Учреждение Российской Академии Наук
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институт геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского РАН

На правах рукописи

Асавин Алексей Михайлович

Коэффициенты распределения в системе расплав- оливин- кальциевый пироксен- и фракционирование редких элементов в щелочных расплавах по экспериментальным и природным данным.

Специальность:
25.00.09 –Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

Диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель
Доктор геолого-минералогических наук, академик
Зав. лаб. ГЕОХИ РАН
Л. Н. Когарко

Москва – 2013

СОДЕРЖАНИЕ Стр.

Содержание 1

Цели работы 3

Глава 1. Коэффициенты распределения. Вариации отношений редких элементов в вулканитах и первичных магмах океанических островов 6

1.1. Термодинамическое описание коэффициента распределения редкого элемента в равновесии минерал-расплав и факторы, управляющие изменением величины Кр. 6

1.2 Современная изученность вариаций коэффициентов распределения редких элементов в равновесиях минерал-расплав. 13

1.3. Разработка компьютерной системы хранения данных и анализа информации по распределению редких элементов в щелочных сериях океанических островов. 26

1.4. Разработка информационной базы данных по геохимии внутриплитного океанического вулканизма (GIM). 31

1.5. Анализ петрохимических характеристик внутриплитного магматизма 43

1.6. Петрохимическая зональность внутриплитного магматизма Атлантического океана 55

1.7. Редкометальная зональность внутриплитного магматизма Атлантического океана. 60

1.8. Заключение 69

Глава 2. Ультраосновные расплавы. 71

2.1. Введение 71

2.2. Геологическое положение ультраосновных вулканитов провинции и каменный материал для исследования ультраосновного вулканизма и описание проб. 71

2.3. Возрастные датировки вулканизма Маймеча-Котуйской щелочной провинции 74

2.4. Петрография вулканитов и их петрохимическая классификация. 79

2.5. Петрохимические характеристики исследованных образцов. 85

2.6. Термометрия ультраосновных расплавов 99

2.7. Аналитические методы, используемые для оценки содержаний редких элементов и расчета величины Кр. 130

2.8. Распределение редких элементов в ультраосновных расплавах и вариации коэффициентов распределения. 135

2.9 Заключение. 159

Глава 3. Высоко кальциевые первичные щелочные магмы 161

3.1. Введение 161
3.2. Петрохимия исследованных природных образцов 161
3.3. Геохимия редких элементов в мелилититах. 170
3.4. Коэффициенты распределения в природных мелилититах. 173
3.5. Экспериментальная оценка Кр в фоидитовых расплавах и методика измерения содержаний Zr и Hf. 188
3.6. Экспериментальная оценка Кр в мелилитовом нефелините 195
3.7. Экспериментальная оценка Кр в турьяите. 202
3.8. Экспериментальная оценка Кр в лампроите. 213
3.9. Заключение. 222
Глава 4. Щелочно-базальтовые магмы. 225
4.1. Введение. 226
4.2 Петрохимия пород. 226
4.3 Геохимия редких элементов. 233
4.4 Заключение по разделу фракционирование редких элементов. 250
4.5 Минералогия вкрапленников и термометрия. 251
4.6.Вариации коэффициентов распределения в щелочно-базальтовых сериях. 263
4.7. Заключение. 285
Глава 5. Щелочные расплавы заключительных этапов фракционирования. 289
5.1. Кр в высоко дифференцированных щелочных и агпаитовых расплавах. 289
5.2 Кр в вулканитах завершающих этапов фракционирования островных серий. 292
5.3. Кр в агпаитовых расплавах, связанных с щелочными интрузиями. 303
5.4. Численные модели фракционирования первичных расплавов щелочно-базальтовых серий. 309
5.5. Модели фракционирования редких элементов в островных сериях. 320
5.6 Заключение. 325
6. Заключение 328
Защищаемые положения 329
Список сокращений и условных обозначений. 330
Список литературы 331
Список работ по теме диссертации 368
Список рисунков 372
Список таблиц 375

Цели работы

Коэффициенты распределения (Кр) являются фундаментальными величинами, определяющими закономерности концентрирования и рассеяния элементов в природных процессах. Вариации коэффициентов распределения, наряду с изменением фазового состава кристаллизующихся минералов, обуславливают различные тренды фракционирования редких элементов в магматических процессах. Многочисленные экспериментальные исследования зависимостей величин Кр от температуры, состава расплава и других параметров показали, что для породообразующих минералов – оливина и моноклинного пироксена (наиболее важных фаз начальных этапов кристаллизационной дифференциации щелочных расплавов, определяющих поведение редких элементов) возможны существенные колебания значений Кр, изменение соотношений Кр между разными редкими элементами. Эти вариации вытекают из фундаментальных законов термодинамики и изоморфизма редких элементов.

Целью работы является исследование колебаний Кр в природных равновесиях, получение новых данных по величинам Кр в расплавах повышенной щелочности, анализ вариаций Кр на разных этапах фракционирования расплавов и выявление основных факторов, ответственных за эти вариации. Кроме того, в работе ставится задача оценить равновесность природных минерал - расплавных равновесий и провести термометрию в пяти типах вулканитов, близких к первичным щелочным расплавам: (меймечитовом, пикритовом, щелочно-базальтовом, анкарамитовом, мелилитовых нефелинитах) и в трех дифференцированных расплавах (фонолитах, трахитах, луявритах).

На примере внутриплитного магматизма Атлантического океана выявлены значительные колебания содержаний редких элементов и реперных отношений (Zr/Hf, Th/U, Nb/Zr, La/Yb, и др.) этих элементов в первичных расплавах. Задачей работы является ответ на вопрос, можно ли объяснить эти колебания вариациями Кр в первичных магмах.

Актуальность работы. К настоящему времени прошло уже почти 35 лет как началось изучение Кр. Собран огромный экспериментальный и природный материал по различным минерал-расплавным равновесиям. Однако работ, посвященных оценкам вариаций Кр на различных этапах эволюции природных магматических систем, мало и решение (подход к решению) этой проблемы является одной из главных задач, поставленных в данной работе. Не определены интервалы колебаний Кр, не установлены закономерности в изменении величин Кр редких элементов, не выявлена роль колебаний Кр при фракционировании кристаллизующихся фаз на изменение отношений парных

редких элементов в расплавах. Вопрос о степени постоянства Кр при эволюции магматической системы и влиянии различных факторов (температура, состав расплава) на величину Кр на разных стадиях этой эволюции по-прежнему открыт. В основном, в существующих моделях фракционирования используются постоянные величины Кр. Исследование колебаний Кр и получение новых данных по их величинам в природных расплавах позволяет создать надежную основу для решения фундаментальных проблем геохимии редких элементов в магматических процессах.

Новизна работы заключается в получении различными аналитическими методами новых величин Кр для широкого круга (около 22 микроэлементов) редких элементов в природных равновесиях повышенной щелочности близких к первичным мантийным выплавкам. Обобщены (около 1500 использованных работ) данные по геохимии внутриплитного магматизма Атлантического океана. На основе этого обобщения, впервые в России, в Интернете, используя современные WEB-GIS технологии, реализована информационная система по геохимии. Проведены эксперименты по оценке Кр Zr, Hf, TR, в щелочных расплавах. Разработана новая методика анализа на микрозонде Zr и Hf при их совместном присутствии.

Положения, выносимые на защиту, представляют собой результаты анализа колебаний Кр на каждом этапе эволюции магматической системы. Определяются закономерности в изменении величин Кр редких элементов, факторы, которые ими управляют. Выявляются геохимические следствия фракционирования кристаллизующихся фаз при переменной величине Кр. Оцениваются колебания отношений редких элементов в расплавах.

В качестве основного объекта исследования нами были выбраны щелочно-базальтовые серии океанических островов Атлантического океана, которые являются классическим примером проявления процессов кристаллизационной дифференциации в замкнутой магматической системе. Следовательно, вариации отношений редких элементов в этих сериях должны наиболее полно отражать вариации Кр. Проведена типизация первичных расплавов этих проявлений и выделено 5 типов первичных магм. В трех из этих типов мы и проанализировали вариации Кр.

Был проведен анализ изменений соотношений геохимически парных редких элементов Zr/Hf, Th/U, Nb/Zr, La/Yb, в продуктах внутриплитного, океанического магматизма. На этом материале мы установили определенные закономерности в изменении отношений геохимически парных литофильных элементов (Zr и Hf, Nb и Ta Th и U и других) как на начальных этапах эволюции (в высокомагнезиальных расплавах) так и на средних и заключительных этапах дифференциации (высоко щелочные расплавы). В

последующих главах мы попытались объяснить эти закономерности вариациями Кр, оценив колебания Кр на разных этапах развития магматических систем.

В последней главе мы рассмотрели особенности вариаций Кр в расплавах заключительных этапов эволюции внутриплитного магматизма. Подвели итог анализу вариаций реперных отношений в процессе кристаллизационной дифференциации щелочно-базальтовых серий океанических островов. Провели математическое моделирование данного процесса.

Достоверность и апробация результатов. Достоверность полученных величин Кр доказывается специальным исследованием точности методики искровой масс-спектрометрии, расчете воспроизводимости данных анализа и вычислению дисперсии определения концентрации редкого компонента. Правильность анализа проверялась при сопоставлении результатов анализа одних и тех же образцов разными методами – нейтронно-активационным анализом, квантометрическим эмиссионно-спектральным методом, рентгенофлуоресцентным, ICP-MS. Проводилось сопоставление полученных величин Кр в аналогичных равновесиях, которые опубликованы другими авторами.

Параллельный анализ проб разными методами показал высокую точность анализа. Все выбранные методики для исследования распределения редких элементов между фазами характеризуются низким пределом обнаружения, используют малые навески вещества (что позволяет проводить параллельные определения из одной навески и оценивать воспроизводимость анализа). Одновременно измеряли содержания большого количества редких элементов, при этом методики отличались невысокими величинами ошибок определения содержаний. Весь комплекс аналитических методов позволяет, по нашим оценкам, достаточно надежно, с точностью менее 20-25 отн. % определять величины Кр.

Термометрия равновесий подтверждалась совпадением результатов, полученных с помощью независимых геотермометров, данных по гомогенизации микровключений, оценками, полученными при исследовании фазовых систем близкого состава.

Сделанные выводы основывались на большом объеме измерений. Расчеты проводились с использованием всей доступной информации по природным равновесиям.

Все результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах (16 статей) и по материалам работы было сделано 42 доклада на российских и международных конференциях. На разработанную базу данных GIM получено государственное регистрационное свидетельство №10720 от 27 декабря, 2006г.

Глава 1

Коэффициенты распределения. Вариации отношений редких элементов в вулканитах и первичных магмах океанических островов

1.1. Термодинамическое описание коэффициента распределения редкого элемента в равновесии минерал-расплав и факторы, управляющие изменением величины Кр

Распределение редких элементов между кристаллом и расплавом в природных системах отражает константу реакции обмена в отношении редкого элемента между структурами минерала и расплава. Отношение концентраций микрокомпонента в равновесно сосуществующих фазах называется коэффициентом распределения (Кр) этого микрокомпонента между равновесными фазами. Поскольку обычно имеется в виду распределение между минералом и расплавом, то обычно используется выражение - коэффициент распределения *элемента* в *минерале* (например, Кр никеля в оливине, что означает распределение никеля между оливином и расплавом).

Согласно определению И.Д. Рябчикова [Рябчиков, 1965] «микрокомпонентом или редким элементом, называют такие компоненты, концентрация которых во всех фазах рассматриваемой системы настолько низка, что их изменение не влияет на активности всех других составляющих системы». То есть присутствием микрокомпонента, изменением его химического потенциала можно пренебречь при описании поведения системы. Другими словами, энергия взаимодействия микрокомпонент-макрокомпонент много меньше энергии обратного взаимодействия - макрокомпонент-микрокомпонент.

С точки зрения термодинамики согласно закону Бертло-Нернста (1891), при условии достижения равновесия в реакции обмена микрокомпонентом между фазами:

$$\mathbf{K_p = D*(\gamma a/\gamma b)} \qquad \mathbf{(1.1)}$$

где $D=C_b/C_a$.отношение концентраций в фазах a и b; Кр константа при данных условиях - коэффициент распределения, и не зависит от концентрации компонентов. Коэффициент активности γ определяется через активность компонента $\boldsymbol{a=\gamma*C}$. Активность i компонента - (a_i) это теоретическая величина, а отношение концентраций в фазах C_a/C_b экспериментальная величина.

В ряде работ также указывается, что микрокомпоненты - это те элементы, для которых концентрация настолько мала, что для них выполняется закон Рауля и Генри [Рябчиков, 1965]. Ряд экспериментальных работ показал, что для микрокомпонентов в природных системах эти законы выполняются только в ограниченном интервале

концентраций. Следует также подчеркнуть, что в природных системах нередки случаи, когда концентрация микрокомпонентов возрастает до концентрации макрокомпонентов и наоборот.

Также широко используется отношение коэффициентов распределения двух взаимно замещающихся катионов – коэффициент сокристаллизации. Основным условием термодинамического равновесия является равенство химических потенциалов компонентов в системе

$$\mu^{L}_{i} = \mu^{S}_{i}$$

$$\mu^{L0}_{i} + RT\ln(a^{L}_{i}) = \mu^{S0}_{i} + RT\ln(a^{S}_{i}) \qquad (1.2)$$

Где μ^{0}_{i} – химический потенциал компонента i; a_i – активность компонента в расплаве (L) и кристалле (S), Выразив активности через мольную долю $N^{S}i$, $N^{L}i$ и коэффициенты активности $\gamma^{S}i$, $\gamma^{L}i$ можно описать константу равновесия этой реакции или, как иногда ее называют, термодинамический коэффициент распределения.

$$\ln(N^{S}i * \gamma^{S}i)/(N^{L}i * \gamma^{L}i) = 1/RT * (\mu^{L0}_{i} - \mu^{S0}_{i}) = \ln(K^{S/L}i) + \ln(\gamma^{S}i/\gamma^{L}i) \qquad (1.3)$$

Или, раскрывая химический потенциал и пренебрегая членом $p\Delta V$ (изменение удельного объема), получаем наиболее часто используемое для описание Кр уравнение:

$$\ln(K^{S/L}i) = 1/RT * (\Delta Hi - \Delta SiTi) + \ln(\gamma^{S}i/\gamma^{L}i) \qquad (1.4)$$

Где ΔHi и ΔSi тепловой и энтропийный эффекты плавления чистой фазы, сложенной компонентом i. В случае идеальных твердых и жидких растворов $\ln(\gamma^{S}i/\gamma^{L}i)=0$ и тогда уравнение переходит в уравнение Ван-Лара

$$\ln(K_i) = \Delta Hi/R*(1/T - 1/T_i) \qquad (1.5)$$

Это уравнения позволяет описать основные факторы, управляющие изменением величины Кр. Зависимость Кр от температуры и давления определяется значениями производных по этим параметрам.

$$\partial\ln(Ki)/\partial T)P,Nj = -\Delta Hi/RT^2 \qquad (1.6)$$

$$\partial\ln(Ki)/\partial P)T,Nj = -\Delta Vi/RT^2 \qquad (1.7)$$

Где ΔVi объемный эффект плавления чистого i компонента, величина которого напрямую определяет зависимость K_i от давления. Зависимость от температуры, как видно из уравнения, очень сильна, и при условии равных зависимостей теплоемкости твердой фазы и расплава от температуры (то есть постоянства ΔH_i) ln(Ki), будет линейной функцией от обратной температуры с углом наклона, зависящего от ΔH_i, и отрезком, отсекаемым на оси 1/T, определяемым ΔS_i. Таким образом, в случае идеальных растворов в обеих фазах термодинамическую величину Кр можно найти, зная ΔH_i и ΔS_i.

Переход от описания идеальных растворов к реальным растворам является одной из главных проблем термодинамики. Для решения этой задачи вводится понятие энергии

смешения, то есть избыточной энергии при смешении данного чистого компонента в стандартном состоянии с бесконечно большим количеством раствора данного состава при постоянной температуре и давлении. Избыточная энергия смешения описывается теми же уравнениями, что и полные значения термодинамических функций.

$$RT\ln(Ki) = \Delta H^{E}i - T\Delta S^{E}i \quad (1.8)$$

обозначения те же, что и ранее, а индекс Е обозначает то, что эта величина относится к избыточной энергии смешения. Один из возможных методов поиска численных решений зависимости избыточных термодинамических потенциалов от состава системы состоит в разложение этого потенциала в ряд Тейлора по произведениям избыточных энергий взаимодействий компонентов на мольную долю их компонентов.

$$H^{E} = \sum_{j,k} Q^{H}_{kj} NiN^{2}k \quad (1.9)$$

$$S^{E} = \sum_{j,k} Q^{S}_{kj} NiN^{2}k \quad (1.10)$$

Где Q^{H}_{kj} и Q^{S}_{kj} константы, не зависящие от состава, а j не равна k. Эта простейшая форма описания модели смешения многокомпонентных растворов, основанная на предположении, что поведение многокомпонентной смеси целиком определяется эффектом смешения бинарных систем. Растворы, в которых компоненты статистически распределяются беспорядочно, а энтропийный член избыточной энергии смешения принимает нулевое значение, называются регулярными растворами. Для таких растворов выражение, определяющее Кр принимает вид:

$$\ln(Ki) = Hi/R*(1/T - 1/Ti) - (Q^{S}(1-N^{S}) - Q^{L}(1-N^{L}))/RT \quad (1.11)$$

Где N^{S} и N^{L} содержания i-компонента в твердой и расплавной фазах, а Q^{S} и Q^{L} параметры взаимодействия в твердом и расплавном веществе соответственно. Это уравнение является модификацией уравнения Термонда-Стразерса (1953)

$$\ln(Ki) = Hi/R*(1/T - 1/Ti) - (\Delta H^{E} - T\Delta S^{E})/RT \quad (1.12)$$

Для идеальных условий $\Delta S^{E}=0$. Это условие, по-видимому, справедливо для магматических расплавов, сформированных до давления 3GPa [Hirschmann et al., 1998], хотя вряд ли справедливо при боле высоких давлениях. Ряд работ показывает необходимость учета этого члена уравнения [Green & Pearson, 1983; Taura et al., 1998; Adam & Green, 1994;, 2003; Righter & Drake, 2004]. А в твердых фазах следует учитывать вклад колебательной энтропии смешения [Хисина, 1987]. Однако определяющий вклад в энергию смешения вносит энтальпийный член в уравнении Термонда-Страйзерса.

Из формулы видно, что величина Кр прямо пропорциональна избыточной энергии смешения в расплаве и обратно пропорционально избыточной энергии смешения в кристаллической решетке. В общем случае величина энергии смешения в кристаллической решетке намного больше, чем в расплаве, так как кристаллы обладают

более жесткой структурой, чем расплав, и свой вклад в эту энергию могут вносить взаимодействия дальних порядков. Однако с точки зрения изменения (вариаций) Кр, влияние кристаллохимических параметров намного ниже, так как в природных условиях изменения в составе кристаллизующихся фаз являются следствием изменения состава расплава. Во-вторых, изменения в составе фаз переменного состава меньше, чем изменения состава расплава, из которого они кристаллизуются.

В настоящее время существует большое количество различных теоретических моделей расчета энтальпии смешения много компонентных смесей, в которых участвуют не только бинарные взаимодействия, но и учтено влияние третьих компонентов, несимметричность взаимодействия, используются различные модели изоморфизма с учетом дальних взаимодействий [Saxena, 1983; Урусов & Еремин**, 20**05].

Для редких элементов, величина Кр которых больше 1, предположение об идеальном твердом растворе в кристаллической фазе выполняется с хорошим приближением. Например, для энтальпий смешения Mg_2SiO_4-Mn_2SiO_4 Fe_2SiO_4-Mn_2SiO_4 приводятся значения 2.7 и 0.9 ккал/моль [Saxena, 1983; Кравчук и др., 1982], а величины смешения в стеклах систем MeO-SiO2 намного больше - 5-60 ккал/моль [Хисина, 1987; O'Neill & Eggins, 2002; Ghiorso, 2004].

Для случая замещения более сложного характера (гетеровалентный изоморфизм, большая разница в радиусах ионов, величина Кр много меньше 1), напротив, энергия смешения в твердой фазе намного превышает энергию смешения в расплаве.

Это приводит к большой зависимости величины Кр от состава минерала, а кроме того, зависимость от обратной температуры величин Кр таких элементов становится обратно пропорциональной. Однако и в этих случаях изменение состава минерала в результате эволюции расплава изменит величину энергии смешения в меньшей степени, по сравнению с ее значением в расплаве.

Подробный анализ изменения зависимости Кр от температуры при различных соотношениях величин энергии смешения компонентов с их температурами и теплотой плавления приведен в работе Рябчикова И.Д. [Рябчиков, 1965].

Распределение редкого элемента между кристаллизующимися фазами и расплавом является сложной функцией многих одновременно действующих и взаимосвязанных факторов. С одной стороны, оно определяется механизмом изоморфного вхождения в структуру кристаллизующегося минерала, а с другой стороны - реакцией обмена микрокомпонентом между кристаллом и расплавом. Схема реакции изоморфизма для каждого минерала и элемента может быть разная в различных по составу расплавах и может зависеть от давления и температуры магматического очага. Большую роль играет

режим кислорода, поскольку ряд редких элементов – Eu, Mn, Cr, V, U, Th, Ce могут в природных расплавах существовать в разновалентном состоянии [Drake & Weill, 1975; Wilke & Behrens, 1999; Canil & Fedortchouk, 2000; Shearer et al., 2006; Karner et al., 2007].

Элемент - примесь при кристаллизации минералов в реальных условиях может захватываться несколькими способами

1. Путем механического захвата инородных фаз
2. При адсорбции на поверхности твердой фазы
3. При изоморфном замещении атомов или ионов в узлах кристаллической структуры минерала. При более сложных схемах гетеровалентного изоморфизма существенную роль играют различные внутренние дефекты кристаллической структуры.

Первые два способа вхождения элемента – примеси в структуру минерала носят случайный характер, в основном определяются кинетическими особенностями кристаллизации и скоростью диффузии редких элементов в расплаве.

