгите справедливо и для низкокальциевых пироксенов.

Гистограммы как для авгита, так и для всех остальных минералов, свидетельствуют о том, что разности между экспериментальными и расчетными температурами и содержаниями миналов распределены по нормальному закону при средних значениях, близких к нулю и весьма узких доверительных интервалах. Корреляционные графики между экспериментальными и расчетными параметрами аппроксимируются линейными трендами с высокими, безусловно значимыми, коэффициентами корреляции и коэффициентами при аргументе от 0.9 до 1.1.

Таким образом, несмотря на невысокое качество высокотемпературных опытов, применение методов многомерной статистики для больших по объёму выборок экспериментов позволило получить систему геотермометров, воспроизводящих с высокой точностью расплавно-твёрдофазовые равновесия в широком диапазоне составов и интервале давлений от 1 атмосферы до 16 кбар. Погрешность полученных нами ликвидусных термометров не превышает экспериментальную погрешность определения температуры и составов минералов. Следовательно, достичь дальнейшего существенного роста точности без многократного расширения базы данных по экспериментам, либо без постановки прецизионных экспериментов невозможно.

3. Результаты численного моделирования равновесной кристаллизации для главных типов базитовых магм и материнских магм ряда расслоенных интрузивов.

3.1. Влияние давления на температуры кристаллизации силикатных минералов из базитовых магм

Дальнейшим шагом было выяснение количественных зависимостей температур ликвидусов минералов с использованием новых ликвидусных термометров. Было проведено математическое моделирование равновесной кристаллизации главных типов базитовых магм и средневзвешенных составов Талнахского, Довыренского (пикритовые исходные магмы), Ципрингского (толеитовая), Киваккского (бонинитовая) интрузивов, составы которых приведены в табл. 2. Вычисления проводились с помощью разработанной Д.А. Бычковым и Е.В. Коптевым-Дворниковым программы КриМинал [5]

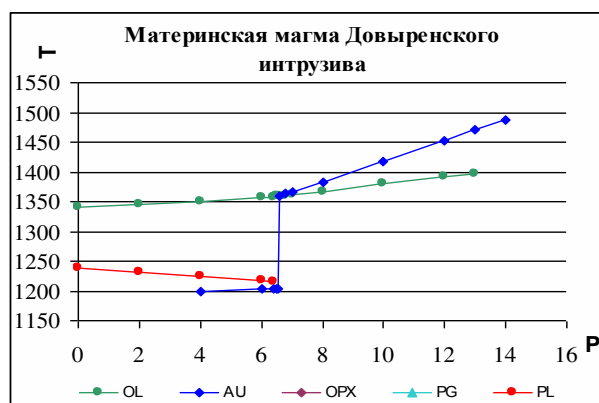
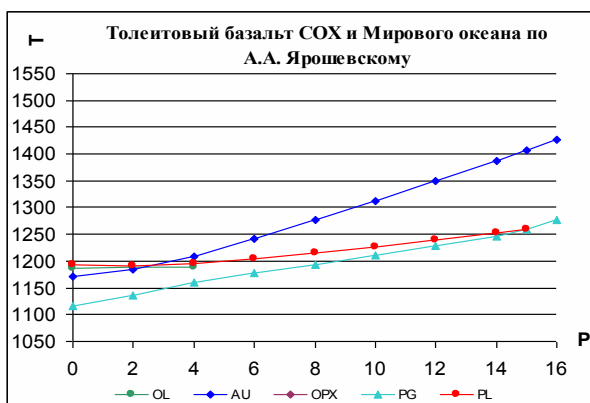
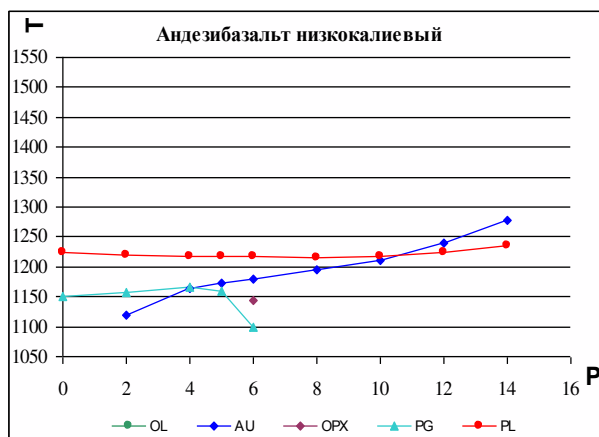
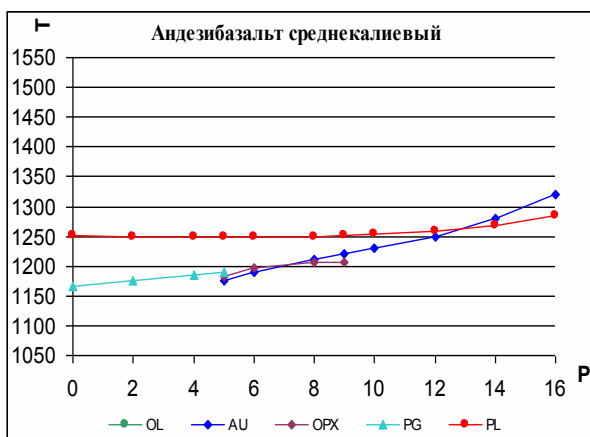
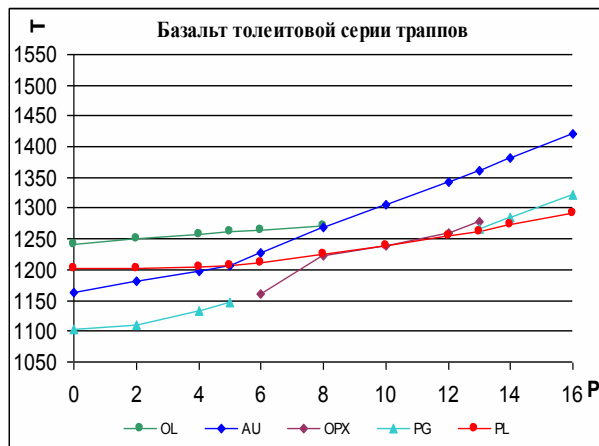
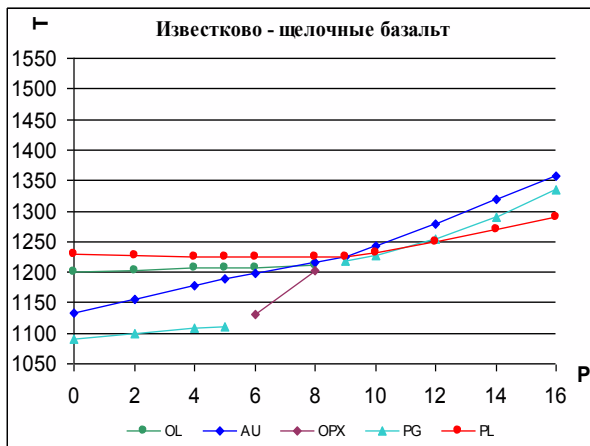
Таблица 2. Химические составы магм, использованные в численных экспериментах по равновесной кристаллизации в диапазоне давлений.