Третий способ рассматривается геохимиками и минералогами, занимающимися проблемами изоморфизма замещения, как главный, определяющий величину Кр. Изоморфизм, по определению В.С.Урусова, можно разделить на:

- статический – определение степени смесимости компонентов между собой в зависимости от термодинамических характеристик и кристаллохимических свойств компонентов.
- динамический – выявление характера поведения изоморфных смесей в условиях различных фазовых равновесий. Именно в этом аспекте изоморфизм и отвечает за изменение Кр. По выражению Урусова «теория динамического изоморфизма есть теория коэффициентов распределения компонентов по фазам в гетерогенной системе».

Механизмы изоморфизма на макроуровне различных элементов в ведущих минеральных фазах рассмотрены в многочисленных работах достаточно детально, например, в обзорах [Хисина, 1987; Bish, 1981; Lumpkin et al., 1983; Henderson et al., 2001; и др.]. Изоморфизм редких элементов исследован значительно хуже, и многие вопросы остаются пока дискуссионными.

Наиболее важным механизмом изоморфизма для элементов с низкой концентрацией, по мнению ряда исследователей [Урусов & Еремин**, 20**05], является цепочечный, или гетеровалентный, изоморфизм и изодиморфизм с компенсацией заряда или размера ячейки за счет появления дефектов в кристаллической структуре минерала. Возрастание количества примесей в системе вызывает повышение ее беспорядка и увеличение энтропии и приводит, с точки зрения термодинамики, к энергетически более выгодному состоянию. Известный закон «всюдности» распространения элементов В.И.

Вернадского или «эффект улавливания микропримеси» обусловлен энтропийным членом уравнения энергии смешения **$(-T\Delta S^E)$,** поскольку он снижает энергию системы.

Энтальпия смешения определяется различием между кристаллохимическими свойствами чужого элемента и элемента «хозяина», на позицию которого он внедряется. Это различие выражается в формуле

$$Q=a(\Delta R)^2+b(\delta)^2 \qquad (1.13)$$

Где ΔR - $(R_0-R_i)/R_0$, разница их радиусов, а **δ** - разница электроотрицательностей катионов. Более детально параметр ΔR должен учитывать длину связи кислород – катион в решетке через параметр R_0, и мольные доли катионов. Например, для двух катионов

$$\Delta R =(R_1-R_2)/(x_1R_1+x_2R_2+R_0) \qquad (1.14)$$

Подобная формула позволяет более точно учитывать кристаллографические характеристики позиции структур замещения [Урусов & Еремин, 2005]. В активно развиваемой в последнее время рядом авторов модели «упругой ячейки замещения» развивается близкий подход. Предложена формула, связывающая величины коэффициентов распределения катиона «хозяина» и замещаемого катиона [Blundy & Wood, 2003]:

$$Кр_i = Кр_0 \exp[4\pi EN_A*(R_0\Delta R^2/2+ R_0\Delta R^3/3]]/RT] \qquad (1.15)$$

В которой $Кр_i$ коэффициенты распределения внедряемых катионов **i** (при заданной температуре равновесия **T** и $Кр_0$ -коэффициента распределения катиона «хозяина») зависят от разности радиусов катионов $\Delta R =R_i - R_0$ (R_0 радиус катиона «хозяина») и от упругой составляющей позиции замещения структуры минерала, выраженной через модуль Юнга - **E**. E определяется через Z_0/d – средний заряд катиона, деленный на среднее расстояние между катионом хозяина м кислородом (рассчитывается как радиус кислорода в четверной координации 1.38Å+R_0). В формуле 1.15 - N_A число Авогадро и ***R*** универсальная газовая составляющая.

Данная формула задает параболический вид функции Кр от радиуса ионов одной валентности с максимумом, отвечающим радиусу иона хозяина, которые получили название диаграмм Онума.

Через упругое взаимодействие с помощью модуля Юнга вводится характеристика структуры замещения, не зависимая от экстенсивных параметров - температуры и давления, и по смыслу она аналогична параметру **δ** в формуле 1.13 Урусова В.С.

Учет влияния давления на Кр может быть выражен через изменение расстояний кислород-катион хозяин (R_0). Урусовым В.С. сформулировано правило «депрессии изоморфизма». При возрастании давления происходит снижение Кр.

Таким образом, уравнения термодинамики устанавливают зависимости термодинамически равновесного Кр от температуры, давления, состава расплава и состава кристаллизующейся фазы, окислительно-восстановительных условий в расплаве, концентрации редкого элемента. Эти зависимости должны привести к закономерному изменению величины Кр, вариациям величин Кр на каждом из этапов эволюции магматической системы.

Однако в природных условиях можно предполагать отсутствие равновесия между минералом и расплавом. Особенно это важно для величин Кр, полученных по концентрациям редкого элемента в минералах вкрапленниках и стекле (основной массе) порфировидных вулканитов, часто называемых эффективным Кр.

В подобных породах степень неравновесия определяется скоростью кристаллизации или временем существования изотермической системы, содержащей расплав и кристаллы. При медленном изменении температуры в магматическом очаге диффузионные процессы в расплаве и кристалле позволяют выравнивать концентрационный профиль редкого элемента вокруг кристалла и внутри его. При резкой закалке (извержение или примерзание к стенке камеры) этот профиль будет отвечать равновесной термодинамической величине Кр.

При постепенном изменении температур высока вероятность появления зональных кристаллов или даже диффузионных «ям» вокруг кристаллов, и тогда отношение концентраций редкого элемента в кристалле и расплаве будет отвечать эффективному Кр, отличному от равновесной величины Кр.

Обсуждая различие между равновесными и эффективными Кр хотелось бы привести цитату из работы [Антипин и др., 1984]: «В связи с тем, что неоднократно обсуждались различия между равновесными и эффективными коэффициентами распределения, возникает вопрос, какие из них представляют больший интерес для геохимии. Несомненно, что применение коэффициентов распределения для геотермических оценок требует знания равновесных величин, так как только для них можно найти однозначную температурную зависимость. … Для анализа динамики накопления микроэлемента в ходе кристаллизации нам необходимо знать именно эффективные коэффициенты распределения.»

В той же работе приводится поправочное уравнение, позволяющее с некоторой долей приближения переходить от эффективного к равновесному Кр.

$$Кр^{равновесн} = 1-[\lg(1-F+Кр^{эффект}*F]/\lg(1-F]] \qquad (1.15)$$

Где F - степень закристаллизованности (доля кристаллов) в образце. Следует также подчеркнуть, что только прямое измерение Кр в природных образцах позволяет нам

напрямую оценивать значения Кр в природных равновесиях, исследовать вариации величин Кр в магматических камерах.

К недостаткам метода оценки Кр по составу порфировых вкрапленников и основной массы можно также отнести неопределенность в оценке состава расплава, поскольку длительная история застывания интерстициальных расплавов и последующие геологические процессы значительно меняют первичный состав магматических расплавов.

Для решения поставленной нами задачи - оценки колебаний Кр в природных системах, данный метод представляет наибольший интерес, поскольку именно влияние эффективного Кр определяет вариации геохимических отношений редких элементов. Кроме того, вулканические породы щелочно-базальтовых серий океанических островов представляют собой серию последовательных излияний порций магмы из единого вулканического очага, что дает возможность тестировать вариации Кр редких элементов на всех этапах эволюции магматической системы.

1.2 Современная изученность вариаций коэффициентов распределения редких элементов в равновесиях минерал-расплав

Сложность представления данных по исследованию Кр заключается в разнообразии минеральных равновесий, большом количестве разнообразных микроэлементов, распределение которых изучается, сложном характере зависимости величины Кр от условий равновесия. Кроме того, важно различать работы, посвященные изучению распределения редких элементов в природных равновесиях и экспериментальные модельные системы. Поэтому в данном разделе мы использовали хронологический подход. Условно мы выделили четыре этапа в истории изучения распределения редких элементов.

Первый этап. Одна из первых классических работ по оценке Кр в природных расплавах это работа [Philpotts & Schnetzler, 1968; Philpotts & Schnetzler, 1970; Schnetzler & Philpotts, 1970]. В ней впервые обоснована возможность использования в качестве модельного состава - равновесного расплава, состав основной массы порфировидной вулканической породы. В качестве равновесных концентраций редких элементов в кристаллах использованы концентрации в составе минералов вкрапленников – оливина и пироксена. Позднее опубликованы аналогичные работы по андезитам и базальтам [Higuchi & Nagasawa, 1969; Nagasawa & Schnetzler, 1971; Dudas et al., 1971; Dale & Henderson, 1972; Nagasawa, 1973; Ewart et al., 1973; Ewart, 1976; щелочным базальтам Maury et al., 1975; Treuil et al., 1979]. В, 1968 году вышла работа [Onuma et al., 1968] и,

позднее, работа [Jensen, 1973], в которой впервые применялись диаграммы Кр - ионный радиус, которые позднее получили название диаграмм Онумы. В работе [Nagasawa, 1970] были оценены Кр редкоземельных элементов апатита и циркона из кислых пород. На примере Rb, K в работе Noble & Hedge, 1970 показано существование значительных вариаций Кр санидина в кислых расплавах даже в пределах одного типа вулканитов. [Hart & Brooks, 1974] проанализировали данные по Кр клинопироксенов для K, Rb, Cs, Sr, Ba и показали, что их величины варьируют в 6-100 раз. По мнению этих авторов, это объяснятся разницей между эффективным и равновесным Кр.

Помимо природных равновесий Кр начали изучать экспериментально. Методом авторадиографии было исследовано распределение Th U и оценены их Кр для диопсида [Dostal & Capedri, 1975; Nagasawa & Wakita, 1968; Shimizu & Seitz, 1972; Seitz, 1973; Seitz & Shimizu, 1972]. Эти работы показали возможность фракционирования Th относительно U (уменьшение Th/U отношения), зависимость Кр от содержания SiO_2 в расплаве и от температуры.

Достаточно много данных было получено для равновесий с оливином [Leeman & Scheidegger, 1977; Wood, 1976; Irvine & Kushiro, 1976; Leeman, 1974; Mysen, 1975; Mysen, 1976; Watson, 1977; Hart & Davis, 1978; Takahashi, 1978; Leeman & Lindstrom, 1978]. Именно на примере равновесия оливин-расплав изучалось выполнение закона Генри для Кр ряда элементов [Mysen, 1978a; Mysen, 1979].

В этот же период появляются экспериментальные работы по изучению Кр [Cullerset et al, 1973; Shimizu, 1974], Кр для Rb, Cs, Sr, Ba в системе Di-Ab-An-H_2O изученной [Shimizu, 1974] при 15-30 Кбар и 1100-1299^{0}C. Аналогичные опыты выполнены в работах [Masuda et al., 1977; Lindstrom & Weill, 1978]. Распределение Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu между диопсидом и водным расплавом исследовано [Seward, 1971] при 1 Кбар. [Masuda & Kushiro, 1970] исследовали Кр TR, Ba в системе Di-En-SiO_2-H_2O при, 20 кбар, а [Grutzeck et al., 1973; Grutzeck et al., 1974] изучил Кр диопсида для Sr, TR.

Экспериментально оценены [Tanaka & Nishizawa, 1975; Long, 1978] Кр щелочных полевых шпатов для Rb, Sr, Ba, TR. В результате работ [Sun et al., 1974; Drake & Weill, 1975] на основе Кр Eu и Sr для плагиоклаза был разработан европиевый геобарометр для оценки летучести кислорода в расплаве. В работе [Hakli & Wright, 1967] предложен никелевый оливин-авгитовый геотермометр. В статье [Delaney et al., 1979] предложен оливиновый марганцевый геотермометр.

Было впервые установлено резкое преобладание Кр тяжелых лантаноидов над легкими для равновесия с гранатом [Shimizu & Kushiro, 1975; Irving & Frey, 1976; Irving & Frey, 1977].

В Советском Союзе одной из первых теоретических работ по Кр была работа [Рябчиков, 1965], где было рассмотрено термодинамическое описание Кр. Данные по распределению редких элементов в природных расплавах исследовали: [Ляхович, 1972, Жук-Почекутов и др., 1975; Коваленко & Коваленко, 1976 (монография по онгонитам)].

Первая экспериментальная работа по Кр была выполнена [Бармина и др., 1974] (при условиях частичного плавления перидотита изучено распределение Mn, Cr в равновесии оливин–расплав).

Итог большого количества экспериментальных работ 70-х годов был подведен в обзоре [Irving, 1978]. В результате первого этапа (1968-1978) работ по исследованию Кр предложены основные методы исследования равновесий в природных образцах, выявлены характерные спектры TR для основных мантийных минералов – оливина , клинопироксена, граната, ортопироксена. Намечены перспективные направления исследований – геотермометры на основе распределения микроэлементов, численные расчеты фракционирования редких элементов на основе величин Кр.

Второй период активного изучения Кр пришелся на период между концом 70-х и началом 90х годов. Пик работ пришелся на освоение новых аналитических методик локального определения низких содержаний редких элементов. Активно проводились экспериментальные оценки величин Кр и выявлялись зависимость Кр от температуры, давления, концентрации микрокомпонента в расплаве.

По природным и экспериментальным данным определены Кр ряда акцессорных минералов: апатита –[Watson & Green, 1981; Watson, 1980a; Fujimaki, 1986; Baker & Wyllie, 1992; циркона - Watson, 1980; Henderson, 1979; Murali et al., 1983]; титановых оксидов (рутил, армолколит, ильменит) – [McKay et al., 1986; McCallum & Charette, 1978; Blank et al., 1984; Wendlandt, 1990; Nakamura et al., 1986]; магнетита – [Leeman et al., 1978a; Leeman et al., 1978; Schock, 1979]; сфена [Hellman & Green, 1979; Green & Pearson, 1987]; перовскита - [Векслер и др., 1989; Nagasawa et al., 1980; Kennedy et al., 1994]; слюды - [Guo & Green, 1990], хромита [Capobianco & Drake, 1990].

Позднее исследовались Кр монацита – [Montel, 1993], магнетита и гематита – [Capobianco et al., 1994; Nielsen et al., 1994; Hack et al., 1994].

В середине 90-х годов резко расширен круг элементов, распределение которых исследовано в пироксен-расплавных равновесиях – [Hart & Dunn, 1993] (24 редких элемента включая TR, Zr, Hf, Be, Li, Ga, Nb, B, Cu), [Forsythe et al., 1994] (Zr, Nb, Ta). Проведены дополнительные экспериментальные исследования по величинам Кр литофильных элементов пироксена [McKay, 1978; Dunn & McCallum, 1982; Ulmer, 1989;

Watson & Ryerson, 1986; Flenocet al, 1987; Dunn, 1987; Watson et al., 1987; Latourrette & Burnett, 1992; Gallahan & Nielsen, 1992; Ewart & Griffin, 1994].

Получены первые экспериментальные данные для Кр редкоземельных элементов между амфиболом и расплавом [Nicholls & Harris, 1980; Green & Pearson, 1985]. Позднее список элементов был значительно расширен в работах [Dalpe & Baker, 1994; Adam et al., 1993; (использовался протонный микроанализ), Adam & Green, 1994; Sisson, 1994; Latourrette et al., 1995; Klein et al., 1997; Brenan et al., 1995].

К началу 90-х годов было получено большое количество данных по величинам Кр в природных вулканитах. Получены данные по кислым природным расплавам [Kovalenko et al., 1986; Антипин и др., 1979; Коваленко & Антипин, 1980; Коваленко и др., 1978; Коваленко и др., 1981; Kovalenko et al., 1988a; (онгониты), Кравчук и др., 1980; (андезиты вулкана Толбачика), Fujimaki et al., 1984; (оценка по ксенокристам в щелочных базальтах, толеитах, андезитах), Michael, 1988; Stix & Gorton, 1990; Mahood & Hildreth, 1983; Leeman & Phelps, 1981; Reid, 1983; (риолиты), Bacon et al., 1988; (дациты), Mazzone & Grant, 1988; Nash & Crecraft, 1985; Gill, 1978; (андезиты), Dostal et al., 1983; (базальты)]. Оценены Кр в гранитных расплавах – [Самаркин & Самаркина, 1981; Бушляков, 1981; Крылов & Лобач-Жученко, 1981].

В том числе был опубликован ряд статей по оценке Кр большого числа элементов для главных минералов в природных щелочных расплавах заключительных этапов фракционирования: [Larsen, 1979; Bellieni et al., 1984; (калиевые серии Романской провинции, Италия), Drexler et al., 1983; Mahood & Stimac, 1990; (пантеллериты и трахиты), Lemarchand et al., 1987; Когарко и др., 1980; (щелочные базальты и фонолиты), Кравченко & Беляков, 1981; (щелочные луявритовые расплавы в модели Хибинского массива), Larsen, 1979; Асавин и др., 1984; (луявриты), Giannetti & Luhr, 1990 (трахиты), Worrier et al., 1983; (фонолиты Германии), Francalanci et al., 1987; Villemant et al., 1981; Villemant, 1988 (латиты-трахиты)].

В разные периоды времени эти данные обобщались как по группам элементов, так и по типу равновесных расплавов. Обобщены данные для литофильных элементов в природных расплавах различного типа (основных, средних, кислых) [Pearce & Norry, 1979; Liotard et al., 1979]. В обзорной монографии [Антипин и др., 1984] (обобщено около 100 работ, в основном по вариациям Кр редких щелочных элементов Rb, Cs, Li, Sr, Ba, и рудных редких элементов Be, Sn,W, Pb, Zn, Ga, а также летучих элементов F, B в кислых породах), [Асавин, 1994] (обобщены данные примерно 100 работ включая 40 экспериментальных исследований по Кр геохимически парных редких литофильных элементов Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U). В работе [Irving & Frey, 1984] рассмотрены равновесия

для широкого круга минералов на основе анализа природных мегакристов и вмещающего базальтового базиса.

В это время появились новые аналитические методики, позволяющие с высокой локальностью определять низкие содержание редких элементов – [Ray et al., 1983; Kovalenko et al., 1988; Коваленко и др., 1989; Johnson & Kinzler, 1989] (это одни из первых работ с применением методики ионного зонда).

Методика ионного зонда, использование которого для оценки распределения редких элементов при изучении фазового состава, рассмотрена в работах [Muir et al., 1987; Bottazzi et al., 1992; Weinbruch et al., 1993; Hawthorne et al., 1995; Jeffries et al., 1995; Sisson, 1991]. Более поздняя работа – [Nikogosian & Sobolev, 1997], также выполненная с помощью ионного зонда, позволила оценить Кр оливина для широкого круга элементов. Также Кр оливина оценены для 37 редких элементов включая Li, B с использованием LA-ICP-MS методики [Jeffries et al., 1995]. Была выполнена первая работа [Green et al., 1989] с использованием протонного микроанализа для оценки экспериментально полученных Кр граната и пироксена. Позднее этому же методу посвящены работы [Paktunc & Cabri, 1995; Ewart & Griffin, 1994; Horn et al., 1994] по исследованию распределения редких элементов в шпинелях. Были разработаны специализированные микрозондовые методы для оценки низких концентраций TR, Zr, Hf [McKay, 1986; Сенин и др., 1989; Kuehner et al., 1989]. Методами авторадиографии исследовались Кр в базальтах [Миронов и др., 1981] (одни из первых оценок по Au, Sn), [Flenocet al, 1987; Latourrette & Burnett, 1992] изучены Кр пироксена для урана и тория.

Итоги применения новых аналитических методов микроанализа и новые возможности для оценки Кр, полученные за 16 лет научно-исследовательских работ, подведены в специальном выпуске, 1994г. журнала Chemical Geology [Green, 1994].

За второй этап исследования Кр до конца 90х годов, был выполнен большой круг исследований по главным минералам, участвующим в процессах частичного плавления мантии.

Изучались экспериментально при давлениях до, 20 кбар Sc, Yb для оливина и пироксена [Colson et al., 1988].

В работах [Harrison & Wood, 1980; Harrison, 1981; Irving & Frey, 1978; Mysen, 1978b; Jenner et al., 1993; Jenner et al., 1994; Johnson, 1998] обобщены данные по высокобарным равновесиям с гранатом. Были получены первые данные по высокобарическому гранату - мэйджориту [Ohtani et al., 1989; Kato et al., 1987; Yurimoto & Ohtani, 1992], силикатному перовскиту [Kato et al., 1988]. В начале и середине 90-х годов количество работ на тему изучения Кр для фаз сверхвысоких давлений растет. Можно

отметить работы с Кр мэйджорита [Moriyama et al., 1992; Yurimoto & Ohtani, 1992; (до 16Гпа), Tronnes et al., 1992; (до 27Гпа), Gasparik & Drake, 1995; Gebmann & Rubie, 1998; (до 9Гпа)]. Получены данные для Кр магнезиовюстита [Gessmann et al., 1999] при давлениях 9-18 ГПа.

Эффект давления на величину Кр клинопироксена был рассмотрен в экспериментальных работах [Shimizu, 1980; Harrison, 1981; Green & Pearson, 1985a; Green & Pearson, 1983; Jones, 1984; Colson & Gust, 1989; Skulski et al., 1994].

Активно изучалось влияние состава расплава на Кр клинопироксена [Mysen & Virgo, 1980; Nicholls & Harris, 1980; Zack & Brumm, 1998]. Влияние щелочности расплава на Кр редкоземельных элементов пироксен-расплав через возрастание доли чермакитового минала было показано в статье [Gaetani & Grove, 1995; Blandy et al., 1996; Wood & Blundy, 1997]. В работах [Hauri et al., 1994; Johnson, 1994] наряду с Кр пироксена для Th, U, TR рассмотрены Кр граната.

Одновременно с клинопироксеном в ряде работ были экспериментально исследованы Кр ортопироксена [Nielsen et al., 1992a; Kennedy et al., 1993; Schwandt & McKay, 1998]. Изучалось влияние окислительных условий в расплаве на Кр ортопироксена для ванадия –[Canil, 1999] и хрома [Hanson & Jones, 1998]. Интересная работа была выполнена в конце 90-х годов по распределению Li, B, Be для Кр ортопироксена, оливина и других минералов в широком интервале составов расплавов [Brenan et al., 1998].