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	50.76	51.57	55.1	55.4	50.59	43.92	49.78	49.7	49.32
TiO ₂	1.11	1.36	0.82	0.81	1.2	0.11	0.58	0.21	1.11
Al ₂ O ₃	17.62	15.51	17.8	17.6	15.42	9.72	17.93	12.42	14.19
FeO	9.16	9.98	7.87	9.16	10.08	10.53	10.38	8.72	11.76
MnO	0.18	0.19	0.16	0.21	0.18	0.17	0.15	0.16	0.21
MgO	6.58	8.26	4.3	4.3	7.8	27.88	8.17	18.75	10.51
CaO	10.17	10.26	8.1	9.1	12.09	6.99	9.73	8.33	9.78
Na ₂ O	2.87	2.85	3.1	2.7	2.35	0.59	2.76	1.48	2.34
K ₂ O	0.89	0.61	1.2	0.43	0.19	0.07	0.47	0.22	0.6
P ₂ O ₅	0.3	0.08	0.21	0.16	0.12	0.02	0.06	0.02	0.17

1 – Известково-щелочной базальт областей сжатия; 2 – базальт толеитовой серии траппов; 3 – андезитобазальт среднекалиевый; 4 – андезитобазальт низкокалиевый; 5 – толеитовый базальт СОХ и Мирового океана по А.А. Ярошевскому и Т.И. Цехоне; 6 – материнская магма Довыренского интрузива; 7 – материнская магма Ципрингского интрузива; 8 - материнская магма Киваккского плутона; 9 – материнская магма Талнахского плутона, 1-2 – по [9]; 3-4 – по [10]; 5 – по [11]; 6 – по [12]; 7-8 – по [13]; 9 – по [14].

Показанные на рис. 16 модельные P – T диаграммы фазовых отношений для перечисленных магм демонстрируют результаты вычислений, которые проводились

для «сухих» условий при летучести кислорода, отвечающей буферу QFM и в диапазоне давлений от 1 атм до 16 кбар. Буфер QFM был выбран как наиболее часто используемый в закалочных экспериментах и расчетах кристаллизации базитовых магм.



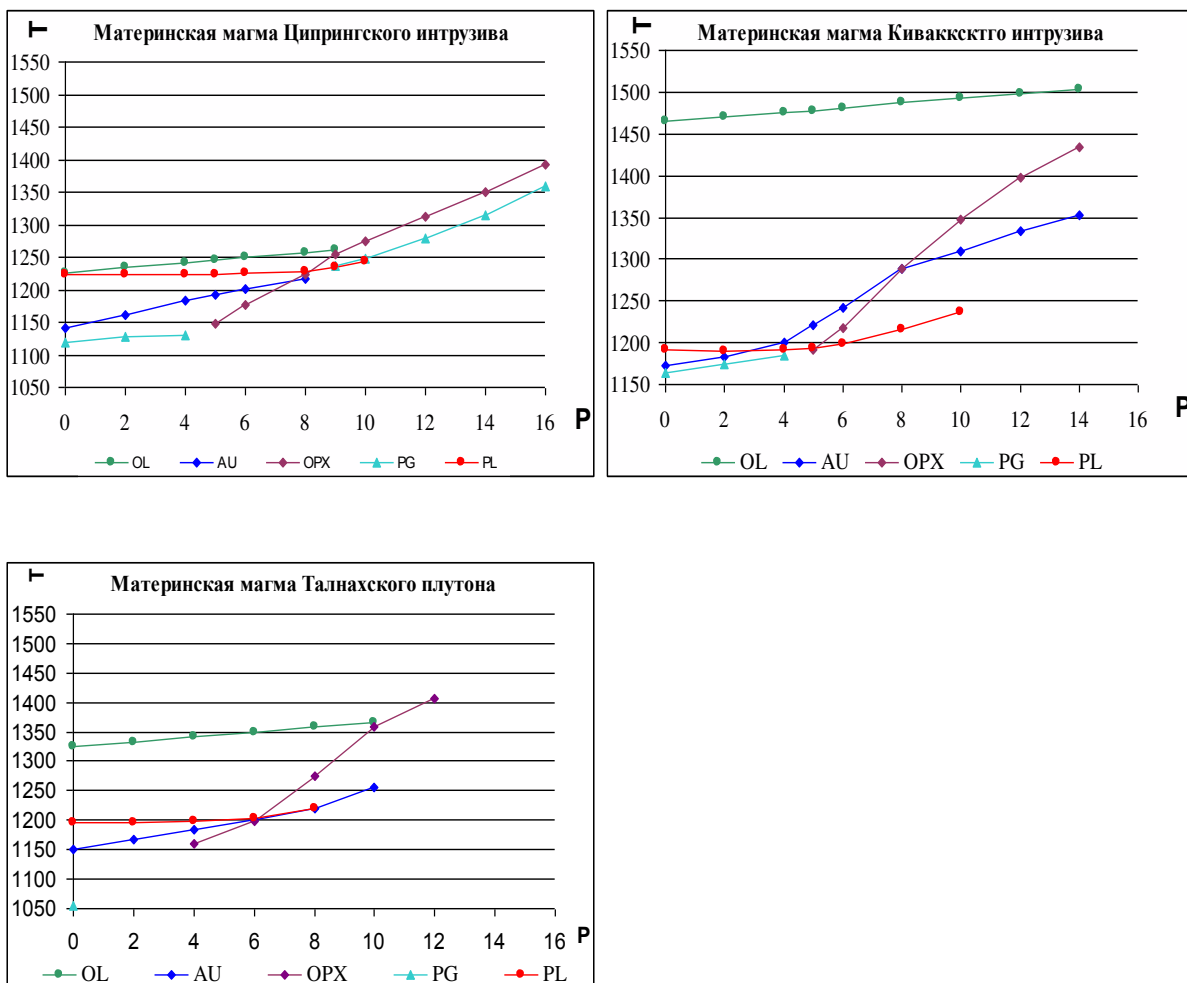


Рис.16. Модельные P – T диаграммы фазовых отношений для главных типов базитовых магм и материнских магм ряда интрузивов. (исходные составы см. табл. 2).

Графики показывают, что зависимость температуры ликвидуса от давления минимальна для плагиоклаза и оливина, максимальна для ортопироксена и авгита. Стоит отметить, что температура кристаллизации Pl даже на несколько градусов уменьшается с увеличением давления от 1 атм. до 2-6 кбар, в зависимости от состава базальта, но при высоких давлениях (от 8 и выше) температура начинает медленно расти. В связи с разным характером зависимости температур ликвидуса от давления для разных фаз, с ростом давления порядок кристаллизации существенно изменяется.

Значительный рост температуры ликвидуса с ростом давления (до 30С на 1 кбар) характерный для авгита, в большинстве рассмотренных случаев приводит к тому, что при высоких давлениях авгит становится первой кристаллизующейся фазой.

Наиболее интересным результатом является соотношения ортопироксена и пижонита, которые ранее в рамках программы КОМАГМАТ моделировать было невозможно. В большинстве случаев при низких давлениях низкокальциевый пироксен

представлен пижонитом. Однако нередко при повышении давления пижонит сменяется ортопироксеном, а выше 10 – 12 кбар – опять появляется пижонит. Впервые в рамках численного эксперимента установлены перитектические взаимоотношения между двумя низкокальциевыми пироксенами. Причём в расчётах для среднекалиевого андезибазальта (рис 16.В) при 5 кбар установлено замещение пижонита ортопироксеном, а при кристаллизации базальтов толеитовой серии траппов, низкокалиевого андезибазальта и материнской магмы Ципрингского интрузива (рис 16 Б, Г, Ж) наоборот – замещение ортопироксена пижонитом. Это указывает на сложные взаимоотношения поверхностей ликвидуса этих минералов, требующие дальнейшего детального изучения.

3.2. Эволюция состава минералов и их парагенезисов в диапазоне давлений от 1 атм до 16 кбар.

Установлено, что коэффициент β статистически достоверно различается для разных миналов одного минерала (см. приложение. 2). Это означает, что с изменением давления должны меняться и составы минералов. Действительно, анализ результатов численного моделирования равновесной кристаллизации вышеупомянутого набора базитовых магм (табл. 2), показал в различной степени заметное изменение состава кристаллизующихся минералов. В качестве примера, на (рис 17-21) показаны изменения состава ликвидусных фаз для базальтов толеитовой серии траппов (летучесть кислорода контролировалась буфером QFM) и материнской магмы Киваккского интрузива (вариант с буфером IW). В целом зависимости состава первых кристаллизующихся фаз достаточно индивидуальны, тем не менее, можно сформулировать ряд общих закономерностей единых для всех рассмотренных магм.