Данные для Кр полевого шпата изучены в работах [Guo & Green, 1989; Icenhower & London, 1996]. Кр плагиоклаза исследовал экспериментально [Bindeman et al., 1998].

Первый обзор по влиянию давления на Кр опубликован в статье [Green & Pearson, 1983]. Однако в конце 90-х годов было проведено еще большее количество экспериментов по оценке влиянии давления (до 14Гпа) на Кр оливин-расплав – [Taura et al., 1998; и Suzuki & Akaogi, 1995; Colson et al., 1988], а также на равновесие амфибол-расплав [Fujinawa & Green, 1997]. Изучались Кр Zn, Mn оливина в зависимости от состава расплава [Kohn & Schofield, 1994]. Интересная работа по влиянию фугитивности кислорода на Кр оливина для ванадия и других элементов переменной валентности выполнена [Gaetani & Grove, 1997]. В работе [Nabelek, 1980] исследовано влияние содержания Ni на величину Кр оливина. Эффект улавливания микропримеси TR оливином рассмотрен в работе [Урусов и др., 1989; Дудникова & Урусов, 1992; Дудникова &. Урусов, 1992a; Урусов & Дудникова, 1993]. Обобщены данные по Кр Ca для оливина [Libourel, 1999]. Обобщение данных по распределению редких элементов в оливин - расплавных равновесиях выполнено в работе [Beattie, 1994].

Третий этап исследований по тематике распределения редких элементов начался после, 1995 года, когда появляются персональные компьютеры. Одновременно с активным внедрением компьютерных вычислений в геологических исследованиях начинаются разработки обобщенных моделей равновесий кристалл-расплав в магматических системах. Первые подобные работы были основаны на термодинамических представлениях о структуре расплава и результатах экспериментального изучения фазовых диаграмм близких к природным составов [Ghiorso, 1985]. Наиболее известным программным комплексом являлся MELTS разработанный как в Unix, так и позднее в Windows версиях [Hirschmann et al., 1998; Hirschmann et al., 1999], основной алгоритм программы - LSEQIEQ разработан Ghiorso, 1983. В России таким программным комплексом явился INFOREX [Meshalkin et al., 1996; Ariskin et al., 1993; Ariskin et al., 1996a], работающий в офф-лайновом режиме. Имеются и менее известные системы - MINMELT [Zeki, 1996], PTMAFIC [Soto, 1993].

В офф-лайновом режиме были доступны также системы, обобщающие информацию по более локальным равновесиям: обобщающая модель (для макрокомпонентов) по равновесиям кальциевый пироксен-расплав [Nielsen et al., 1988], шпинель-расплав [Ghiorso & Carmichael, 1981; Ghiorso & Sack, 1991; Ariskin & Barmina, 1999], гранат - расплавное равновесие [Putirka, 1998; Van Westrenen et al., 1999]. Разработана программа BIRG [Nielsen, 1992] для оценки Кр редких элементов в основных и средних расплавах. В обзоре Jones, 1995 сделана попытка представить вариации Кр различных элементов через линейные уравнения, как функцию температуры, и через линейные зависимости Кр микроэлемента от Кр макрокомпонента (например, для клинопироксена Кр Zr,Hf, Nb,Ta от Кр Ti). Однако, в целом, до начала, 2000 г., количество подобных работ и их использование было достаточно ограничено.

Современные методики эксперимента позволили в 90х годах получить первые данные по Кр из редких щелочных расплавов карбонатитового состава: [Brenan & Watson, 1991; Sweeney et al., 1992; Green et al., 1992; Green et al., 1993; Walker et al., 1992; Sweeney et al., 1995; Klemme et al., 1995], и расплавов лампроитового состава – [Foley et al., 1996; Schmidt et al., 1999].

Количество классических работ по оценке Кр в природных порфировых вулканитах к концу 90-х годов резко сократилось. К таким работам можно отнести [D'Orazio et al., 1998] (по гаваит-трахитовым лавам Италии) для широкого круга редких элементов (24 элементы] были изучены равновесия пироксен-, плагиоклаз-, керсутит-, магнетит-расплав. Ряд интересных оценок Кр в мантийных условиях выполнен по данным

исследования мантийных ксенолитов, содержащих включения стекла [Beattie, 1993a; Witt-Eickschen & Harte, 1994; Chazot et al., 1996; Zack et al., 1997; Vannucci et al., 1998].

Четвертый этап. Таким образом, к концу 90-х годов были получены данные по главным равновесиям минерал-расплав для широкого круга редких элементов, изучены Кр наиболее распространенных акцессорных минералов. После, 1999 г. количество исследований по тематике Кр несколько снизилось. Большая часть новых работ касалась малоизученных элементов, или редких типов расплавов, или экспериментального изучения равновесий при высоких и сверхвысоких давлениях. Продолжались исследования, начатые в 90-х годах, по обобщению собранной информации, разработке компьютерных информационных систем по магматическим равновесиям. Изучались фазовые ассоциации, моделирующие обстановку плавления в зоне субдукции.

В, 2000-х годах достаточно много работ было посвящено Кр акцессорных минералов.

Изучены равновесия с рутилом: [Horng & Hess, 2000; Foley et al., 2000; Tiepolo et al., 2000; Zack et al., 2001; Zack et al., 2004c; Schmidt et al., 2004; Klemme et al., 2005; Klemme et al., 2008; Xiong et al., 2005]. Интересно отметить, что на основе распределения Zr в равновесии рутил-расплав был предложен геотермометр [Zack et al., 2004] позднее рассмотренный в работе [Watson et al., 2006].

Равновесия с титанитом рассмотрены в статьях – [Prowatke & Klemme, 2000; Prowatke & Klemme, 2005; Tiepolo et al., 2002]. В работе [Prowatke & Klemme, 2006] изучена зависимость Кр редкоземельных элементов для титанита от их концентрации в расплаве

Равновесия с другими редкими титановыми фазами: ильменитом, армолколитом рассмотрены в работах [Klemme et al., 2006; Lundstrom et al., 2006; Thacker et al., 2008; Klemme et al., 2008; Klimm et al., 2008].

Новые данные получены по Кр циркона и апатита в природном дацитовом расплаве – [Sano et al., 2002], и циркона из гранитов [Thomas et al., 2002]. Кроме того, распределение TR между цирконом и расплавом исследовалось в работах [Hanchar & Van Westrenen, 2007; Watson et al., 2006]. Другая важная акцессорная фаза циркония в щелочных породах – бадделеит, рассмотрена в статьях [Klemme & Meyer, 2003].

Много работ посвящено равновесиям с апатитом. Результаты экспериментальных исследований изложены в работах: [Klemme, 2003, Klemme & Dalpe, 2003] для карбонатитовых расплавов (изучалось распределения Cl, F, H_2O и около, 20 редких элементов в апатитах разного состава). Кроме того в статье [Pan et al., 2003] показана существенная зависимость величины Кр редкоземельных элементов между апатитом и

богатым фтором расплавом от содержания TR в расплаве. В природных карбонатитах оценены Кр апатита и доломита [Dawson & Hinton, 2003]. Исследовано влияние серы на кристаллизацию апатита и получены Кр серы между апатитом и расплавом [Parat & Holtz, 2004], а позднее рассмотрено еще в одной статье [Parat & Holtz, 2005]. Распределение фтора и хлора рассмотрено [Mathez & Webster, 2005]. Обзор информации по Кр апатита выполнен в статье [Prowatke & Klemme, 2006a].

Получены первые данные по Кр цоизита, фазы, которая может играть важную роль при плавлении субдуцированных участков коры, для широкого круга редких элементов [Frei et al., 2003]. Позднее равновесия с этой фазой исследованы в работе [Feineman et al., 2007]. Также изучалось равновесие с кордиеритом [Evensen & London, 2003].

Получены новые экспериментальные данные по Кр магнетита (Zr, Nb, Ta, Hf) [Nielsen & Beard, 2000; Toplis & Corgne, 2002].

Кроме того было исследовано хромитовое равновесие в отношении элементов платиновой группы [Satta, 2000; Righter et al., 2002; Righter et al., 2004], редкоземельных элементов – [Yigang, 2000], элементов группы железа, ванадия [Righter et al., 2006]. Длительно дискутируемая проблема кристаллизации хромитов в ультраосновных расплавах обобщена в виде численной модели в работе [Poustovetov, 2000; Poustovetov, 2001; Poustovetov, 2001a].

В работе [Green & Adam, 2003; Adam & Green, 2006] получены первые данные по Кр флогопита в условиях генерации мантийных расплавов для 38 редких элементов.

После, 2000г. начался новый виток по экспериментальному изучению Кр ведущих минералов магматических равновесий.

В работах [Hilyard et al., 2000; Baker & Dalpe, 2000; Dalpe & Baker, 2000; Tiepolo et al., 2001; Tiepolo et al., 2003; Tiepolo et al., 2007] изучены Кр TR, Nb, Zr, Nb, Ta, Hf и других элементов для амфибола.

Много данных получено по Кр граната для TR, Nb, Zr, Nb, Ta, Hf, Th, U, Cs, Li, Be, Sr и др. [Klein et al., 2000; Klemme et al., 2002; Barth et al., 2002; Pertermann et al., 2004]. На основе своих экспериментальных исследований [Van Westrenen et al., 1999] и литературных данных в работах этого автора [Van Westrenen et al., 2000; Van Westrenen et al., 2001a; Van Westrenen & Draper, 2007; Draper & Van Westrenen, 2007] была разработана модель Кр редких элементов гранат-расплав, позволяющая учитывать давление и температуру равновесия и состав граната.

Получены новые экспериментальные данные по Кр плагиоклаза для TR, Sr, U, Y – [Bindeman & Davis, 2000; Ren et al., 2003; Miller et al., 2006; Miller, 2007; AignerTorres et al., 2007]. В работах [Wilke & Behrens, 1999; Shearer et al., 2006a] еще раз был рассмотрен

европиевый геобарометр на основе Кр плагиоклаза. По Кр полевого шпата опубликованы данные [Evensen & London, 2002] (Be), [Morgan & London, 2003] (Ba, Cs), [Ren, 2004] (TR, Sr, Ba, Rb, Y). Эффект улавливания для полевых шпатов на пример Cs, Rb рассмотрен в работе [Tauson et al., 2001]. Обобщение по равновесиям полевой шпат-расплав, проведенное в работе [White et al., 2003], позволило построить линейные зависимости Кр широкого круга редких элементов от состава расплава и содержания ортоклазового минала. По Кр плагиоклаза обобщающая работа опубликована – [Bedard, 2006].

Эксперименты при высоких давлениях по исследованию Кр клинопироксена проводились в работах [Green et al., 2000; Green & Adam, 2003] (до 7.6 Гпа), [Pertermann & Hirshmann, 2002] (до 3 Гпа), [McDade et al., 2003a] (до 1.5 Гпа), [Gaetani et al., 2003; Gaetani, 2004] (до 1.6 Гпа), [Johnston & Schwab, 2004; Tuff & Gibson, 2007; Elkins et al., 2008; Francis & Minarik, 2008]. Получены новые данные по Кр ортопироксена, клинопироксена и шпинели в условиях выплавления высокомагнезиальных расплавов (до 1.3 Гпа) из мантии [McDade et al., 2003].

Роль состава расплава на состав пироксена и величину Кр рассмотрена в работах [Huang et al., 2006; Lofgren et al., 2006]. В работе [Heber et al., 2007] получены первые данные по Кр благородных газов (He, Ne, Ar, He) для пироксена и оливина. Детально исследовано распределения Li и B в условиях частичного плавления мантийного вещества [Ottolini et al., 2009].

Целый ряд недавних работ был посвящен изучению влияния активности кислорода в расплаве на Кр пироксена для элементов переменной валентности, особенно ванадия [Toplis & Corgne, 2002; McCanta et al., 2004a; Shearer et al., 2006; Karner et al., 2006; Karner et al., 2007; Karner et al., 2007a; Karner et al., 2008; Mallmann & O'Neill, 2007; Mallmann & O'Neill, 2009].

Равновесия с оливином рассматривались в работе [Zanetti et al., 2004] оценено соответствие Кр 24 редких элементов модели Вуда-Бланди. В работах [Kinzler et al., 1990; Mysen & Dubinsky, 2004; Mysen & Shang, 2005; Mysen, 2007a; Mysen, 2008; Evans et al., 2008; Wang & Gaetani, 2008] исследованы зависимости Кр Ca, Mn, редких элементов группы железа от состава расплава. Впервые оценены Кр элементов платиновой группы для оливина в работах [Brenan et al., 2003; Brenan et al., 2005]. Эффект супер низких содержаний TR на величину Кр оливина рассмотрен в работе [Urusov et al., 2006]. Еще раз обобщен материал по влиянию концентрации редкого элемента на величину Кр оливина в расплаве [Grant & Wood, 2007]. Обзор величин Кр редких элементов для оливина выполнен в работе [Bedard, 2005], а модель равновесия по макрокомпонентам разработана в работе [Toplis, 2005].

Новые данные по Кр ортопироксена были экспериментально получены в работах, [Hellebrand et al., 2005; Witt-Eickschen & O'Neill, 2005]. Из последних работ по Кр ортопироксена можно отметить работы – [Bedard, 2007; Frei et al., 2009; Van KanParker et al., 2009].

Актуальной темой после, 2000г. было продолжение изучения фазового состава и распределения микроэлементов в условиях верхней и нижней мантии. Были рассмотрены величины Кр силикатных фаз с перовскитовой структурой при сверхвысоких давлениях [Taura et al., 2001; Corgne & Wood, 2002; Hirose et al., 2004; (до 26 ГП), Liebske et al., 2005; Corgne & Wood, 2005; Corgne et al., 2005; Auzende et al., 2008]. Изучались равновесия с гранатом мэйджоритовой структуры [Draper et al., 2003] (до 9 Гпа), [Corgne & Wood, 2004] (до 25 Гпа). Накопленные данные по Кр при сверхвысоких давлениях обобщены в обзоре [Righter & Drake, 2004].

Интересные попытки расчета Кр оливина (Ca, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba] были предприняты в работе [Purton et al., 2000] с помощью методов компьютерного моделирования. Эта работа крайне важна для оценок Кр в экстремальных параметрах по температуре и давлению, которые не могут быть воспроизведены в экспериментах.

Продолжалось исследование Кр в высоко щелочных системах и карбонатитовых расплавах.

Кр клинопироксена из этих систем изучены в работах [Blundy & Dalton, 2000; Hill et al., 2000; Law et al., 2000; Wood & Trigila, 2001; Adam & Green, 2001; Dalou et al., 2009]. Равновесия с кимберлитовым расплавом изучалось в работах [Keshav et al., 2005; Girnis et al., 2006].

В природных равновесиях Кр почти не исследовались. Из единичных работ можно отметить работу [Brunet & Chazot, 2001] (Кр фосфора для оливина и клинопироксена из мантийных ксенолитов). В статье [Thompson & Malpas, 2000] приведены результаты исследований Кр в щелочных базальтах. По составу расплавных включений в минералах вкрапленниках из дацитов оценены Кр плагиоклаза, пироксена [Severs et al., 2009]. По ксенолитам, содержащим стекло, выполнена работа [Downes et al., 2004], в ней оценены Кр горблендита, клинопироксена, флогопита и апатита. В работе [Foley & Jenner, 2004] приведены Кр оливина, клинопироксена и получены первые данные по лейциту для 32 редких элементов из порфирового лампроита. Кр пироксена, оливина, мелилита, нефелина из щелочных дайковых пород определены в работах [Arzamastsev et al., 2005; Arzamastsev et al., 2009]. Еще раз были оценены Кр пироксена оливина и плагиоклаза в толеитах в статье - Norman et al., 2005. Интересная работа – [Zajacz & Halter, 2006] выполнена по Кр в андезитах на основе исследования расплавных включений.

Важнейшей для систематизации данных по коэффициентам распределения стала разработанная в начале, 2000г под руководством Nielsen R.L. онлайновая Интернет база данных. Она создавалась в рамках конструирования портала Geochemical Earth Reference Model (GERM) [Staudigel et al., 2003]. Вначале она содержала только результаты экспериментальных работ по Кр минерал-расплав, а примерно с, 2007г. в нее вводятся данные и по природным равновесиям. В настоящее время она содержит результаты примерно, 200 работ посвященных Кр. Менее известна база данных DC_BASE [Torres-Alvarado et al., 2003] содержащая данные о значениях Кр для условий частичного плавления мантии.

Развивались и старые системы по макрокомпонентным равновесиям – MELTS (PMELTS), INFOREX. Дальнейшая разработка системы, выраженная в увеличении информационного наполнения баз данных и улучшения пользовательского интерфейса, частично отражена в работах [Smith & Asimow, 2004]. Активное использование компьютерных информационных систем, разработанных в 90х годах, на данном этапе позволило провести их сравнительное сопоставление [Thompson et al., 2003; Slate et al., 2003]. Разработана новая численная модель PETROLOG III. [Плечов & Данюшевский, 2006].

Разрабатывались и более локальные расчетные модели. Например, для равновесия клинопироксен - расплав такая модель была предложена [Putirka et al., 2003], он же предложил модель для равновесия плагиоклаз-расплав [Putirka, 2005].

Очень краткий обзор работ, выполненных за 35 лет исследования распределения редких элементов в равновесиях минерал-расплав, показывает, насколько сложна данная тематика. Несмотря на большие успехи в разработке теоретических проблем изоморфизма редких элементов, теоретический расчет Кр, и особенно представления о его вариациях при эволюции магматической системы, остается задачей будущих исследователей. Особенно большие сложности возникают, когда мы пытаемся рассмотреть природные равновесия. Одновременное изменение большого количества факторов, которые определяют величину Кр – температура, давление, концентрация редкого элемента, влияние изменения состава расплава на состав кристаллизующейся фазы, крайне усложняет задачу учета влияния каждого из них в отдельности на величину Кр и поиск совокупного их влияния на вариации Кр на разных этапах эволюции магматической системы.

Наряду с огромным количеством работ по экспериментальным оценкам Кр количество работ по природным равновесиям не так заметно. Эти работы показывают, что даже в отдельных близких по составу группах пород вариации Кр весьма велики. Много

работ по кислым и средним составам нормальной щелочности, существует длинный список работ по высокощелочным вулканитам, но работ по ультраосновным расплавам крайне мало. Особенно мало данных по фоидитовым расплавам – высокомагнезиальным и высокощелочным. Исследователи обычно ограничиваются единичными определениями Кр в одном образце, тогда как вариации Кр могут быть выявлены только при анализе серии образцов, что обычно и происходит при значительном объеме аналитических данных.

К настоящему времени для ведущих магматических минералов – оливина, пироксенов, полевых шпатов, амфиболов, гранатов установлены зависимости Кр большинства редких элементов от основных факторов магматического равновесия (температуры, давления). Большое количество работ выполнено по оценке Кр акцессорных минералов – хромистых шпинелей, магнетита, циркона, сфена и ряда других. В тоже время данных для ряда редких щелочных минералов (например, слюд, фельдшпатоидов – нефелина, мелилита) мало и они противоречивы. Разработанные численные модели кристаллизации расплавов в основном ограничены расплавами нормальной щелочности и не включают в рассмотрение кристаллизацию водосодержащих и высокощелочных фаз – слюды, лейцита, нефелина, мелилита и т.п.

Все это свидетельствует об актуальности получения новых данных по величинам Кр в магматических расплавах, особенно в расплавах высокой щелочности, а также исследования вариаций Кр в порфировых вулканитах – природных моделей кристалл - расплавных равновесий.

Необходимо выявить закономерности изменения Кр в расплавах разного типа. Выяснить, какие факторы важны для этих изменений, а какие играют второстепенную роль. Мы сейчас хорошо представляем себе, насколько меняются величины Кр от одного этапа фракционирования к другому, но можно ли рассматривать Кр как постоянные величины в пределах одного этапа развития магматической системы.

Прямым следствием колебаний величин Кр в природных магматических процессах будут значительные вариации содержаний редких элементов в породах близкого состава. Особенно интересно провести анализ вариаций близких по геохимическим свойствам редких элементов - так называемых парных элементов: Zr-Hf, Nb-Ta, Th-U, La-Yb. До последнего времени отношения этих элементов рассматривали как постоянные величины, не меняющиеся во время эволюции единой магматической системы.

1.3. Разработка компьютерной системы хранения данных и анализа информации по распределению редких элементов в щелочных сериях океанических островов

Выполненный обзор Кр в петрологически важных природных и искусственных системах заставляет предполагать, что в процессах эволюции магматических систем весьма вероятны существенные колебания величины Кр большинства редких элементов для ведущих породообразующих минералов. В качестве основного объекта исследования в работе выбраны проявления внутриплитного магматизма океанических островов Атлантического океана. Внутриплитный магматизм в океане является на сегодня одним из наиболее изученных представителей щелочного магматизма. Он включает в себя широкий спектр расплавов различного типа, как близких к первичным мантийным выплавкам, так и к расплавам прошедших длительную историю эволюции. Благодаря этому, можно на его примере проследить вариации Кр в различных условиях и выявить закономерности поведения редких элементов связанные, с величиной Кр. Исходя из этого предположения, нами была поставлена задача анализа колебаний содержаний и отношений редких элементов, существующих в щелочно-базальтовых сериях, и выявления закономерностей их изменения.

Вслед за большинством исследователей [Miyashiro, 1978; McKenzie & O'Nions, 1998; Halliday et al., 1995; White, 2010] мы полагаем, что редкометальная специализация расплавов во многом зависит от типа исходной магмы, которая сформировалась при непосредственном выплавлении расплавов из мантийного источника. Для оценки состава таких первичных расплавов необходимо проведение систематизации данных по составам вулканитов океанических островов и подводных гор. После выделения типов первичных расплавов можно провести анализ вариаций Кр на конкретных вулканических проявлениях и в расплавах данных типов.