Оливин. Как видно из графиков на рис.17 минимальную зависимость от давления демонстрирует оливин. С ростом давления наблюдается очень слабое (порядка 0.1 мол% на кбар) уменьшение содержания форстерита.

Плагиоклаз. Гораздо сильнее видим изменение состава первого выделяющегося плагиоклаза. Содержание анортита уменьшается примерно на 0.5 – 1 мол% / кбар.

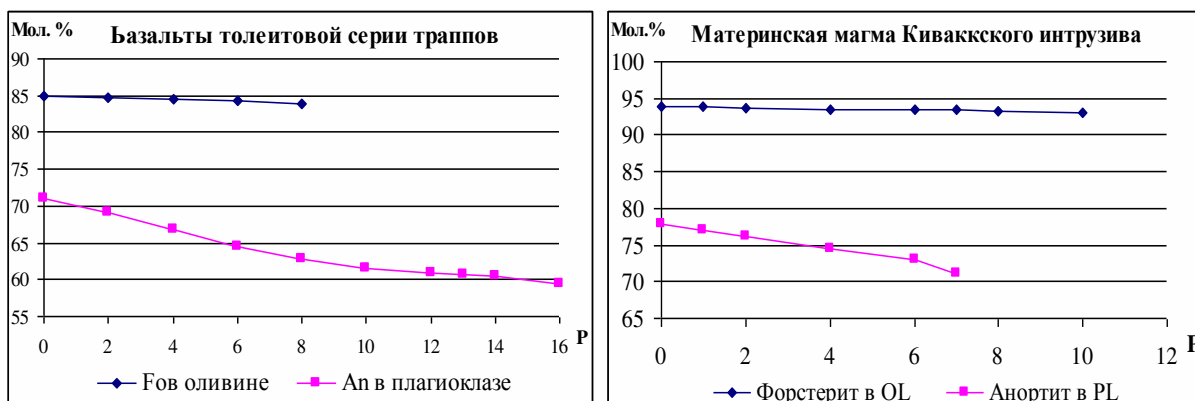


Рис. 17. Графики изменения составов плагиоклаза и оливина для базальтов толеитовой серии траппов (буфер QFM) и материнской магмы Киваккского интрузива (буфер IW).

Авгит. По главным компонентам состав первых кристаллизующихся компонентов меняется слабо. Наблюдается умеренный рост содержаний энстанитового минала до 8-10 кбар (0.2-0.5 мол%/кбар), а при более высоких давлениях его содержание умеренно падает (от -0.2 до -0.5 мол%/кбар). Содержание ферросилитового минала почти не

меняется. Концентрация волластонитового минала ведет себя комплементарно энстатитовому миналу. (Рис.18.)

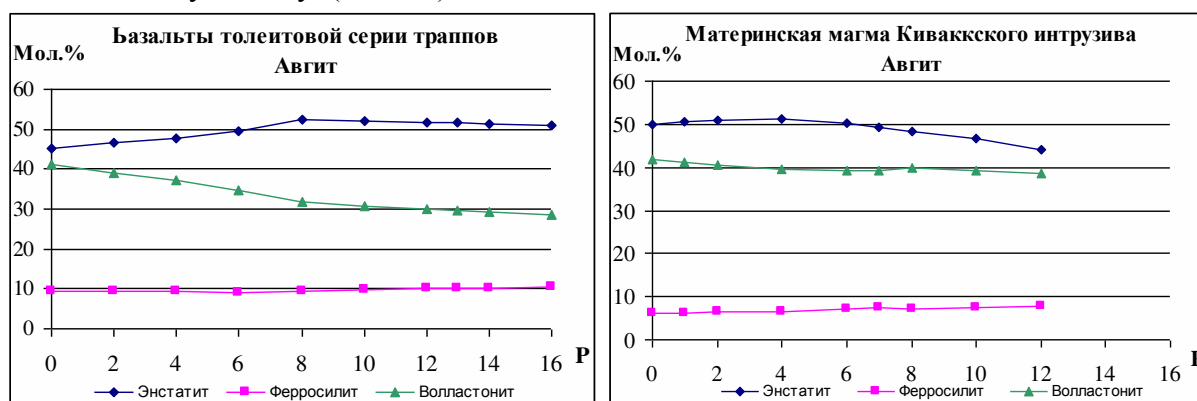


Рис. 18. Графики изменения состава главных компонентов авгита для базальтов толеитовой серии траппов (буфер QFM) и материнской магмы Киваккского интрузива (буфер IW).