Для проведения такой работы нами была разработана специализированная база данных по геохимии океанического внутриплитного магматизма. Необходимость разработки собственной информационной, компьютерной системы была обусловлена значительным объемом информации, который необходимо было обрабатывать и хранить, и отсутствием на период начала работ по данной тематике аналогичных открытых информационных- программных решений. В настоящее время, несмотря на появление баз данных по петрохимии, по-прежнему отсутствуют системы, где решены вопросы сопряженности геохимической информации с картографическими материалами. В данной работе такая задача была поставлена и решена нами с использованием технологий WEB-GIS представления электронных карт.

Проведение работ по геохимии горных пород невозможно без сопоставления полученных данных с данными предыдущих исследований. Разработка обобщающих геохимических моделей геологических процессов базируется на информации по петрохимии и геохимии большого количества собранных авторами аналитических данных по составу пород и минералов. Эта часть работы геохимика всегда являлась достаточно трудоемкой и ответственной. К сожалению, большая часть информации, собранной в результате этих усилий и проведенных обобщений в дальнейшем не могла быть использована в полном объеме, как автором, так и его коллегами. Интернет технологии предоставляют геохимическому сообществу возможности независимого хранения и реанализа данных по геохимии и петрохимии, неограниченных по объему и виду. Эти данные в Интернете накапливаются почти по экспоненте, их объем во много раз превышает возможность отдельного ученого собрать такую же информацию самостоятельно.

Инструментом для сбора, обработки и получения данных из Интернета служат базы данных. Их разработка и эволюция представляет достаточно серьезную проблему, как с точки зрения программиста, так и геохимика. В настоящее время число разработанных действующих геохимических баз данных достаточно ограничено (порядка нескольких десятков), хотя их количество все время растет. Наиболее известной и активно используемой (индекс цитирования более 3000) в настоящее время является база данных GEOROCK.

В таблице 1.1 приведены примеры наиболее близких по тематике данной работы разработанных баз данных. При этом мы намеренно не приводим количество записей в базе, поскольку оно достаточно быстро меняется для проектов, которые ведутся в настоящее время. В целом в указанных базах, по нашим оценкам, содержится около 300000 записей с анализами пород. Часть этих данных можно получить в онлайновом режиме по запросу. Некоторые базы не предоставляют такой возможности. А ряд проектов закрылся (IGBADAT) и доступ к ресурсу отсутствует. Тем не менее, мы их привели в данном обзоре, поскольку эти базы являлись первыми разработками и дали основу дальнейшим работам в этом направлении.

Кроме того, огромным шагом вперед, стала разработка обобщенного универсального языка разработки и управления базами данных – SQL. Можно, таким образом, не вдаваясь в подробности, определить базу данных как – информационную систему, отвечающую 12 правилам Кодда и созданную на основе некой СУБД. Это достаточно формальное определение, понятное в основном только разработчикам, а поэтому для пользователей практически ничего не говорящее.

Таблица 1.1. Открытые в Интернете для использования базы данных по петрохимии и геохимии.

Название	Он-лайн доступ в Интернете	Владелец-Разработчик	Примечание-содержание
PETDB	_ http://ocean-ridge.ldeo.columbia.edu/	Lamont-Doherty Earth Observatory, Columbia University, City of New York	Составы океанических толеитов. Возможностью поиска по карте.
GEOROCK	_ http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/	Max-Planck-Institut fur Che-mie in Mainz, Germany	Широкий спектр тектонических обстановок (океанический магматизм, континентальные базальты, Архейские кратоны и зеленокаменные пояса, рифтовые вулканиты, вулканизм островных дуг)
WDC-A	http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/geology/drill.html	Marine Geology and Geophysics (Boulder) США	Результаты рейсов DSDP,ODP,
IGBADAT			Не поддерживается
PETROS	http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/geology/petros.html		Включает программу для обработки данных и информацию по 307 петрологических провинций
PROBA	_http://www.sgm.ru	Геологический музей Вернадского Москва Ряховский В.М.	Информация широкого спектра, включая данные по составам вулканитов океанических дуг.
GSJ	_http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/welcome.html	Geological Survey of Japan	Для аналитических целей, составы стандартных пород
	_http://commonground.mines.edu	Colorado School of Mines	
NAVDAT	_http://navdat.geo.ku.edu	Ряд университетов США (Колорадо, Вашингтон, Канзас и др.)	WN американские вулканические и интрузивные породы
SEDBA	_http://www.ige.csic.es _http://www.ige.csic.ec/sdbp/sedba.htm Не поддерживается	Inst. De Geologia Economica Madrid	Осадочные породы
PETLAB	_http://data.gns.cri.nz/pet	Nick Mortimer Inst. of Geological & Nucler Sci. Limited ("GNS")	Породы Новой Зеландии и Антарктиды
COMAGMAT	Не поддерживается	Инст. Геохимии им. Вернадского Москва Арискин А.А.	Экспериментальное плавление пород, составы расплавов и минералов
GEOCHEMICAL DATABASE	http://www.geologynet.com/indexa.htm	Mineral Servey Australia	Ограниченные данные по составу минералов и пород
GEOKEM	http://www.geokem.com/	B.M. Gunn	Нет данных, хотя есть готовые графики для разных стандартных типов пород

Реальное воплощение выполнения теории разработки баз данных обуславливает ряд преимуществ, которые достаточно быстро проявляются в процессе эксплуатации и могут в свою очередь служить критерием отличия базы данных от набора данных. К этим преимуществам относятся три главных пункта:

1. отсутствие избыточной информации в хранимом наборе данных,

2. организация системы поиска и отбора информации по заданным критериям с помощью специального языка программирования,

3. возможности импорта и экспорта данных в другие системы и внешние наборы данных, возможности программного преобразования и изменения логической структуры данных.

Кратко резюмируя выше изложенное, к базе данных можно отнести разработку, созданную с применением СУБД, с достаточно хорошо логически проработанной структурой хранения информации и интерфейсом пользователя, позволяющим реализовать необходимый минимум оперирования данными (поиск, ввод и вывод данных, вычисления).

Разработка баз данных по составу магматических пород практически началась около 30 лет назад с создания формата данных IGBA [Le Bas et al., 1983; Chayes, 1990]. Идея этого формата заключалась в попытке найти логическую структуру, полностью, описывающей горную породу. В современном понимании это означает разработку формата метаданных по геохимии и петрохимии. В описании формата присутствовало около 200 полей. На этой основе Феликсом Чейзом был создан достаточно простой организационно-технический механизм ведения распределенных баз данных исследователями по всему миру, пополнения и хранения данных. Это, наверное, первая грандиозная попытка создания распределенной сети данных, созданная еще до широкого распространения Интернета в эпоху больших машин и перфокарт. Кроме того, крупные геологические проекты с большим финансовым потенциалом всегда приводили к организации баз данных или набора данных, пригодных к дальнейшему использованию. Широко известный и наиболее распространенный пример - база данных по DSDP.

Практическое использование и обработка данных на основе этих информационных систем в основном определялось степенью участия исследователя в данной разработке. Их дальнейшее пополнение и анализ хранящейся информации прекращался, а более поздняя обработка проходила в рамках вновь созданных информационных систем с помощью процедур конвертации данных.

Революционный импульс получили системы хранения информации с появлением Интернета. В независимости от системы хранения, опубликованная в Интернете информация получала «вечную жизнь», отрывалась от разработчика. Удобные в использовании, представительные по содержанию базы данных активно используются и сейчас, хотя их развитие уже не поддерживается разработчиками систем.

Вторым импульсом в развитии геологических баз данных в Интернете явилось изменение принципов и возможностей визуализации данных и формы интерфейса

взаимодействия с пользователем в связи с появления электронных географических систем (ГИС). ГИС системы и разработанный позднее стандарт метаданных OGC (Open GIS Consortium) на пространственную информацию ISO 19115 позволили внести унификацию доступа к распределенным базам данных, прежде всего программными способами. В последние годы была начата и практически завершается разработка тематического стандарта метаданных на геохимическую информацию, позволяющего работать с распределенными данными по геохимии.

Таблица 1.2. Краткое описание формата данных IGBA

Группа полей	Содержание	Примечание
Групповые поля для серии образцов Ссылки и Положение	Идентификационные поля	собственные
	Координаты - широта, долгота, владелец записи библиографические ссылки.	До 10 ссылок индексы для ссылок выделены для владельца по договоренности с IGBA группой
Та же общая информация, но для каждого образца по отдельности	Название и описание геологического подразделения. Координаты. Название породы по автору. Ссылки. Геологическое подразделение	
Концентрации или отношения изотопов, элементов и окислов (Блок B и C)	Описание главных оксидов (Блок B) и системный номер породы RNNUM	Умножается на 100 и в строгой последовательности в позициях
	Список редких элементов (Блок C)	Символ элемента, знак присвоения (<>=), концентрация. Возможно, указание на библиографию отдельно
Перечень возрастов (Блок D)	Поля стратиграфического возраста и их подполя	Согласно стандарту
	Поля физического возраста и их подполя	Согласно стандарту
Перечень петрографических описаний (Блок E)	До 15 подполей	Согласно стандарту
Перечень минералогических описаний (Блок F)	Делится на столько подполей, сколько минеральных символов находится в кодированной форме блока F. Перечень минеральной ассоциации образца может содержать до 15 подполей и в каждом из них может содержаться до 15 информационных символов.	Согласно стандарту
Свободная дополнительная информация (Блок G)		До 500 позиций
Запись библиографии		Используется принятая в "Bulletin of the Geological Society of America" последовательность.

Например, идеология структуры данных объединения трех крупнейшего геохимических баз мира – GEOROCK, PETDB, NAVDAT использует близкую структуру. В работе Лечнерта 2000 [Lehnert et al., 2000] приведен список полей, который в общем

можно разбить на такие же группы данных – 1 содержание элементов оксидов и изотопов в породах, минералах, включениях (IGBA раздел 3); 2 – метаданные по образцам – возраст(IGBA раздел 4), петрографическое описание (IGBA раздел 5), тектоническое положение, географическая позиция точки отбора (IGBA раздел 2) и методика отбора. 3- метаданные по источнику данных (IGBA раздел 8). Отсутствует 6 блок по минералогическому описанию, поскольку минералы равноправны с породами и другими составляющими, и появляется дополнительный, мощный блок по описанию характеристик, использованных аналитических методов со ссылками на стандарты, воспроизводимость, ошибку метода и т.п. Наиболее принципиальное нововведение последнего года - разработка концепции SEZAR уникального номера образца. Если в IGBA не проводилась проверка на уникальность образца, а упор делался на уникальность ссылки (библиографии), то здесь предлагается дополнительная регистрация владельца данных и централизованная раздача уникальных номеров – подобно IP адресу, получаемому с сервера.

И еще одним важным вопросом является использование WWW- порталов. Сервисная служба, которая предлагается существующими порталами, в основном дает только литературные ссылки, часто к тому же и не отвечающие действительности. А для актуализации данных необходимо использовать специальные методики, разработанные например, для баз данных по составам минералов [Варламов и Чичагов, 2000]. С помощью порталов можно осуществлять общий запрос ко всем базам одновременно и получать суммарную информацию. Однако первым шагом к разработке такой системы будет принятие единого стандарта на описание метаданных по геохимии горных пород.

1.4. Разработка информационной базы данных по геохимии внутриплитного океанического вулканизма (GIM)

Мы проводим разработку базы данных по геохимии магматических пород с 1994 г. Было выполнено несколько программных реализаций [Asavin et al., 1993]. В настоящий момент она открыта на сервере государственного геологического музея им. В.И. Вернадского (http://Earth.jscc.ru/gim), как база данных GIM и получила свидетельство о государственной регистрации.

Логическая структура данных представлена на рис 1.1, а конкретная реализация структуры данных представлена на рис 1.2. При разработке структуры базы данных мы стремились достичь большей универсальности, чем это необходимо при использовании только петрохимической информации.

Для более полного описания породы мы использовали понятие равновесия минерал - расплав, что позволяет нам помимо петрохимической информации хранить данные по равновесному распределению элементов, параметрам магматического равновесия (температура, давления, режим летучих и т.п.).

В предлагаемой структуре данных более логично удается описать состав образцов, состоящих из нескольких фаз, или взаимоотношение геологических тел различного генезиса в контактовых зонах.

Для исключения дублирующих записей в базе мы использовали систему триггеров для проверки ссылки на уникальность. Для этого в нашей разработке GIM предусмотрено отдельное подключение источников, их проверка на этапе ввода данных. Проверка осуществлялась по вычисляемому текстовому полю, состоящему из полей – фамилии и имена первых авторов, год издания, нумерация страниц. Практическое использование этого критерия показало, что даже при количестве ссылок в базе более 6 тысяч значение поля оставалось уникальным.

Представленная структура отличается большей сложностью от других примеров петрохимических баз данных, однако в ее устройстве заложены потенциальные возможности описания не только геохимических характеристик вещества, но и условий равновесия. При соответствующем накоплении информации это позволяет проводить с помощью базы более детальный анализ генетических взаимоотношений магматических пород и геологических процессов.

Второй особенностью разработанной нами базы данных является тесная связь атрибутивной – табличной информации с ГИС-проектом. Каждая запись через таблицу описания места отбора образца связана с географическими координатами точки опробования, а через описания геологического тела или структуры связано с полигонными объектами на ГИС-карте. Карты могут быть как обзорного вида – Атлантический океан, Индийский океан, так и более крупномасштабные – о-в Тенериф (http://earth.jscc.ru/tenerif/). Это снимает проблемы визуализации картографического блока (который отсутствует у разработчиков SEZAR, и GEOROCK и заменяется обобщенными тектоническими характеристиками). Позволяет нам подключить полную информацию по геолого-геофизической обстановке места локализации образца, строить запросы с помощью ГИС технологии непосредственно по картам. Данная технология позволяет проводить эффективную визуализацию поиска данных и оценивать их представительность на реальных геологических объектах. На примере геологической карты о-ва Тенериф реализовано хранение на ГИС-сервере MSN и связь с данными из базы GIM (MSN –программное

обеспечение, разработанное в университете Миннесоты [MINESOTA_UN-http://Mapserver.gis.umd.edu]).

Логическая схема взаимодействия процедур и сервисов представлена на рисунке 1.1. Выделяется три уровня взаимодействия – пользовательский интерфейс, служба сервисов и передачи данных между приложениями и уровень хранения и обработки данных.

Нижний уровень хранения данных обеспечивается работой СУБД PostgreSQL. Стандартные средства языка SQL с помощью запросов средствами WEB интерфейса реализуют передачу данных. Подготовленные блоки информации администратором базы данных в пакетном режиме передаются в базу.



Рисунок 1.1. Логическая структура базы данных по геохимии вулканических пород

Служебное обслуживание базы и согласование данных также проводится с административными правами. Особенностью использованной СУБД является возможность применения пространственных функций PostGis, поддерживающих ряд

операций с пространственными объектами. Хотя основная нагрузка на хранение карт и хранение легенды к картам ложится на СУБД Mapserver. Третьим блоком на этом уровне является хранимые шаблоны легенд и документов.

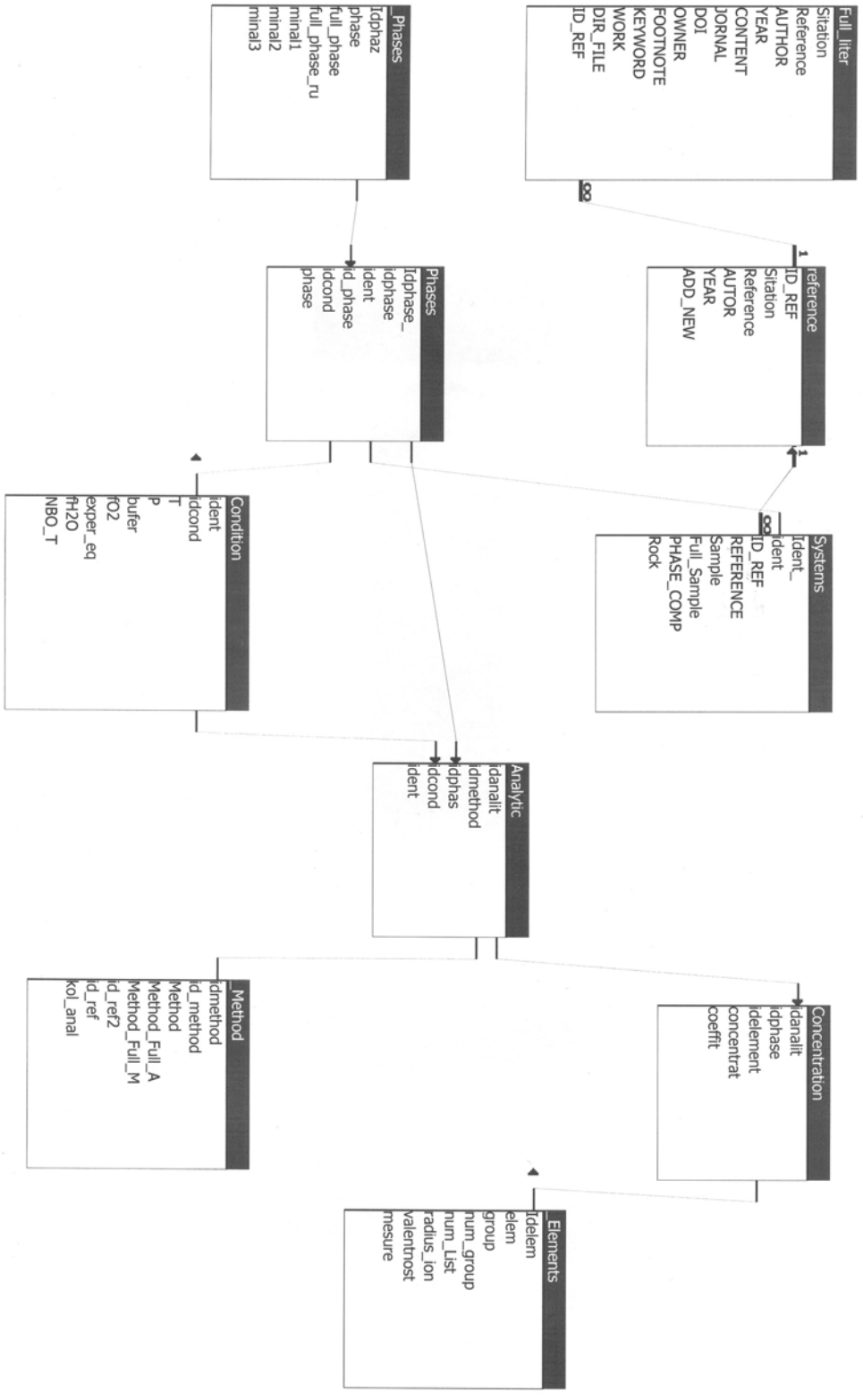


Рисунок 1.2. Структура данных базы GIM, реализованная в СУБД ACCESS.

На следующем уровне (служб и приложений) Рис.1.3. отображена область активности служб передачи данных. Если релятивистская база данных пользуется протоколами http, для передачи запросов с помощью языка PHP, то картографические службы доставки данных пользуются специализированными протоколами WSDL/SOAP, WMS (протокол получения изображений) и WXS (протокол передачи атрибутивной информации) по слоям карт.

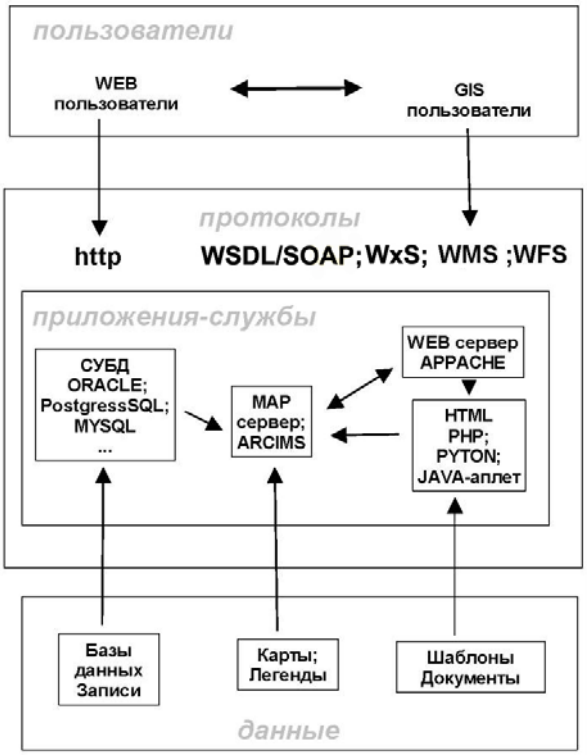


Рисунок 1.3. Схема взаимодействия Интернет протоколов, процессов и служб передачи данных реализованная на портале http://earth.jscc.ru/gim.html.

Приложением, реализующим доступ к этим протоколам, является JAVA аплет. В настоящее время в свободном доступе существует ряд реализаций таких апплетов. Например, широко известен апплет, разработанный в GOOGLE Earth. На этом же логическом уровне работает службы WEB сервера (Apache), обеспечивающие обработку запросов драйверов и взаимодействия с ГИС серверами WMS,WFS.

Технология публикации и работы с картографической информацией в Интернете основана на стандарте Open Geospatial Consortium (OGC), которым был предложен свой стандарт web-сервисов реализованный на языке ArcXML – специальном диалекте языка расширяемой разметки XML.

Из многочисленных сервисов, описываемых стандартами OGC, можно выделить два основных – Web Map Service (WMS) – служба Интернет - картографии и Web Feature Service (WFS) – служба запросов и совместной работы над картографической

информацией. Мы использовали один из наиболее распространенных в мире пакетов Mapsererver v.4.8. с открытыми исходными кодами, разработанный в Университете Миннесоты.

Существующие ГИС-пользователи посредством протокола WMS или WFS обращаются к серверу карт (Mapsererver v.4.8.), который обрабатывает информацию о слое карты, хранящуюся на сервере в виде файлов или таблицы в базе данных под управлением СУБД PostgreSQL. Запрос пользователя через CGI-интерфейс, или через интерфейс одного из транслируемых языков (например, PHP), поддерживаемых WEB-сервером, переводиться на язык запросов к mapserver, а получаемый ответ пересылается обратно клиенту. В зависимости от программы, отправившей запрос, результат может быть отображен либо в WEB-браузере клиента, либо в специализированной программе (апплете). Эта программа не обладает функциональными возможностями полноценной GIS-системы, но может получать различные слои карт, а также дополнительную информацию, необходимую для обработки полученных изображений в том виде, в каком это требуется пользователю. Подобная функциональность традиционно осуществятся через WEB-сервисы (то есть набор программных интерфейсов, к которым можно по стандартизированному расширению http-протокола обращаться и получать информацию с любой машины, подключенной к сети Интернет).