Что касается малых компонентов, то наиболее заметной особенностью является увеличение содержания алюминия с ростом давления. Для базальтов толеитовой серии это выражается в росте содержания миналов AlAl и FeAl, а для киваккской материнской магмы – только AlAl, что вероятно объясняется принятыми в расчетах резко восстановительными условиями кристаллизации. В обоих случаях максимальные содержания Al-содержащих миналов отвечают концентрации глинозёма в авгите на уровне 8 вес.%. (Рис.19)

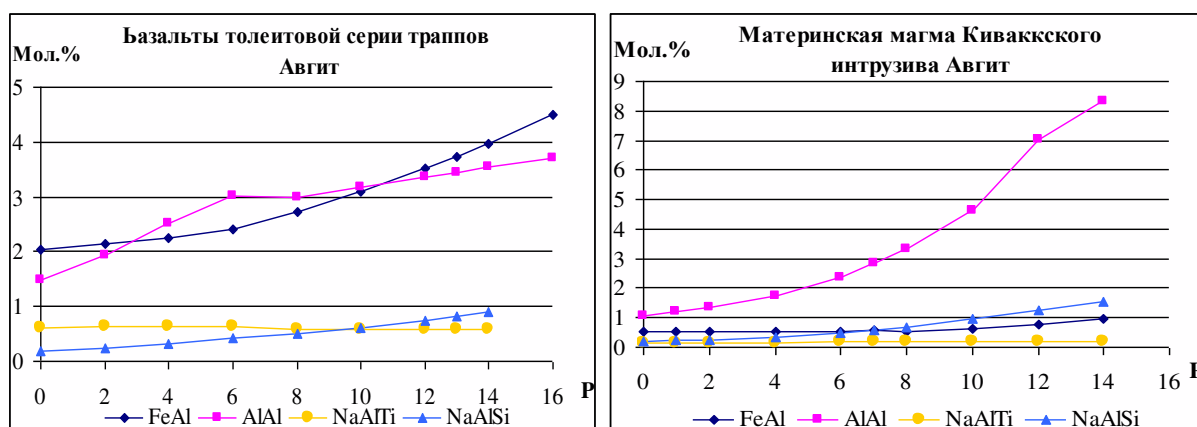


Рис. 19. Графики изменения состава малых компонентов авгита для базальтов толеитовой серии траппов (буфер QFM) и материнской магмы Киваккского интрузива (буфер IW).

Низкокальциевые пироксены. Изменение содержания энстатита, ферросилита и волластонита в низкокальциевых пироксенах индивидуально для каждой магмы, однако в большинстве случаев при высоких давлениях концентрация энстатитового

минала увеличивается (на ~15 мол.%), а ферросилитового – комплементарно уменьшается. (Рис.20)

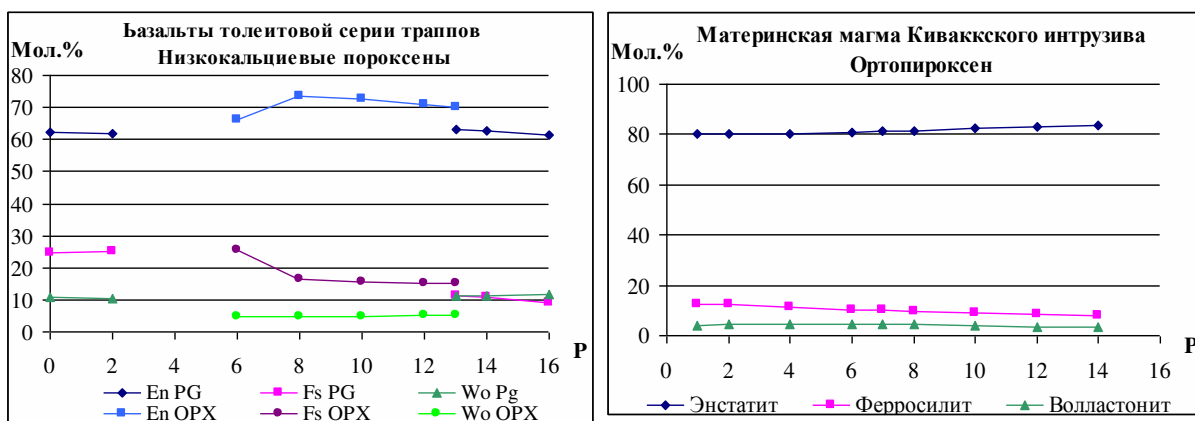


Рис. 20. Графики изменения состава главных компонентов низкокальциевых пироксенов для базальтов толеитовой серии траппов (буфер QFM) и материнской магмы Киваккского интрузива (буфер IW).

Алюминийсодержащие миналы в ортопироксене и пижоните ведут себя по-разному. В пижоните наблюдается одновременный рост содержаний AlAl и FeAl, а в ортопироксене – при росте AlAl FeAl слабо падает. Наиболее высокобарные ортопироксены содержат до 8 - 9 вес.% Al₂O₃, а пижониты – до 6 вес.% Al₂O₃(Рис. 21)