Объекты могут быть заданы в виде набора многоугольников, линий или точек. С каждым объектом векторной карты, может быть связанно произвольное количество метаинформации, которая используется при раскраске векторного слоя, а также может содержать интересующую пользователя информацию об объекте (Например, название данной местности, периметр/площадь объекта, данные о проводимых в данной местности измерениях и т.д.) Одним из достоинств mapserver является его модульная архитектура.

Функциональное ядро написано таким образом, что к нему можно подключать разнообразные источники данных и модули растеризации полученной информации. В стандартный набор источников картографической информации входят: растровые изображения, shp-файлы, OGC, WMS и WFS сервисы, картографическое расширение базы данных Postegre SQL PostGis. Также такая четырех модульная система позволяет легко писать интерфейсные библиотеки для различных интерпретируемых языков программирования, таких, например как PHP и Python.

Карта, доставляемая пользователю, состоит из нескольких слоев. Каждый слой состоит из растрового или векторного изображения, и правил отображения, из которых впоследствии может быть сформирована легенда для данной карты. Основным объектом,

с которым работает ядро mapserver, является картографический проект, представленный в адресном пространстве mapserver структурой map_obj.

В этом объекте содержатся основные свойства растеризуемой карты (например, такие как размер, глубина цвета, выходной формат, масштаб, а так же проекция, в которой карта должна отображаться), и ссылки на другие объекты. Всякий проект должен содержать один или несколько слоев. Слои растеризуются в том порядке, в каком они перечислены в проекте. Для каждого слоя определен тип и ссылка на источник данных (файл, база данных или другой OGC-совместимый сервер). Слои могут быть объединены в группы, что очень часто используется при формировании легенды, а также для совершения коллективных операций над несколькими слоями одновременно. Если слой содержит растровую информацию, то после масштабирования и кадрирования она просто будет скопирована в выходное изображение. Если же слой содержит векторную информацию, и проекция слоя отличается от проекции проекта, то векторное изображение будет перепроецировано и лишь затем растеризовано в соответствии с правилами, существующими для этого слоя. Так как векторный слой не содержит информации о цвете, эта информация должна быть задана в картографическом проекте. Для этого все векторные объекты, содержащиеся в слое, разбиваются на несколько классов. Разбиение на классы обычно происходит по значению (или диапазону значений) одного из атрибутов, связанных с каждым векторным объектом. В более сложных случаях, для каждого класса задается специальное правило, определяющее принадлежность векторного объекта к классу. Эти правила состоят из булевых операций сравнения атрибутов векторных объектов с константами или другими объектами, над которым производятся простейшие логические операции. Каждый класс содержит одно или несколько правил растеризации объектов данного класса, называемых стилями. Стиль содержит информацию о цвете, толщине линий, а так же ссылку на специальный объект, называемый символом, который используется при сложной заливке. Mapserver может читать картографические проекты из специально сформированного текстового файла, обычно имеющего расширение map. Каждый объект начинается специальным ключевым словом, описывающим данный объект, и заканчивается ключевым словом END. Между ключевым словом, описывающим объект, и ключевым словом конца, могут быть заданы атрибуты этого объекта, или объекты, иерархически подчиненные текущему. В вершине дерева иерархии объектов всегда находится объект, описывающий картографический проект, начинающийся с ключевого слоя MAP. Каждый слой, начинается с ключевого слова LAYER, и содержит атрибуты DATA и TYPE, описывающие источник данных и тип данного слоя. Каждый векторный слой, должен содержать, по меньшей мере, один класс,

для того, чтобы иметь результаты растеризации отличные от тривиальных. Таким образом, простейшая карта будет описываться следующим файлом:

```
MAP

NAME EXAMPLE
STATUS ON
SIZE 800 600
UNITS DD
EXTENDS -180 -90 180 90
LAYER
NAME Layer1
TYPE line
DATA layer1.shp
STATUS ON
CLASS
NAME line
STYLE
COLOR 255 0 0
END
END # OF CLASS
END # OF LAYER
END # OF MAP
```

На рисунках 1.4-1.5 приведена карта мирового океана, привязанная к базе данных GIM. Треугольники являются графическим объектом точек опробования соответствующих записям с химическими анализами внутриплитных вулканитов. Дополнительным слоем желтым на Рис.1.4 и коричневым на Рис.1.5 нанесены области внутриплитного магматизма – области океанических островов, архипелагов, подводных поднятий хребтов и линейных цепей подводных гор. На этих рисунках показан пример реализации добавления на готовую карту (геологический ГИС глобус, http://www.sgm.ru разработанный коллективом ГГМ РАН под руководством Ряхровского В. М. на основе Тектонической карты мира М 1:10000000 ред. Зоненшайн, 1995) нового авторского слоя картографической информации. На рис.1.5 показан пример пользовательского интерфейса для выбора информации. Возле левого верхнего угла карты видны кнопки основных инструментов операций с картой. Сверху – вниз: масштабирование, передвижение по карте, выбор атрибутивной информации к объекту (**i**). Справа раскрыто подменю выбора слоев карты. Следует отметить, что работа со слоями в основном отрабатывалась на проекте по вулканизму о-ва Тенериф, где можно более полно посмотреть возможности подключения и комбинации разных слоев карты (http://earth.jscc.ru/tenerif).

Отдельной проблемой при публикации карт в Интернет являлось преобразование информации о раскраске карты. Большинство опубликованных на данный момент на Портале карт было создано, когда Интернет GIS системы еще не получили широкого распространения.

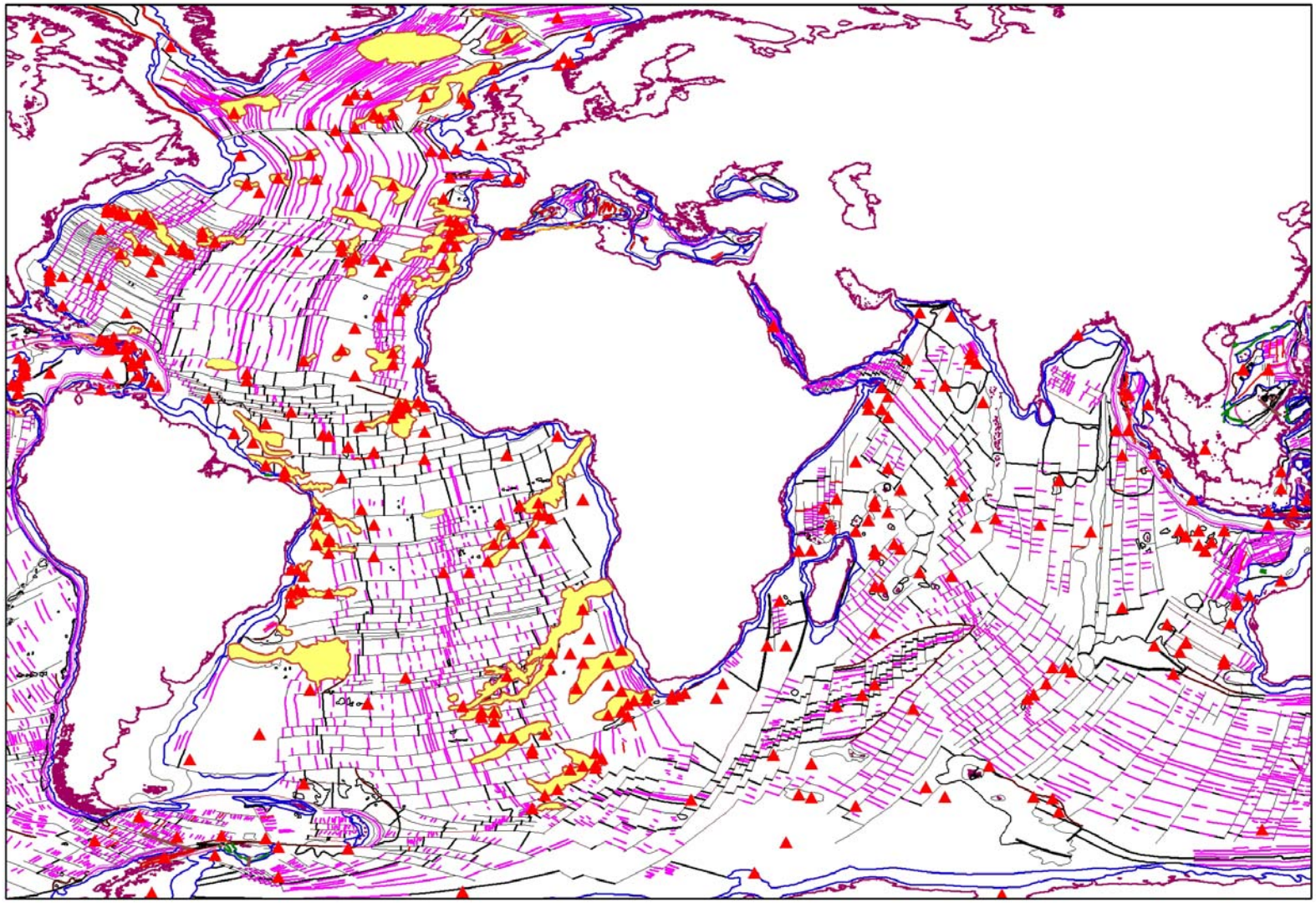


Рисунок 1.4. Локализация проявлений внутриплитного магматизма из базы данных GIM. Красные треугольники – подводные горы. Желтые полигоны – области активности внутриплитного магматизма, архипелаги, поднятия и цепи подводных гор.

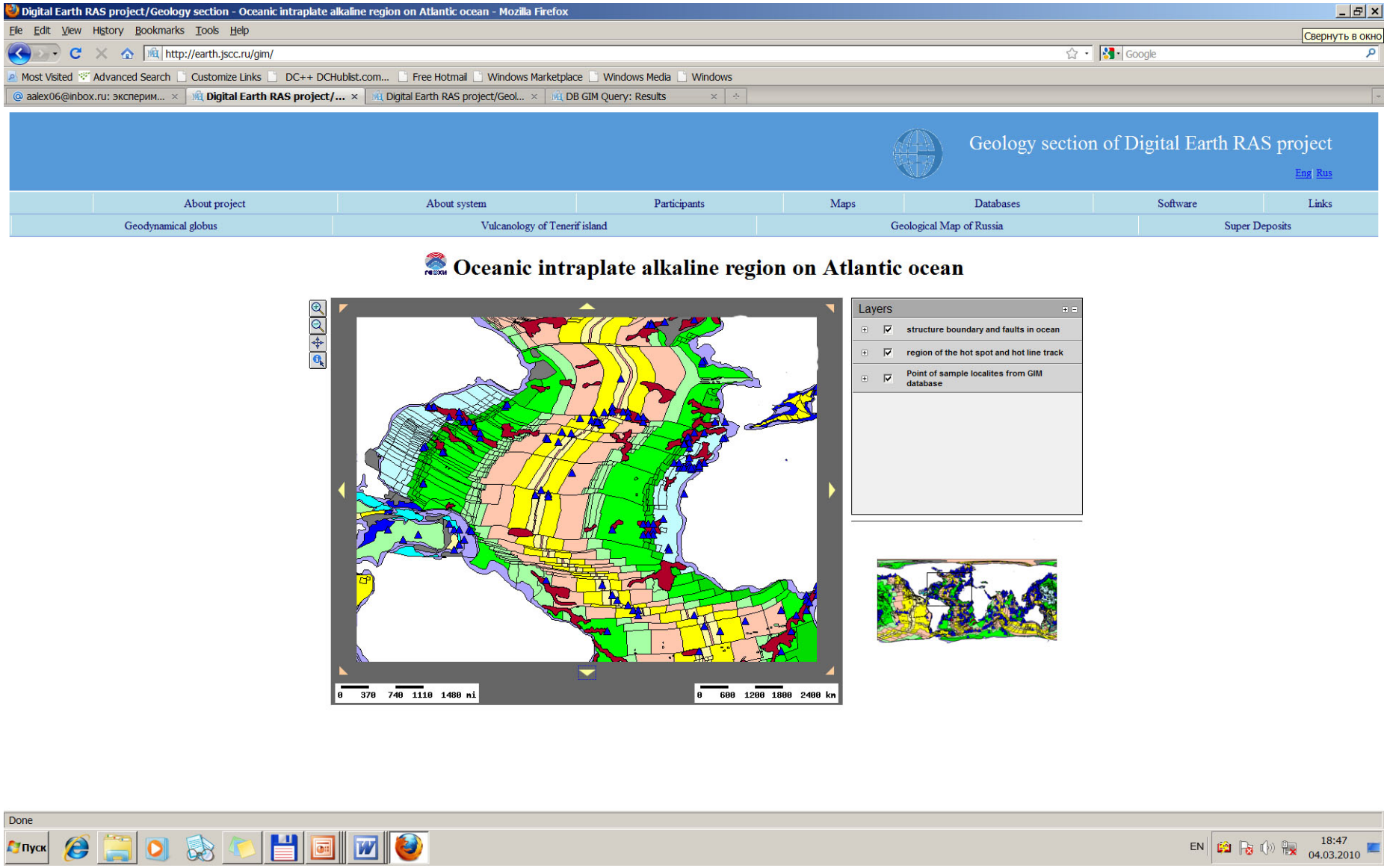


Рисунок 1.5. Копия экранного интерфейса базы данных GIM реализованная на портале http://earth.jscc.ru/gim.html

МИНИСТЕРСТВО ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И СВЯЗИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ИНФОРМАЦИОННЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ
ФГУП Научно-технический центр "Информрегистр"
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕГИСТР БАЗ ДАННЫХ

РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 10720
от "27" декабря 2006 г.

Настоящее свидетельство выдано организации: **Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН**

в том, что представленная в Государственный регистр база данных

Геохимия внутриплитного океанического магматизма "GIM"

зарегистрирована за № **0220611463**

Директор ФГУП НТЦ "Информрегистр" Е.И. Козлова

"27" декабря 2006 г.

Рисунок 1.6. Копия регистрационного свидетельства на разработанную базу данных GIM (geochemistry intraplate magmatism)

Правила раскраски карт хранились в формате, воспринимаемым коммерческий клиентским GIS приложением ESRI ArcView. ArcView версии 3.2 для хранения легенды слоя использует avl- файлы, структурно представляющие из себя корректное определение вложенного списка, записанное в формате поддерживаемом функциональными языками, такими как Lisp или Schema.

Стиль каждого класса слоя задавался отдельно, без использования общей таблицы символов или шрифтов. С одной стороны, это давало разработчикам гибкость при изменении правил закраски для каждого стиля, но с другой – делало этот формат слишком громоздким и требующим существенных вычислительных мощностей при растеризации. Если обработки одного запроса занимает несколько секунд – это допустимо для клиентского приложения, но неприемлемо для серверного, так как серверу зачастую необходимо обрабатывать 10-15 запросов единовременно от разных пользователей. Как уже упоминалось выше, основной задачей mapserver является растеризация картографических данных, а так же обеспечение совместного доступа как этим данным через WFS-сервис. Но помимо этого возможно настроить mapserver для работы с конечным пользователем через web-клиент. Для этого в основной секции конфигурационного файла для текущего картографического проекта, должны присутствовать ссылки на web-шаблоны, содержащие помимо информации о форматировании страницы на стороне клиента, специальные ключевые слова, которые преобразуются mapserver перед отправкой страницы пользователю. Вместо этих слов может быть подставлена ссылка на участок растеризованной карты, или же информация, связанная с текущим объектом. В настоящее время представление геологических карт в Интернете не стандартизировано, хотя в картографии такие стандарты имеются. Эта задача ближайшего будущего и ряд работ [Helly et al., 2003; Staudigel et al., 2003] посвящен этому вопросу. Можно упомянуть стандарт на раскраску согласно RGB схеме стратиграфической шкалы [Ogg & Gradstein, 2005; Ogg, 2004].

В настоящее время в базе данных собрана информация примерно по 500 проявлениям внутриплитного магматизма Атлантического и Индийского океана. Количество записей с химическими анализами минералов, интрузивных пород составляет более 30 тысяч. Количество обработанных литературных ссылок составляет около 1636 наименований.

База данных реализована на СУБД PostgreSQL. ГИС-проекты первоначально разработанные на ARC/INFO v 9.0 на локальном рабочем месте, преобразовывались в map-файлы и публиковались с помощью программы MAP-server. В отличии от рассмотренных нами мировых базах данных по данной тематике нами полностью реализована технология поддержки электронных карт. В России данная разработка является первой, которая использует GIS-WEB технологии. На данную базу нами получено свидетельство (Рис.1.6.).

1.5. Анализ петрохимических характеристик внутриплитного магматизма

Огромное количество данных, собранных и систематизированных нами в базе данных GIM по геохимии продуктов внутриплитного магматизма Атлантического океана, позволяет проанализировать поведение породообразующих и редких элементов при эволюции магм этого типа от начальных, мантийных этапов генерации магм до формирования заключительных высокодифференцированных расплавов. Эта работа была выполнена нами для Атлантического океана. Предварительно была проведена статистическая обработка всей совокупности данных. В результате этой работы были выделены граничные классы пород по степени дифференциации. Частотное распределение главных компонентов – SiO2, MgO представлено на рис 1.7., 1.8.

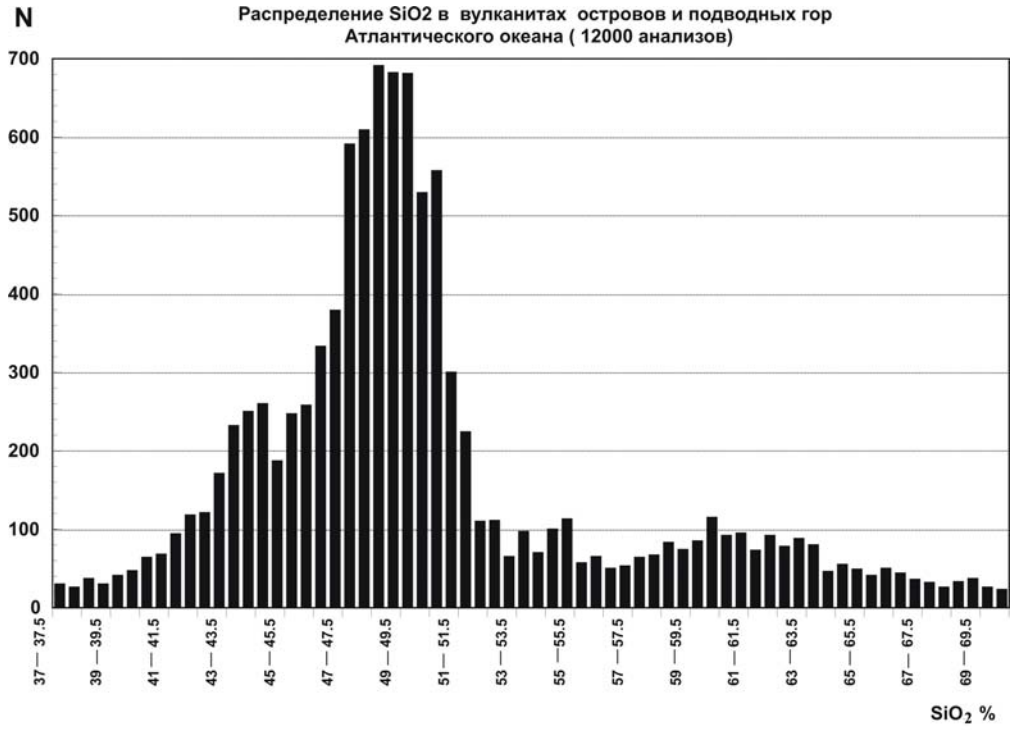


Рис 1.7. Гистограмма распределения кремнезема в продуктах внутриплитного магматизма.

Наиболее интересно распределения кремния и магния. На гистограмме кремния выделяется ассиметричный пик в интервале 47-50% и затем практически равномерная встречаемость дифференциатов от 52 до 70% SiO_2. Более мелкий максимум отмечен на гистограмме в районе 59-62% , то есть выделяется пик составов близких к фонолитовой эвтектики, и в области менее дифференцированных расплавов локальный максимум на 42-45 процентов SiO_2 , близкий к слабо дифференцированным породам. Следует подчеркнуть, что глобального бимодального распределения для кремнезема, известного в литературе как

«разрыв Дэйли», не выявлено, на его месте в районе 44% имеется очень небольшой минимум. Анализ диаграммы для магния, напротив, выявил бимодальность распределения этого элемента в продуктах внутриплитного щелочного магматизма. Первый мощный максимум примерно на 7% MgO и второй на 0.5% . Интерпретация второго максимума достаточно очевидна – это следствие резкого обеднения расплавов магнием в процессе дифференциации, все крайние дифференциаты и породы средних этапов (трахиандезиты и трахибазальты) с низким содержанием магния формируют этот максимум. Процесс обеднения расплавов магнием отражает левая ветвь пика на гистограмме, а правая, более пологая ветвь отражает многообразие выплавляющихся мантийных выплавок с различной степенью плавления. Если наша интерпретация верна, то пиковое содержание является граничным значением, отделяющим первичные выплавки из мантии и дифференцирующие расплавы. На рисунке хорошо видно, что главный максимум частот встречаемости вулканитов отвечает величинам 6.8% MgO. Именно это значение отвечает наиболее устойчивой ассоциации при формировании первичных магм.

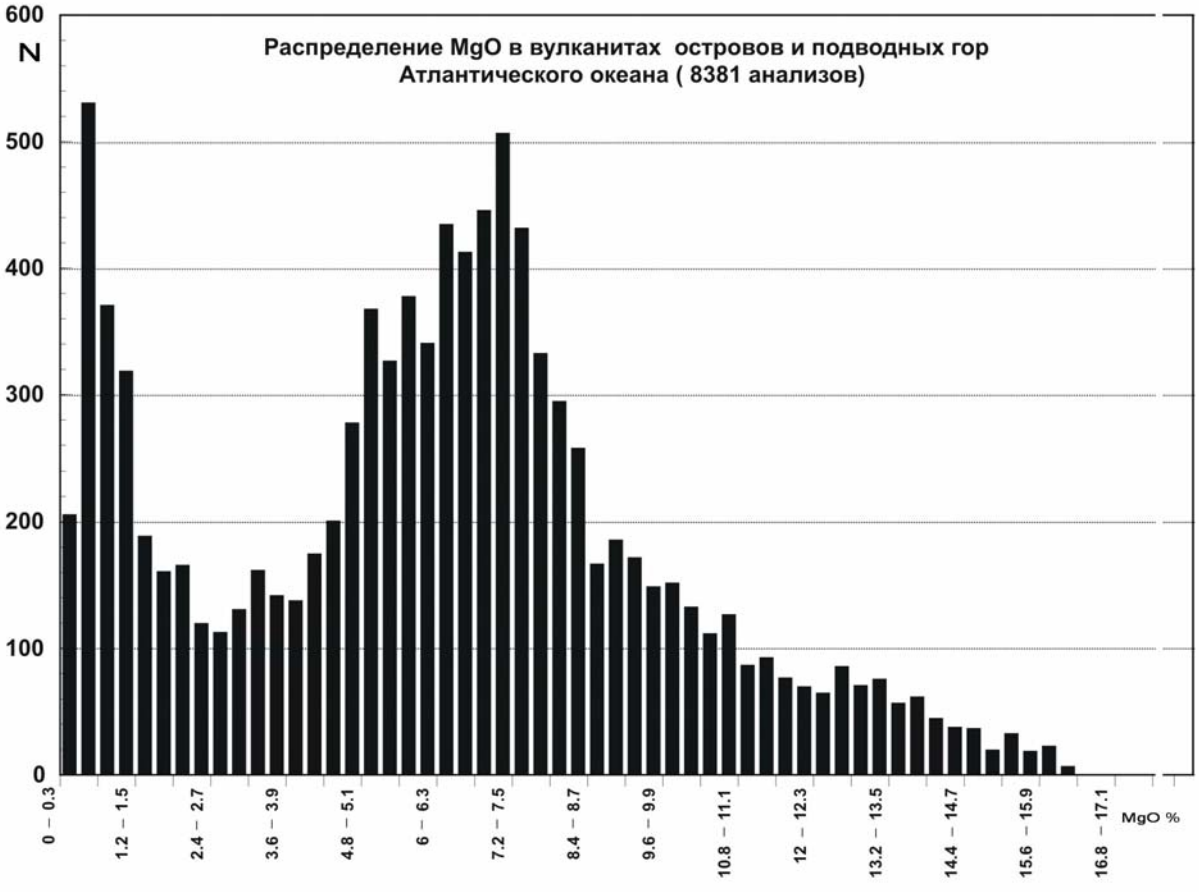


Рисунок 1.8. Гистограмма распределения магния в продуктах внутриплитного магматизма

Собственно «разрыв Дэйли», не выраженный на диаграмме кремния, хорошо выявлен на магнезиальной диаграмме. Минимум в интервале значений 3-1.5% MgO отражает незначительную распространенность пород средних этапов фракционирования, именно на это обстоятельство и указывал «разрыв Дэйли».

Аналитические возможности базы данных позволяют легко создать выборку по достаточно сложному алгоритму, в том числе, включающему пространственные признаки. Эти возможности были использованы нами для решения одной из наиболее фундаментальных проблем щелочного вулканизма - выявления закономерностей распространенности первичных расплавов и пространственных вариаций состава проявлений магматизма. Составы первичных магм могут отражать латеральную и вертикальную гетерогенность мантийного субстрата, первичную специализацию данного магматического центра на редкие элементы. Задача выделения петрохимических провинций затрудняется тем, что в сложных и многостадийных процессах эволюции первичных выплавок происходит значительное изменение исходного состава расплавов. Практически сразу при отделении расплава от мантийного субстрата его состав меняется, и на поверхность поступают магмы, значительно отличающиеся от первичных магм. Поэтому для решения данной задачи из общей выборки по составам расплавов необходимо выделить составы наиболее близкие к первичным.

Первичные расплавы характеризуются высокими магнезиальными числами Mg/(Mg+Fe) = 0.7-0.8, значительным содержанием никеля и являются жидкостями, равновесными с оливином мантии в области высоких температур и давлений [Green & Ringwood, 1967]. Мы провели выборку из созданной базы данных, ориентируясь на указанные параметры.

Для наших исследований были отобраны только высокомагнезиальные составы пород океанических островов и подводных гор, с интервалом содержаний MgO от 6.8 до 24 процентов и представляющих котектические жидкости, насыщенные, в основном, только в отношении оливина. Выбранный интервал по содержанию MgO был обоснован нашими статистическими исследованиями.

Достаточно большая выборка позволяет надежно охарактеризовать как соотношение типов первичных расплавов, так и их средние составы, представленные ниже. Хотя из таблицы 1.3 видно, что колебания химического состава в пределах каждой группы достаточно велики, расчет статистического среднего для большинства элементов попадает в три-четыре сигмы среднеквадратичного отклонения для условий нормального распределения.

Данные по составу первичных магм представлены на рис 1.9. Это классификационная

диаграмма ”сумма щелочей – кремнезем”, предложенная профессором М. Ле Ба (Лидский университет), рекомендована Международной Ассоциацией по Номенклатуре Горных Пород [Le Bas & Streckeisen, 1991; Классификация магматических… 1997; Андреева и др., 1985]. На диаграмме точки первичных магм попадают, в основном, в четыре поля: фоидиты, пикробазальты-пикриты, тефриты-базаниты, базальты. Кроме того, среди базальтов мы выделяем две группы, граница между которыми проходит по линии Макдональда и Кацуры раздела пород нормальной щелочности и субщелочных пород [Macdonald, 1974; Андреева и др., 1985]. Таким образом, среди первичных составов мы выделяем пять петрохимических типов магм:

Фоидиты – низко кремнеземистые (41% SiO2) породы, часто с высоким содержанием щелочей и нормативного нефелина (до 15%).

Пикробазальты - для них, наряду с высоким содержанием MgO, характерны низкие значения нормативного нефелина (около 5%), очень редко отмечалось кварцнормативные составы, велики колебания концентраций MgO и нормативного нефелина

Таблица 1.3. Средние составы и интервалы содержаний главных компонентов в первичных расплавах Атлантического океана.

Окислы	Фоидит (306)[1]	Пикрит (151)	базаниты-нефелиниты (892)	щелочные оливиновые базальты (714)	Толеиты (1870)
	Среднее (мин-макс)	Среднее (мин-макс)	Среднее (мин-макс)	Среднее (мин-макс)	Среднее (мин-макс)
SiO2	38.74 (29.07-40.99)	43.48 (41.2-45)	43.14 (41-46.9)	46.77 (45.07-50.42)	49.08 (45-52.95)
TiO2	3.77 (0.09-7.23)	2.37 (0.04-5.07)	3.22 (0.05-7.42)	2.58 (0.77-4.72)	1.51 (0-9.7)
Al2O3	11.2 (0-18.97)	12.41 (4.97-26.92)	12.89 (2.58-18.9)	13.53 (3.96-19.56)	14.31 (0.97-25.26)
Fe2O3	5.95 (0-17.42)	6.11 (0-15.21)	5.82 (0-16.2)	5.18 (0.62-55)	5.13 (0-15.79)
FeO	8.08 (1-15.28)	7.4 (2.1-11.44)	7.86 (1.23-12.78)	8 (0-14)	7.37 (0-12)
MnO	0.21 (0-0.82)	0.17 (0-0.32)	0.18 (0-0.49)	0.18 (0-1.53)	0.15 (0-1.21)
MgO	12.78 (7.04-23.71)	12.55 (7-23.53)	10.64 (7-23.92)	9.87 (7-19.65)	9.08 (7-22.32)
CaO	12.49 (0-22.08)	12.27 (4.22-23.63)	11.1 (0.01-15.87)	10.44 (7.08-14.74)	12.33 (0.37-23.65)
Na2O	2.67 (0.03-8.5)	1.54 (0.12-3)	3.09 (0.59-17)	2.78 (1.43-4.41)	2.13 (0.02-3.71)
K2O	1.28 (0.03-10.27)	0.51 (0-1.28)	1.37 (0.36-8.72)	1.12 (0-2.80)	0.24 (0-2.05)
P2O5	1.04 (0-3.33)	0.36 (0-1.17)	0.87 (0.04-1.86)	0.68 (0-0.97)	0.17 (0-1.4)

1 – в скобках количество образцов в выборке

Базаниты-тефриты - наиболее представительная группа, отличается от предыдущей по уровню содержания суммы щелочей - около 6-8%. Наряду с высоким содержанием MgO характерно высокое содержание нормативного нефелина, часто наблюдается модальный нефелин или другие фельдшпатоиды. В этой группе очень сильно варьируют содержания щелочей. При относительно узком интервале содержаний SiO2 (41- 45%), для этих пород характерны очень сильные вариации по остальным компонентам – MgO, Na2O, K2O.

Щелочные оливиновые базальты - выделены в пределах поля базальтов на диаграмме, как породы, содержащие нормативный нефелин. Линия раздела примерно отвечает границе между нефелиннормативными и кварцнормативными породами (граница Мак Дональда – Кацуры).

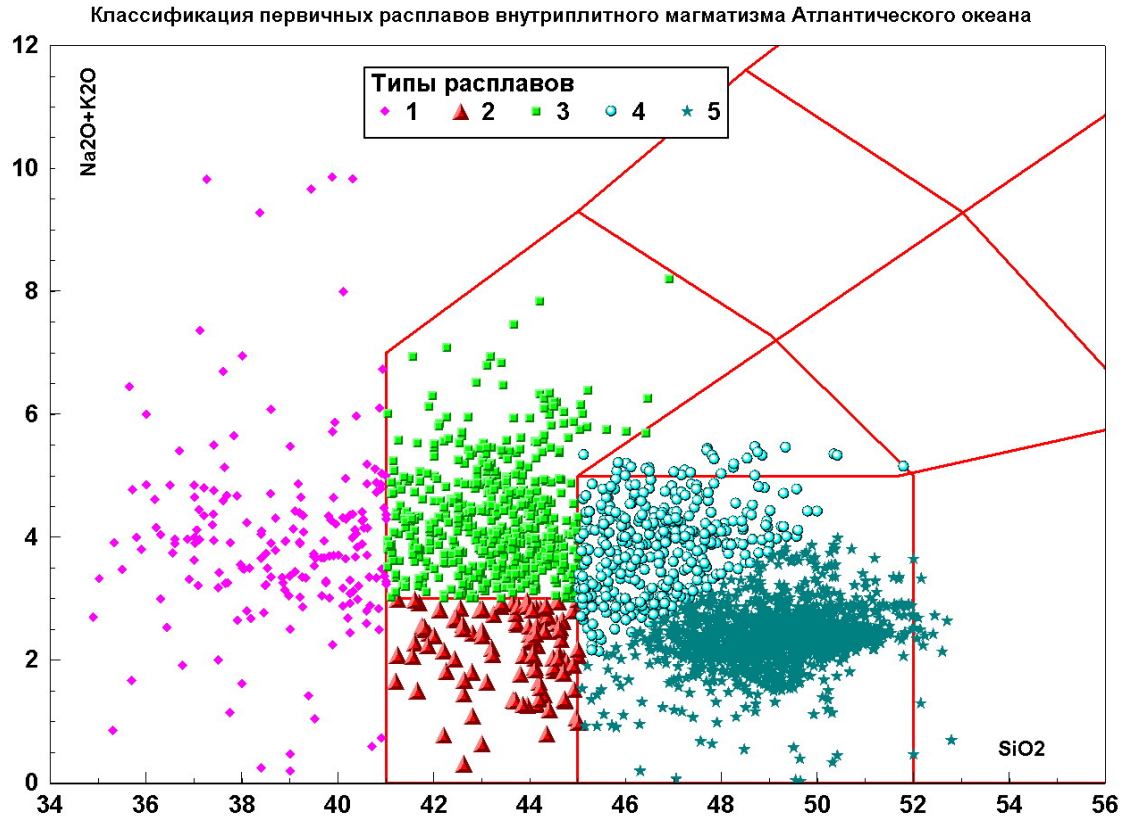


Рисунок 1.9. Классификация по выборке первичных расплавов 1- фоидит, 2- пикрит, 3 – базанит, 4- шелочной оливиновый базальт, 5 – толеит.

Базальты нормальной щелочности - толеиты. Необходимо отметить, что доля этих пород в выборке достаточно велика. По составу это толеитовые базальты, часто кварцнормативные или с очень низким содержанием нормативного нефелина. Однако эти породы нельзя отнести к типичным толеитам (MORB) океанического дна. Поле пород располагается на границах между магмами толеитовых составов, субщелочными и

щелочными вулканитами, развитыми на океанических и подводных горах. Необходимо подчеркнуть что, несмотря на высокое содержание магния, статистический центр этого поля смещен в сторону более кислых составов, и несколько точек даже попадают в поле андезибазальтов (более 52 % SiO2).

Следует подчеркнуть, что и здесь, и в дальнейших рассуждениях о распространенности различных типов пород, мы используем принципиальное допущение о равномерном опробовании проявлений внутриплитного вулканизма. Однако в силу труднодоступности и разной степени изученности проявлений (а особенно подводных гор) это, конечно, не так. Например, на Рис.1.10, мы представили соотношение различных типов вулканитов, с учетом анализов по Исландии (рисунок 1.10.B) и без них (рисунок 1.10.C). Видно, что хорошая изученность Исландии и большое количество анализов толеитов из этого региона изменяет долю толеитов в общей выборке по Атлантическому океану больше чем на 10%.

Принципиально новым результатом, который удалось доказать нам в процессе работы, является отсутствие прямых корреляций между магнезиальностью первичных расплавов и уровнем щелочности. Предыдущие исследователи внутриплитного магматизма океанических регионов и других зон активизации обычно увязывали уровень щелочности расплавов со степенью плавления мантийного субстрата.

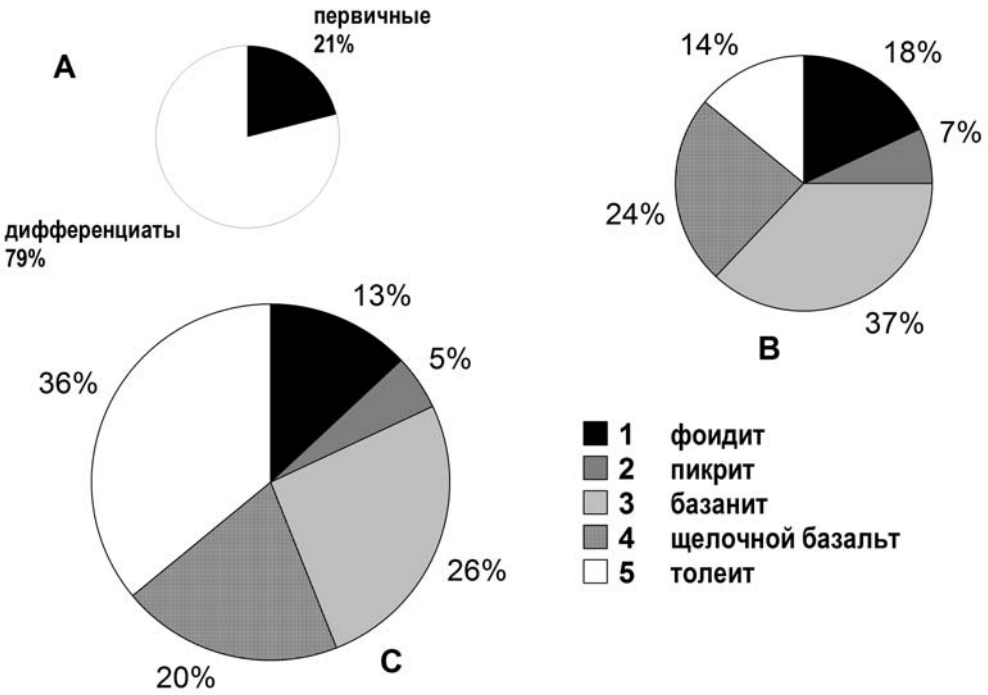


Рисунок 1.10. Диаграммы распространенности различных типов вулканитов Атлантики. A – соотношение первичных расплавов и дифференциатов; B – соотношение без учета анализов по Исландии; C – соотношение типов первичных расплавов с учетом анализов по Исландии

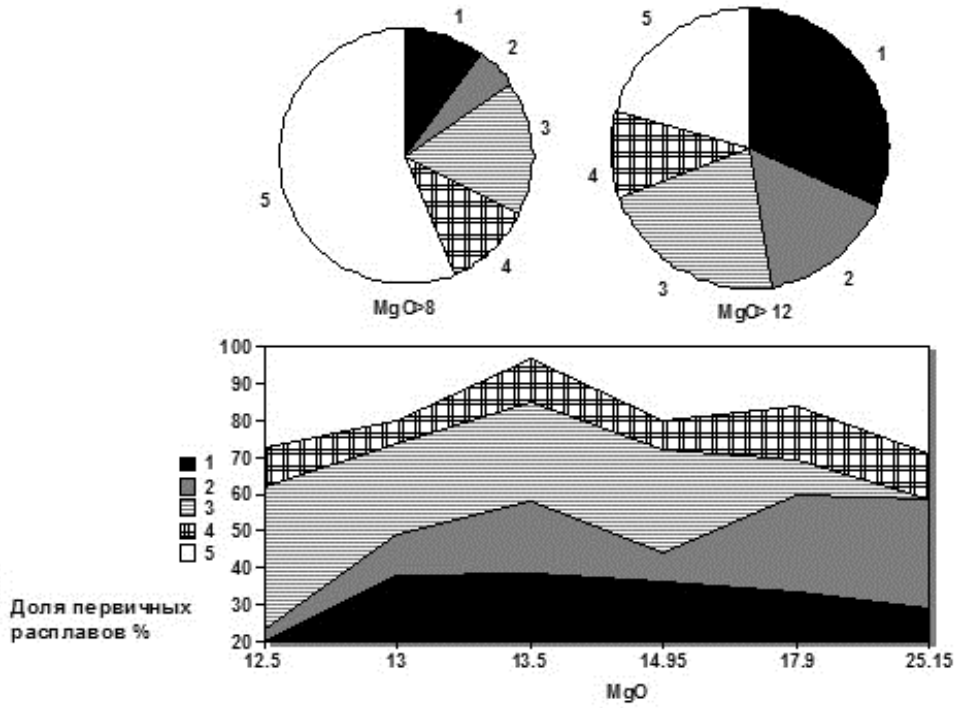


Рисунок 1.11 Изменение распространенности различных типов первичных расплавов в зависимости от их магнезиальности (условные обозначения типов пород как нарис.1.8).

Наиболее щелочные обогащенные некогерентными элементами расплавы рассматривались как продукт малых степеней плавления, а более магнезиальные толеитовые или щелочнобазальтовые как выплавки, полученные при больших степенях плавления. Выделенные нами пять типов первичных расплавов отличаются, главным образом, по уровню щелочности, но при этом интервалы содержаний магния или индекс магнезиальности перекрывается (рисунок 1.11). Парадоксально, что при этом на одном и том же проявлении (острове или подводном вулкане) может присутствовать несколько разных типов первичных магм и, хотя их соотношения для каждого проявления индивидуально, но сам факт подчеркивает, что их генерация происходила за счет единого процесса. На рисунке 1.11 приведена встречаемость разных типов первичных расплавов в зависимости от содержания в них магния. Например, для щелочных оливиновых базальтов распространенность составов с разным содержанием магния одинакова, а для толеитовых и пикритовых наблюдается бимодальность. Очень мало базанитовых составов с содержанием магния выше 18%, а для составов от 7 до 8 % резко преобладает толеитовый тип первичных магм. Фоидитовые расплавы в основном содержат более 13% магния, а при более низких содержаниях их встречаемость резко падает.

Одной из наиболее важных характеристик, отличающих внутриплитный магматизм от всего разнообразия вулканизма Земли, является его высокая щелочность. Процентное соотношение различных типов первичных расплавов представлено на рис 1.10,1.11.

Первичные, высоко щелочные составы первого (фоидиты) и третьего типов (щелочные базальты) и базаниты составляют около 50% от общего числа первичных магм. Это доказывает, что внутриплитный магматизм носит щелочной характер и коренным образом отличается от толеитового магматизма океанического дна. Еще более выражено преобладание щелочных разностей, если мы исключим проявление магматизма о-ва Исландия. Этот уникальный регион, один из наиболее изученных в Атлантике, расположен на оси Срединно-Атлантического хребта и представляет собой регион классического развития толеитового магматизма. Поэтому статистически его вклад в выборку очень велик и, с нашей точки зрения, несколько сдвигает ее в сторону толеитового магматизма.

Поэтому особенно интересно было оценить распределение суммы щелочей и особенно натрий-калиевого отношения. Гистограмма величины Na/K отношения представлена на рис 1.12. Общая форма гистограммы суммы щелочей напоминает распределение кремния. Имеется резко выраженный ассиметричный пик и пологая, осложненная локальным максимумом (около 2%), левая ветка и крутая ветка справа, за которой следует равномерное распределение от 6 и более процентов суммы щелочей. Более интересные результаты получены при анализе соотношения щелочей. В целом для мантии приводится значение Na/K отношения 12.4 [McDonough & Sun, 1995]. В то время как из диаграммы видно, что основные составы сдвинуты в калиевую область. Среднее значение для малодифференцированных расплавов в шесть раз ниже мантийного.

Это наблюдение достаточно хорошо объясняется для дифференцированных продуктов эволюции щелочных магм. На начальных и средних этапах в основном кристаллизуются фазы содержащие натрий, а не калий (моноклинные пироксены, плагиоклазы); Na/K отношение сильно уменьшается до тех пор, пока не начнет кристаллизоваться калиевый полевой шпат или в водонасыщенных условиях - керсутит.