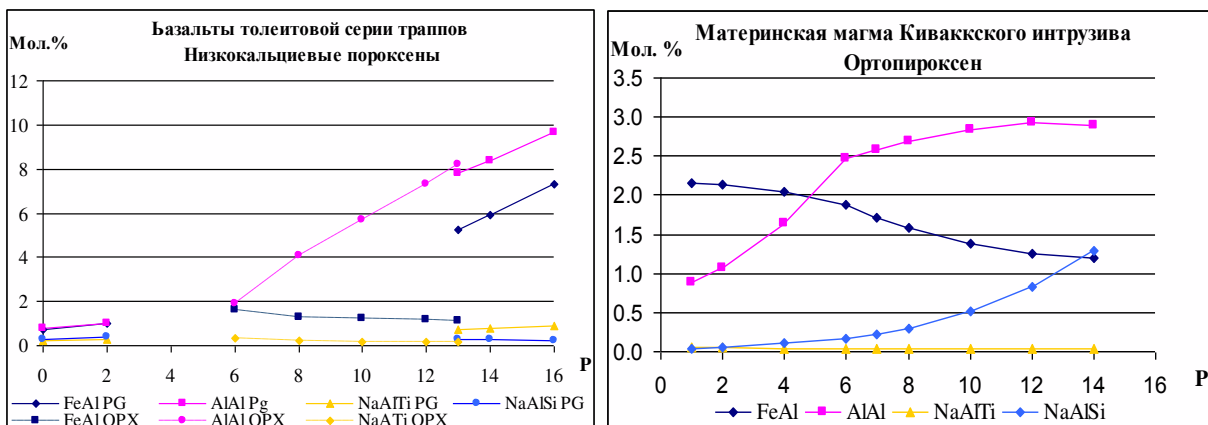


Рис. 21. Графики изменения состава малых компонентов низкокальциевых пироксенов для базальтов толеитовой серии траппов (буфер QFM) и материнской магмы Киваккского интрузива (буфер IW).

4. Обсуждение результатов.

Проведенное исследование показало, что статистическая обработка больших выборок результатов не слишком надёжных закалочных высокобарных опытов позволила определить параметры ликвидусных термометров, которые надёжно и с высокой точностью воспроизводят экспериментальные данные. Весьма полезным для расчёта содержаний алюминия в пироксенах (особенно при высоких давлениях) оказалось введение новых миналов, учитывающих различные формы вхождения алюминия в структуру этих минералов.

Наиболее интересным и неожиданным результатом этого этапа работы оказалось существенное различие в коэффициенте при давлении для разных миналов одной минеральной фазы. Это позволило установить не только зависимости температур начала кристаллизации минералов от давления, но и их составов.

Расчёты показали, что зависимость температуры ликвидуса от давления минимальна для плагиоклаза и оливина, максимальна для ортопироксена и авгита. С ростом давления одна и та же магма меняет порядок кристаллизации, что принципиально как для понимания эволюции магм в магматических камерах разного глубинного заложения, так и для интерпретации внутреннего строения расслоенных интрузивов. Интересным результатом является численное подтверждение перитектических взаимоотношений между ортопироксеном и пижонитом.

Слабое или умеренное влияние давления на составы минералов до 10 кбар вряд ли могут иметь серьёзные петролого-геохимические следствия. Однако при более высоких давлениях существенное вхождение алюминия в пироксены может заметно повлиять на результаты моделирования поведения глинозёма в глубинных магматических резервуарах.

При моделировании равновесной кристаллизации исходной магмы Киваккского интрузива мы столкнулись с тем, что ни при одном давлении порядок кристаллизации не соответствует природной смене минеральных парагенезисов в вертикальном разрезе реального массива. Моделирование динамики формирования Киваккского интрузива [15] в рамках программы КОМАГМАТ даёт хорошие результаты при летучести кислорода значительно более восстановленных, чем QFM. Мы провели моделирование равновесной кристаллизации материнской магмы Киваккского плутона в условиях буфера IW. Сравнение этих двух вариантов показано на рис.22. Оказалось, что в более восстановленных условиях в интервале давлений 4.5 – 6 кбар порядок кристаллизации оливин => ортопироксен => ортопироксен+плагиоклаз => ортопироксен+плагиоклаз +авгит соответствует наблюдаемому в природе.

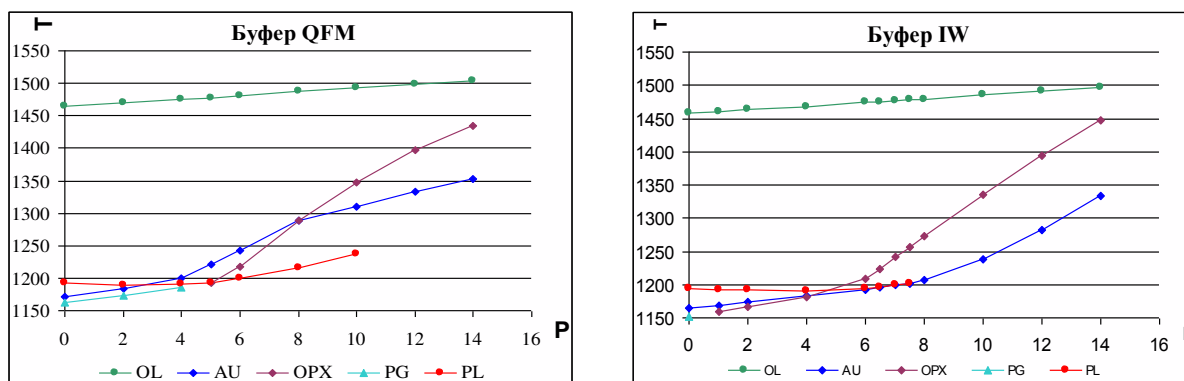


Рис. 22. Результаты моделирования равновесной кристаллизации материнской магмы Киваккского плутона в условиях: А - буфера QFM, Б – буфера IW.