Вместе с тем существует ряд высокомагнезиальных (более 12%) расплавов, для которых трудно предполагать низкую степень плавления, одновременно характеризующихся низким Na/K отношением, иногда даже менее 1. Таким образом, наиболее вероятным объяснением остается формирование внутриплитных щелочных расплавов в областях аномальной по составу мантии.

Анализ вариаций Na/K отношения в базальтах внутриплитного магматизма по типам первичных расплавов выявил следующие закономерности. В целом, наиболее калиевыми являются фоидитовые расплавы, для них много проявлений с Na/K отношением меньше 1. Толеитовый магматизм наиболее натровый, однако, в отличие от толеитов MORB, существует много составов со значениями отношения ниже 12. В ряде образцов (около 10)

отношение даже меньше 1. Базаниты и пикриты, несмотря на хорошо выраженный максимум, не имеют узкого интервала величины Na/K отношения.

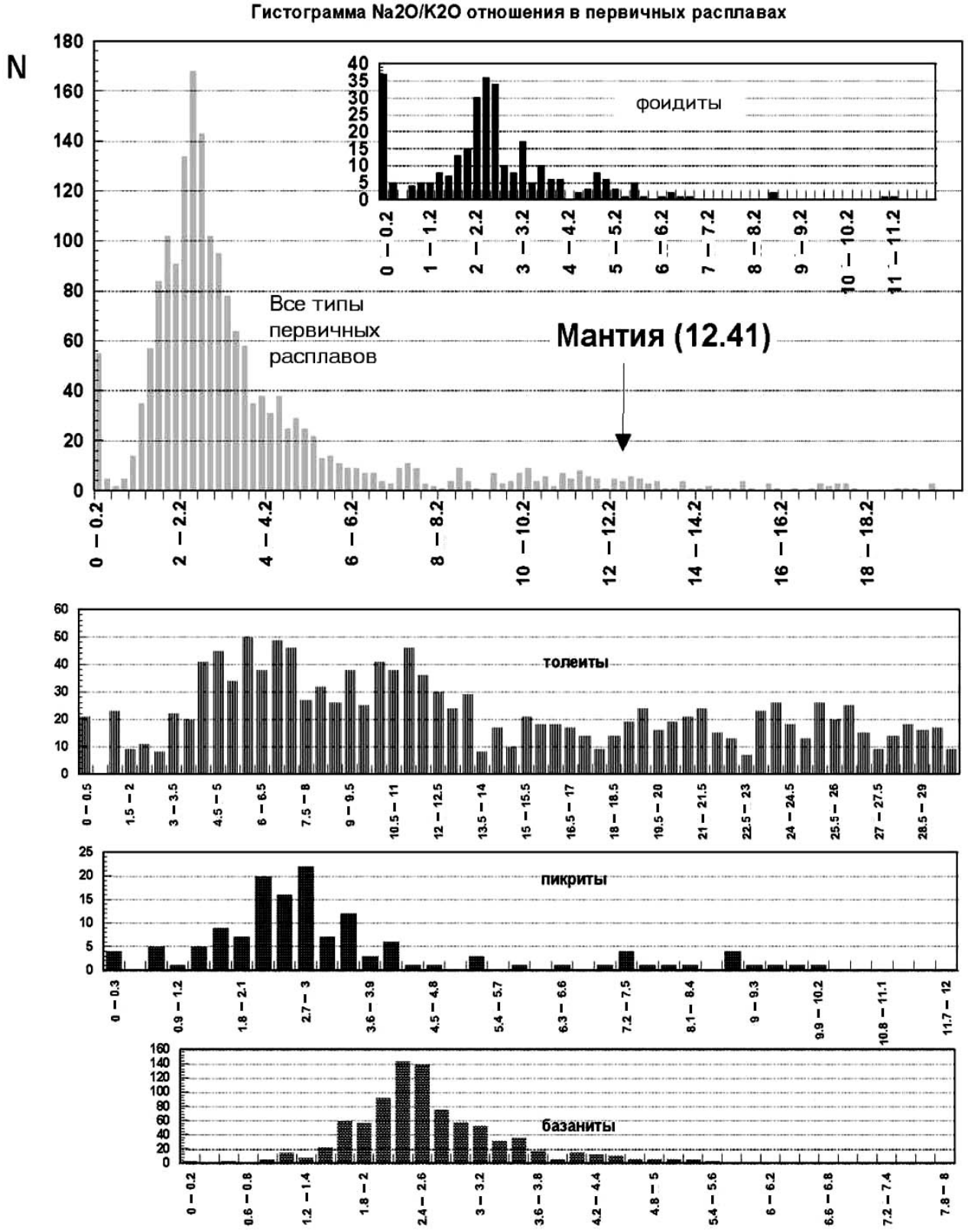


Рисунок 1.12. Гистограмма распределения отношения Na_2O/K_2O в продуктах внутриплитного магматизма по типам первичных расплавах

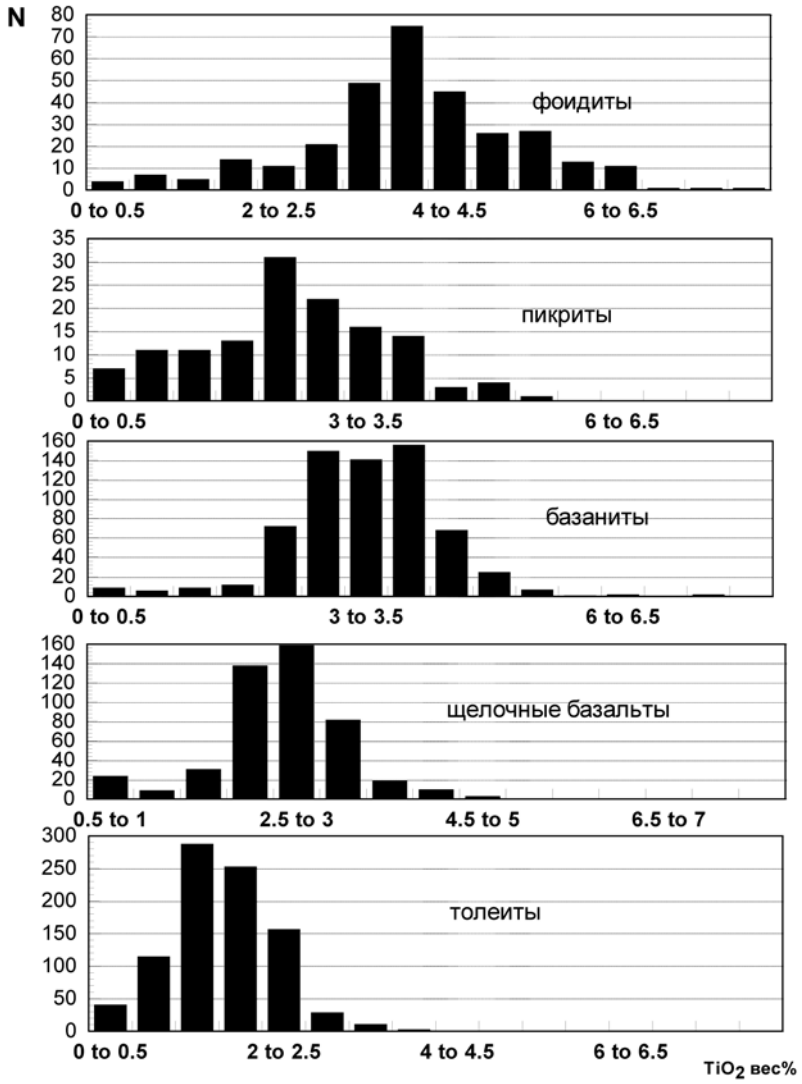


Рисунок 1.13. Гистограмма распределения TiO_2 в продуктах внутриплитного магматизма по типам первичных расплавах

Эти данные и отсутствие прямой корреляции между щелочностью и магнезиальностью противоречат предположению о том, что тип первичного расплава определяется только степенью частичного плавления и глубиной выплавления.

Очень интересным оказалось распределение в первичных расплавах Атлантики титана (рис. 1.13, 1.14). На гистограммах видно закономерное изменение содержаний титана в различных типах первичных расплавов. Гистограммы имеют достаточно широкий интервал содержаний титана, особенно для фоидитов, пикритов и базанитов. Отмечается рост концентраций титана с увеличением щелочности первичных магматических расплавов. Однако, как и для щелочей прямой зависимости магнезиальности с содержанием титана и величинами Ti/Na, Ti/K отношений нет. В наиболее щелочных породах - фоидитах среднее содержание титана достигает 3.85%. Большое количество высокомагнезиальных щелочных расплавов обладают большими значениями $TiO2/Na_2O$ отношения (в мантии эта величина

0.6-0.7) и в значительно большей степени обогащены TiO_2 по сравнению с нещелочными магмами.

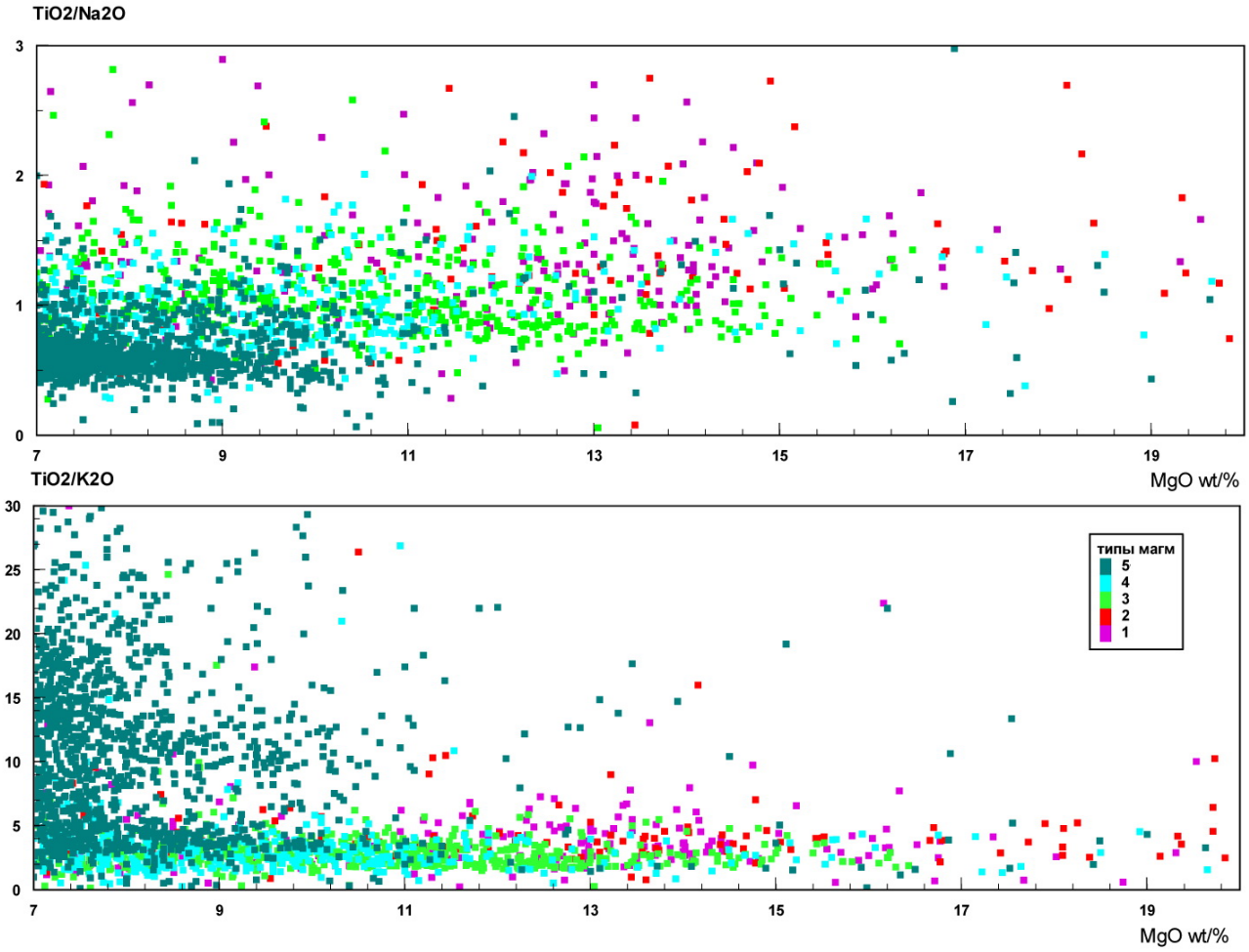


Рисунок 1.14. Распределения отношения TiO2 к Na_2O и K_2O в продуктах внутриплитного магматизма и первичных расплавах (условные обозначения типов пород как на рис.1.9.).

Привнос щелочей и титана в зоны глубинного магмаобразования, скорее всего, связан с мантийным метасоматозом. Многочисленные работы показывают, что титан активно переносится глубинными метасоматическими флюидами, раствор-расплавами, главным образом, щелочно-силикатного состава. Такие минералы-концентраторы титана, встречающиеся в мантии, как рутил, армолколит, ильменит, минералы линдслеитовой группы многими авторами рассматриваются в качестве главных метасоматических мантийных фаз [Zack et al., 2001; Menzies & Hawkesworth, 1987].

Среди первичных магм Атлантического океана выявлена группа (около 200 составов) высококальциевых пород, относящихся к породами фоидитовой группы. Содержания кальция в этих расплавах более 15%, а концентрации кремнезема чрезвычайно низкие - ниже

41%. Эти расплавы соответствуют критерию выделения ларнит - нормативных составов [Когарко, 1986] (рис. 1.15). Эти породы представлены в основном оливиновыми (содержащими мелилит) нефелинитами.

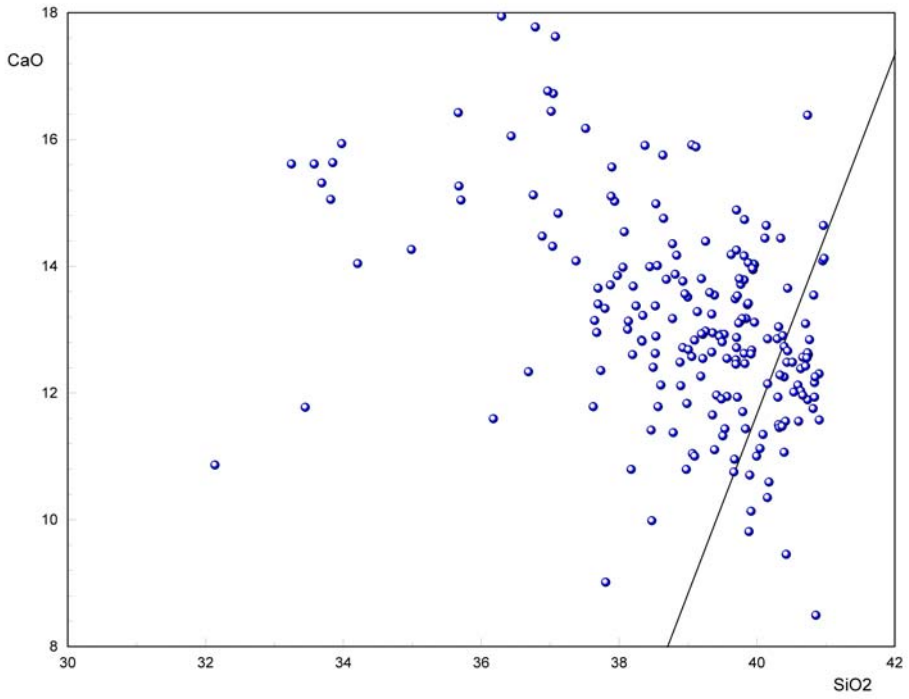


Рисунок 1.15. Составы высококальциевых пород первичных магм (ларнит нормативных). Линия на графике представляет собой дискриминационную линию, предложенную в работе [Когарко, 1986].

Несмотря на небольшое количество таких составов, они развиты во многих проявлениях внутриплитного вулканизма Атлантического океана: о-вах Зеленого Мыса, Канарском архипелаге, островах Мадейра, Фернандо де Норонья, Мартин Вас, Триндади, Селваген, Росс. Происхождение этих магм обычно тесно связывают с плавлением карбонатизированной мантии [Eggler & Mysen, 1976; Gee & Sack, 1988; Когарко & Грин, 1998; Kjarsgaard, 1998; Lee & Wyllie, 1998; Tatsumi et al., 1999; Markov et al., 2002], и поэтому их наличие является признаком проявления мантийного метасоматоза в зонах генерации магм.

Подводя итоги рассмотрения петрохимических характеристик щелочных вулканитов, близких к первичным магмам внутриплитного магматизма Атлантического океана, можно выделить основные положения, доказанные в результате наших исследований:

1. В качестве первичных расплавов могут быть выделены пять типов магм - фоидиты, базаниты, пикриты, щелочные оливиновые базальты, толеиты. Рассчитан их средний состав.

2. Для каждого из проявлений внутриплитного магматизма характерно присутствие нескольких из перечисленных типов расплавов.

3. Несмотря на высокую долю толеитового магматизма, в целом доля нефелиннормативных составов в вулканитах океанических островов и подводных гор составляет около половины от общего числа проявлений.

4. Установлено, что первичные расплавы данного типа магматизма характеризуются - высоким содержанием титана и Ti/Na, Ti/K отношения, существенным калиевым сдвигом относительно нормальных, мантийных источников, среди них присутствуют ларнитнормативные расплавы. Все это свидетельствует о существовании метасоматических явлений в процессе выплавления первичных щелочных расплавов

5. Составы первичных расплавов имеют чрезвычайно широкий интервал щелочности, который не коррелируются с магнезиальностью.

6. Около 60% вулканитов на океанических островах являются продуктами длительной дифференциации первичных расплавов.

1.6. Петрохимическая зональность внутриплитного магматизма Атлантического океана

Пользуясь возможностями ГИС-технологий разработанной системы, мы исследовали пространственное распределение различных типов магм. Закономерности распространения этих типов в Атлантическом регионе будет посвящен данный раздел.

В предыдущей главе было показано, что анализ составов первичных расплавов заставляет нас прийти к предположению об аномальном составе мантийных источников. Возникает вопрос, а существуют ли закономерности пространственного распределения данных аномальных источников и связанных с этим геохимических особенностей внутриплитного магматизма?

Изучение химизма первичных расплавов позволяет говорить о достаточно сложном многокомпонентном составе первичных источников внутриплитного океанического магматизма. Пространственное распределение выделенных типов первичных расплавов на проявлениях представлено на рисунке 1.16. В каждой точке карты, где выявлены первичные расплавы, круговой диаграммой с раскраской согласно легенде - секторами представлено соотношение различных типов первичных магм. Размер значка диаграммы пропорционален общему количеству образцов, характеризующих данное проявление. Задача данной карты является визуализация соотношений разных типов первичных расплавов в проявлениях внутриплитного магматизма Атлантики.