Эти расчёты показали, что **летучесть кислорода играет важную роль**, и выбор окислительно-восстановительного режима может сказываться на порядке кристаллизации минералов.

Для сравнения наших результатов с предыдущими, мы провели моделирование равновесной кристаллизации базальтов толеитовой серии траппов и киваккской материнской магмы с помощью программы КОМАГМАТ 351. Результаты приведены на рис. 23-24. В интервале давлений до 10 кбар варианты для траппов качественно близки, однако в КриМинале оливин имеет более высокие температуры кристаллизации и воспроизводится смена пижонита ортопироксеном с увеличением давления. В этом же интервале давлений для материнской магмы киваккского интрузива температуры кристаллизации оливина в обоих расчётах совпадают. В то же время кривые ликвидуса плагиоклаза и авгита в КОМАГМАТе практически параллельны, тогда как в КриМинале после 7.5 кбар авгит начинает кристаллизоваться раньше плагиоклаза. Это приводит к тому, что интервал давлений, в котором имеет место наблюдаемый в природе порядок кристаллизации в варианте КриМинал'а существенно уже. Кроме того, КриМинал воспроизвёл смену пижонита на ортопироксен при давлении выше 1 кбар. Выше 10 кбар имеются результаты только программы КриМинал, поскольку КОМАГМАТ не предназначен для моделирования кристаллизации при этих параметрах. Одной из причин такого ограничения является то, что с ростом давления сильно возрастает концентрация алюминия в пироксенах, КОМАГМАТ этого не учитывает. Главным преимуществом программы КриМинал является возможность совместного моделирования кристаллизации обоих низкокальциевых пироксенов. В целом, линии появления минералов на ликвидусе в варианте КриМинала выглядят более реалистично. Тем не менее, сегодня у КОМАГМАТа есть важное преимущество. Как показали многочисленные расчёты с

использованием программы КриМинал, она останавливается при степенях закристаллизованности исходной магмы всего на 65 – 75%.

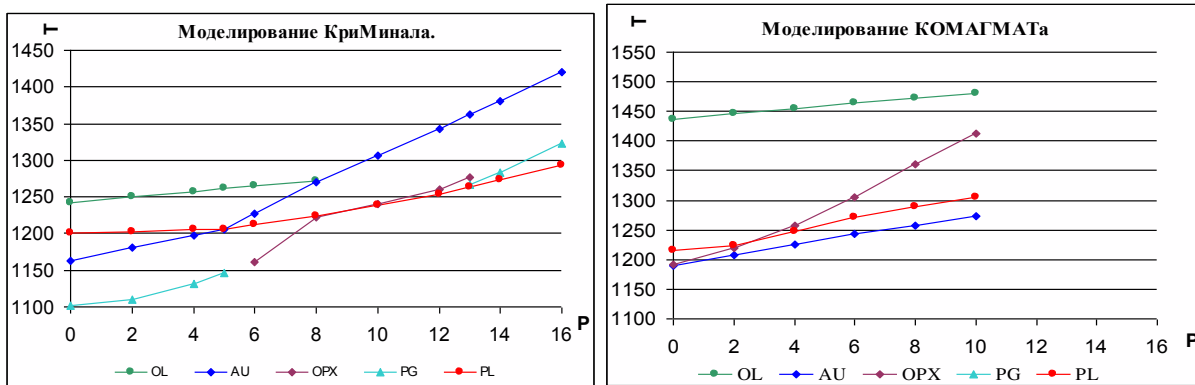


Рис. 23. Результаты моделирования равновесной кристаллизации базальтов толеитовой серии траппов с помощью программ КОМАГМАТ 351 и КриМинал.

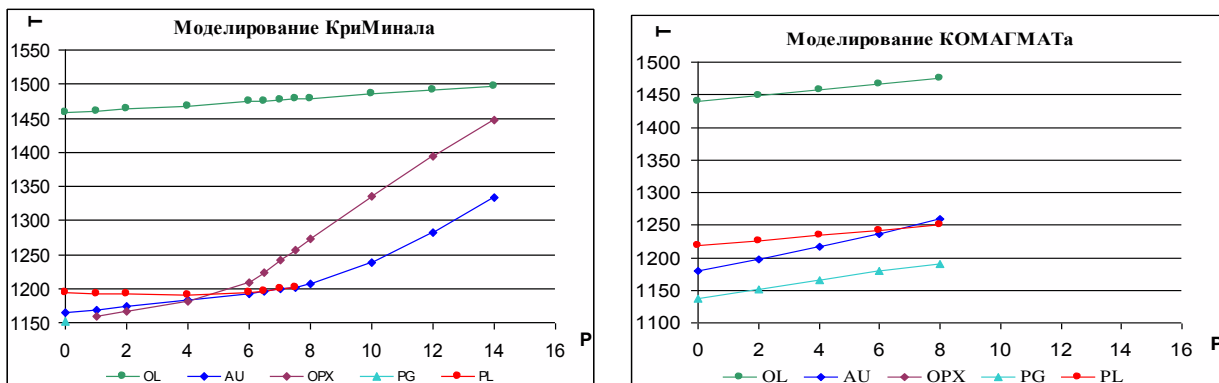


Рис. 24. Результаты моделирования равновесной кристаллизации материнской магмы Киваккского интрузива с помощью программ КОМАГМАТ 351 и КриМинал

Выводы

1. Определены статистически достоверные коэффициенты в уравнениях ликвидусных термометров для миналов авгита, ортопироксена и пижонита и показано, что распределения отклонений расчетных данных от экспериментальных подчиняются нормальному закону, при средних значениях, близких к нулю и узких доверительных интервалах. Наиболее интересным и неожиданным результатом оказалось существенное различие в коэффициенте при давлении для разных миналов одной минеральной фазы. Это позволило установить не только зависимости температур начала кристаллизации минералов от давления, но и их составов.

2. На материале больших по объёму выборок автором была показана целесообразность введения новых миналов, учитывающих концентрации Cr, Fe³⁺, Al, Na и Ti в пироксенах. Тем самым решена проблема моделирования содержаний не только алюминия и хрома, но и других малых компонентов в пироксенах.

3. Рассчитаны зависимости температуры начала кристаллизации минералов от давления для главных типов базитовых магм. Показано, что зависимость температуры ликвидуса от давления минимальна для плагиоклаза и оливина, максимальна для ортопироксена и авгита. Значительный рост температуры ликвидуса с ростом давления (до 30С на 1 кбар) характерный для авгита, в большинстве рассмотренных случаев приводит к тому, что при высоких давлениях авгит становится первой кристаллизующейся фазой. Интересным результатом является численное подтверждение перитектических взаимоотношений между ортопироксеном и пижонитом.

4. Слабое или умеренное влияние давления на составы минералов до 10 кбар вряд ли могут иметь серьёзные петролого-геохимические следствия. Однако при более высоких давлениях существенное вхождение алюминия в пироксены может заметно повлиять на результаты моделирования поведения глинозёма в глубинных магматических резервуарах.

5. Сравнение результатов моделирования равновесной кристаллизации по программам КриМинал и КОМАГМАТ показало общие тенденции изменения температур начала кристаллизации с ростом давления. Преимуществом программы КриМинал является более широкий диапазон давлений, возможность моделирования зависимости состава минералов от давления и совместного моделирования кристаллизации обоих низкокальциевых пироксенов. Недостатком программы является прекращение счёта на 65 – 75 % закристаллизованности системы.

Список литературы

1. Ariskin A.A., Bouadze K.V., Meshalkin S.S., Tsekhonya T.I. INFOREX: A database on experimental studies of phase relations in silicate systems // Amer. Mineral. 1992. Vol.77.p.668-669
2. Арискин А.А., Бармина Г. С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. – М.: Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. – 363 с.
3. Sawthorn, R.G. (ed.) Layered intrusions. , 1996, p 408
4. Бычков Д.А., Коптев-Дворников Е.В. Программа КриМинал для моделирования равновесия расплав-твёрдые фазы при заданном валовом составе системы. Матер. межд. конф. “Ультрамафит-мафитовые комплексы складчатых областей докембрия”, Улан-Удэ, Изд-во Бур.н.ц. СО РАН, 2005, стр.122 – 123
5. Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Геотермометры для широкого диапазона составов базитов. Матер. межд. конф. “Ультрамафит-мафитовые комплексы складчатых областей докембрия”, Иркутск, Изд-во. СО РАН, 2007, стр.178 – 181
6. Falloon T.J., Green D.H., Jacques A.L., Hawkins J.W. Refractory magmas in Back-Arc basin settings - experimental constraints on the petrogenesis of a Lau Basin example // J. Petrol., 1999. V. 40, N 2, P. 255-277.
7. Bender J.F., Hodges F.N., Bence A.E. Petrogenesis of basalt from the Project Famous Area: experimental study from 0 to 15 kbars // Earth and Planet. Sci. Lett. 1978. Vol. 41. P. 277-302.
8. http://ru.wikipedia.org/wiki/Метод_Ньютона
9. Магматические горные породы. Основные породы. М., Наука, 1985.
10. Gill J.B. Orogenic Andesites and Plate Tectonics. Berlin – Heidelberg – New-York, Spriger-Verlag, 1981.
11. Ярошевский А.А., Цехоня Т.И., Петрохимические типы магматических пород дна океана, закономерности их ассоциаций и распределения по структурно-морфологическим зонам. – В кн.: Океанический магматизм: эволюция, геологическая корреляция, М., 1985.
12. Болиховская С.В., Ярошевский А.А., Коптев-Дворников Е.В. Моделирование геохимической структуры Йоко-Довыренского расслоенного интрузива, Северное Прибайкалье. Геохимия, 2007, №6, С. 579-598.
13. 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.

14. Днепровская М.Б. , Френкель М.Я., Ярошевский А.А., Количественная модель формирования расслоенности Талнахского интрузива (Норильский район) // Построение моделей рудообразующих систем. Новосибирск: Наука, 1987. С. 96 – 108.
15. Koptev-Dvornikov E.V. Usage of the convective-cumulative model for simulation of the layered intrusion crystallization.//IGCP Project 336, Proceedings, Duluth, MN. 1995, Abstracts, pp.85-86.