Границы провинций проведены по проявлениям вулканизма со сходным

соотношением типов первичных магм. На Рис. 1.17, 1.18 представлены крупномасштабные карты петрохимической типизации магматизма в пределах крупных архипелагов

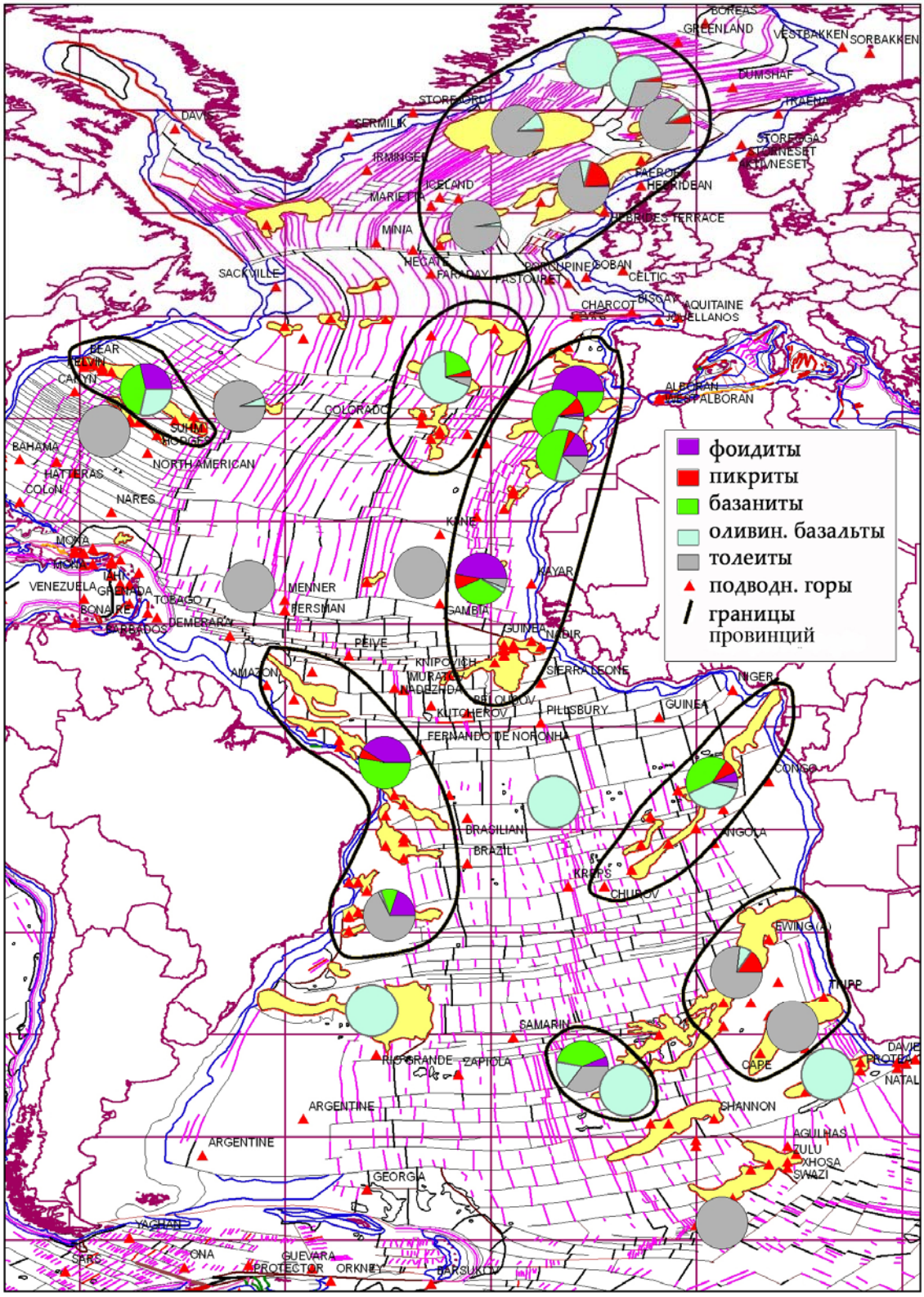


Рисунок 1.16. Карта соотношения типов первичных расплавов в вулканических центрах внутриплитного щелочного магматизма Атлантического океана

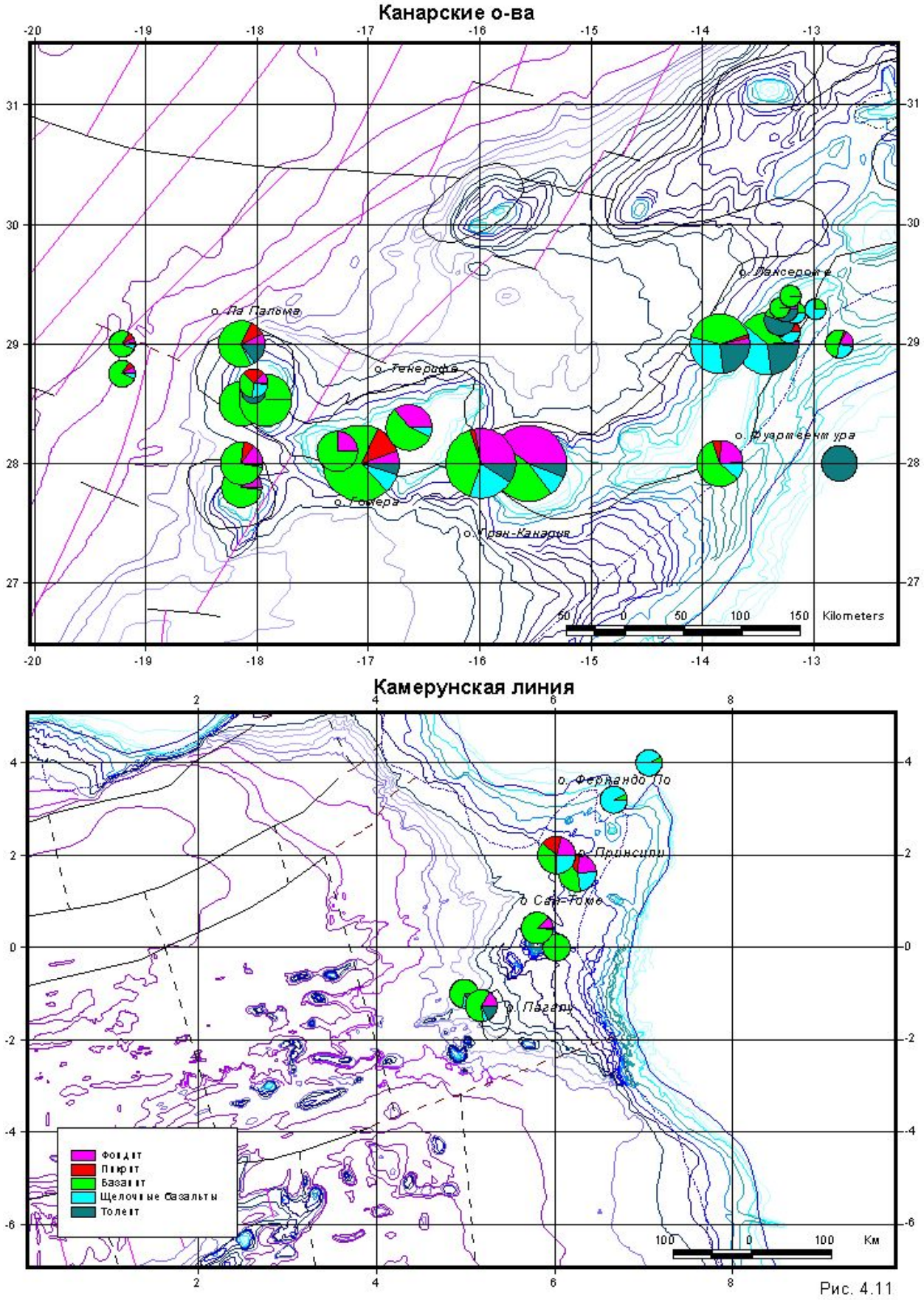


Рис. 4.11

Рисунок 1.17. Петрохимическая зональность (соотношение на пай-диаграммах) в пределах вулканических центров Камерунской линии и Канарского архипелага

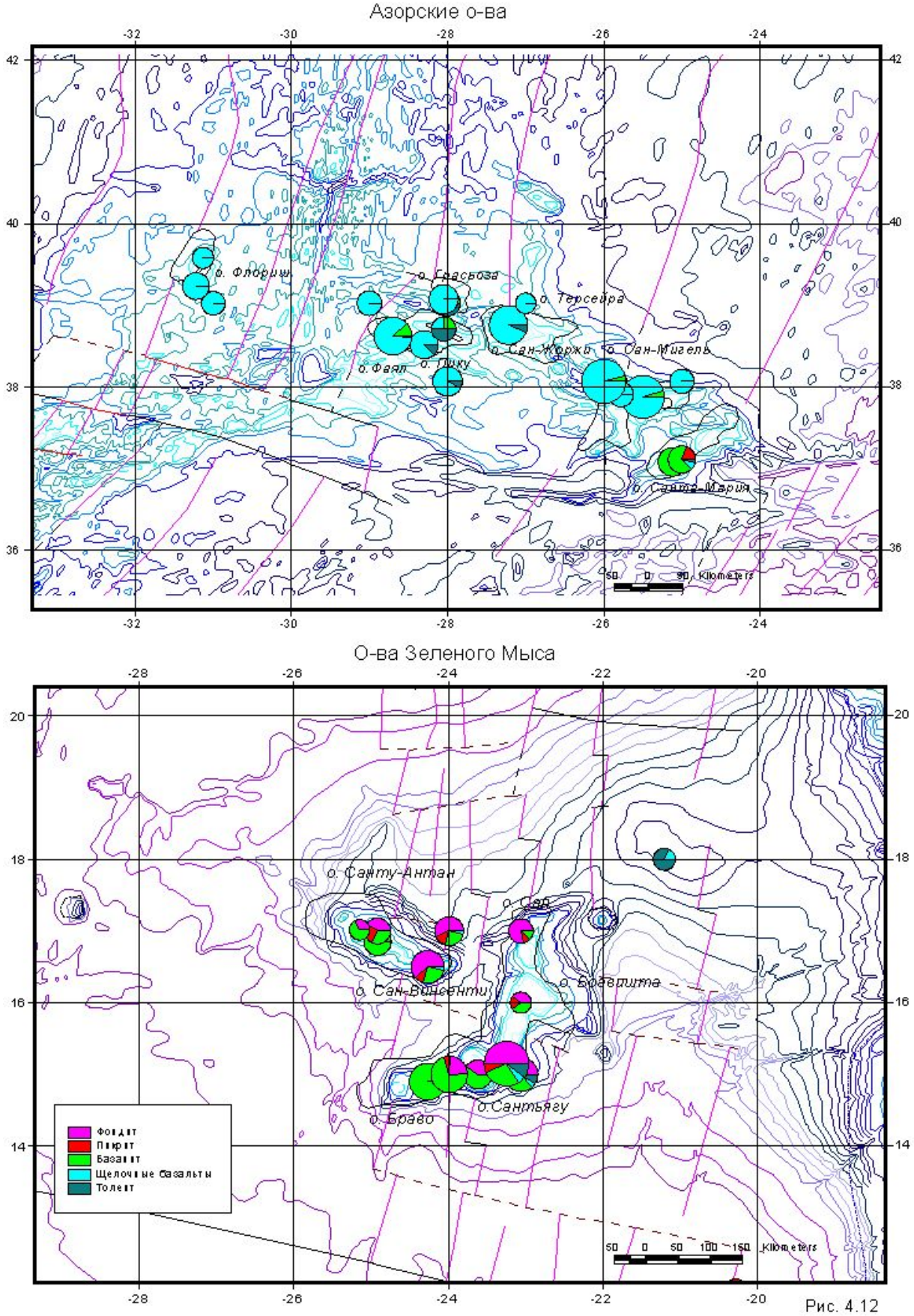


Рисунок 1.18. Петрохимическая зональность (соотношение на пай-диаграммах) в пределах вулканических центров Азорского архипелага и о-вов Зеленого Мыса.

На первом этапе можно использовать допущение о равномерном опробовании проявлений вулканических центров и соответствия объемных характеристик вулканической активности и представительностью выборки проб первичных расплавов. Тогда можно использовать диаграммы данного типа для оценки усредненной характеристики химического состава данного вулканического центра. На карте выделяются регионы с устойчивыми ассоциациями определенных типов расплавов. Несмотря на большое разнообразие, можно предварительно выделить 8 петрохимических провинций первичных магм (Рис. 1.16), в которых статистически преобладают различные ассоциации выделенных петрохимических типов. Эти провинции можно более крупно объединить в пять зон:

1) Область северной части Атлантического океана (Исландия, Фарерские о-ва, о-в Ян Майн). Наиболее характерная черта - преобладание щелочных базальтов и толеитовых разностей (четвертый и пятый тип первичных магм). В ассоциациях с ними практически не встречаются фоидитовые магмы. Представители этого магматизма Исландия, о-в Ян Майен. В заметной степени представлен также пикритовый тип. На более южных подводных горах, связанных с трансформными разломами и расположенными в восточной части Атлантики подводными поднятиями, первичные расплавы представлены толеитовым типом.

2) Области западного побережья Африки, о-ва Зеленого Мыса, Канарский архипелаг, Камерунская линия (на Рис.1.16 в эту зону попадает 2 участка). Здесь широкий спектр типов, преимущественно преобладают магмы базанит-фоидитового и щелочно-базальтового типов. Крайне мал объем, или отсутствуют вообще, расплавы толеитового типа.

Отчетливая зональность прослеживается и для о-вов Канарского архипелага, однако она носит нелинейный характер (Рис. 1.18). Очень сходен с Канарским магматизмом магматизм о-вов Зеленого Мыса, здесь также преобладают высокощелочные расплавы первого и третьего типов.

В пределах о-вов Зеленого мыса и Камерунской линии существует отчетливая зональность (рисунок 1.17, 1.18). Для восточных островов Зеленого мыса характерно преобладание фоидитовой группы с пикритами, а для западной группы (о-в Боавишта и Сал) преобладает ассоциация базанитов с фоидитами. На Камерунской линии, при приближении к материку, ассоциация базанитового и фоидитового типа сменяется на ассоциацию щелочно-базальтового типов.

3) Центральная и западная часть Атлантики на широте 30 градуса – Азорский архипелаг. Подводные горы Новой Англии, о-в Мадейра и сопряженные подводные горы (на Рис.1.16 в эту зону попадает 2 участка). Эти области характеризуются высокой магматической активностью, вместе с тем, в отличие от Исландии, здесь толеитовый магматизм проявлен весьма слабо, и практически все первичные расплавы представлены

щелочно-базальтовыми разностями четвертого типа. В пределах Азорского архипелага отмечена закономерная смена типа магматизма с запада на восток. Доля щелочно-базальтовых расплавов уменьшается, и возрастает доля более щелочных тефрит-базанитовых расплавов третьего типа. На крайних западных проявлениях этого магматического центра доля таких расплавов близка к ста процентам, кроме того, отмечены проявления пикритового магматизма (Рис. 1.18). Эта зональность противоположна зональности Камерунской линии.

4) Зона наиболее южного проявления щелочного магматизма. Остров Тристан да кунья и проявления магматизма на Китовом хребте. Представлены щелочные оливиновые базальты и базаниты, широко проявлен толеитовый магматизм.

5) Восточное побережье Южной Америки. Горячие точки в этом районе представлены в основном островными цепями большой протяженности (о-ва Фернандо де Норонья, Триндади). Первичные расплавы представлены преимущественно первым петрохимическим типом – фоидитовым. На о-ве Фернандо де Норонья широко представлен также базанит-тефритовый тип. Характерно отсутствие толеитовых и щелочно-базальтовых разностей. Возможно, этот сегмент можно соединить с зоной возле побережья Африки.

Подводя итог, можно заключить, что разработанная база данных GIM позволила провести анализ петрохимических особенностей внутриплитного магматизма Атлантического океана на совершенно новом уровне. В результате:

- выявлена широтная зональность внутриплитного магматизма Атлантического океана. Зоны преобладания толеитового магматизма с севера на юг сменяются более щелочными типами магм, появляются базанит-тефритовые разности и фоидиты.
- Оценено пространственное размещение в областях внутриплитного магматизма в Атлантическом океане первичных расплавов разного типа.
- Выделено семь областей внутриплитной активности с различной петрохимической специализацией.
- Выявлена внутренняя петрохимическая зональность внутриплитных проявлений. Хотя для некоторых локальных структур отмечена связь распространенности типов магм и положением СОХР, в целом такая связь отсутствует, что свидетельствует о более глубинном, чем граница кора-мантия, заложении магмагенерирующих систем внутриплитного магматизма.

1.7. Редкометальная зональность внутриплитного магматизма Атлантического океана.

Выявленная по макрокомпонентам зональность в составе магм внутриплитного магматизма в свою очередь ставит вопрос о редкометальных особенностях различных

проявлений магматизма, или о латеральной гетерогенности источников внутриплитного магматизма. Вопрос о существовании неоднородностей в мантии поднят достаточно давно. Изначально он основывался на факте различий в изотопных характеристиках, полученных по вулканитам океанических островов, открытием аномальных мантийных зон (зона Дюпал в южней геосфере [Hart, 1984]). Вследствие этого возникала необходимость для объяснения изотопного состава источника привлекать гипотезу существования в мантии различных резервуаров или компонентов, смешение которых позволяло добиться адекватного объяснения вариаций в изотопном составе мантийных источников [Zindler & Hart, 1986; O'Hara, 1998; Zindler et al., 1984; Sims & Hart, 2006]. Литература на этот предмет крайне обширна, однако вопросы о редкоэлементных неоднородностях в мантии затронуты в меньшей степени [Sun & McDonough, 1989; White, 2010; Weaver et al., 1987; Hofmann, 1997; McKenzie & O'Nions, 1995; Dasgupta et al., 2010]. Из недавних интересных работ можно отметить работу [Neumann et al., 2008], в которой составы мантийных источников рассмотрены на основе анализа состава мантийных нодулей из вулканических пород океанических островов. Обзор возможностей и причин крупных латеральных химических неоднородностей в мантии на различных уровнях, сделанный в работе [Anderson, 2006], определяет их возможный масштаб в десятки и сотни километров. Хотя в настоящее время этот вопрос все же остается весьма дискуссионным [Weaver et al., 1986; Graham et al., 1988; Meibom & Anderson, 2004; Kogiso et al., 2004]. Выделенные нами по петрохимическим данным провинции по размерам соответствуют по размеру верхнему пределу таких аномалий.

Наряду с изотопными метками, некогерентные редкие элементы и особенно их отношения широко используются для оценки состава мантийных источников. Общепринято, что:

1. за счет крайне низких величин Кр, в ходе эволюции первичных выплавок из мантии;
2. отсутствия изменения Кр этих элементов относительно друг друга при последующем фракционировании;

вариации содержаний Zr, Ba, Nb, Th, U, Ta, TR и их отношения (Nb/Th, Th/Pb, Nb/La, Zr/Hf и др.) в породах океанических островов напрямую отражают состав мантийных источников.

Однако, если по изотопным меткам удалось локализовать проявления внутриплитного магматизма с определенным изотопным составом источника (по выражению из работы [Sun & McDonough, 1989] – mapping), то по редким элементам такие зоны не установлены. В некоторых ранних работах [Allegre et al., 1987] даже предполагалось, что гетерогенность OIB источников значительно меньше, чем источников MORB.

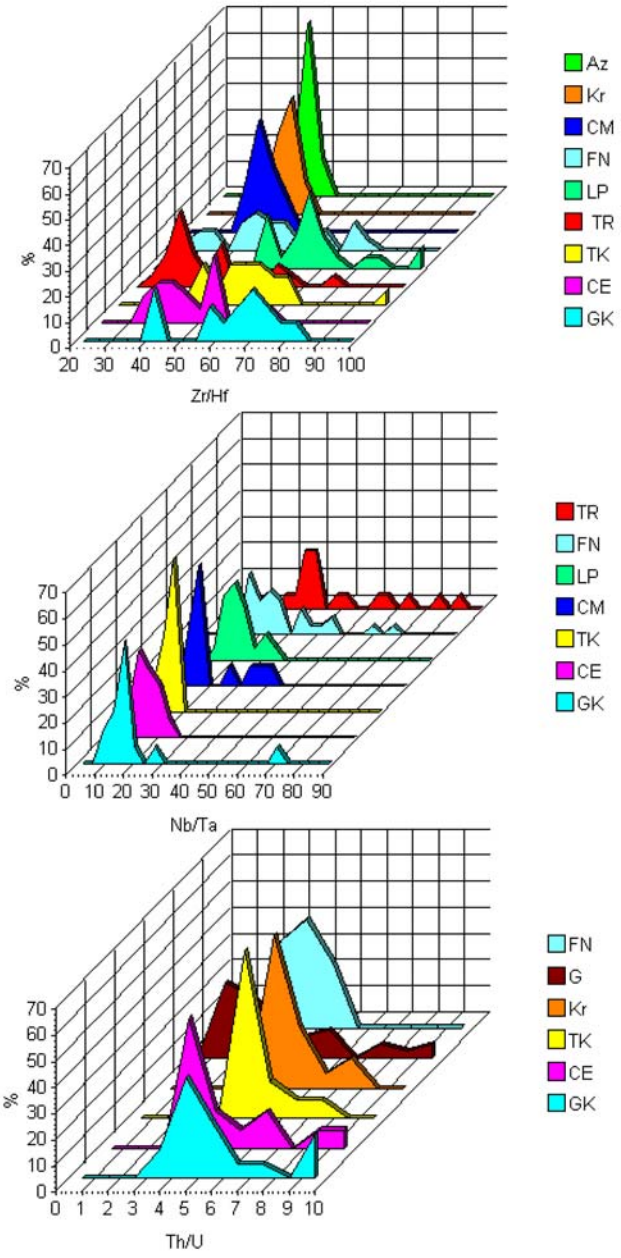


Рисунок 1.19. Гистограммы распределения Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U в вулканических сериях океанических островов. Условные обозначения:

GK - о-в Гран Канария, **CE** - о-в Святая Елена, **TK** - о-в Тристан да Кунья. **TR** - о-в Триндади, **LP** - о-в Ла Пальма, **FN** - Фернандо де Норонья **G** - Галапагосский архипелаг - наши данные из работы [Асавин и др., 1994];

CM - о-в Мао (архипелаг Зеленого Мыса) данные [Furnes & Stillman, 1987];

Kr - о-в Кергелен данные [Giret, 1983];

Az - Азорский архипелаг данные [White et al., 1979];

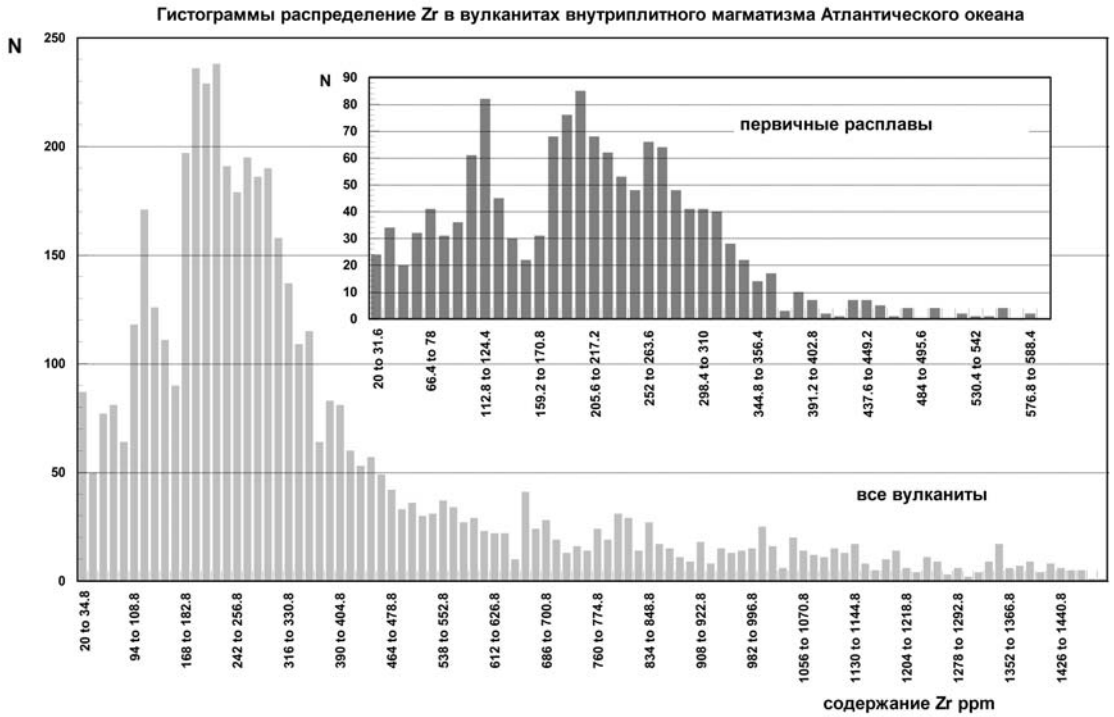


Рисунок 1.20. Гистограммы распределения Zr в вулканитах океанических островов Атлантического океана.

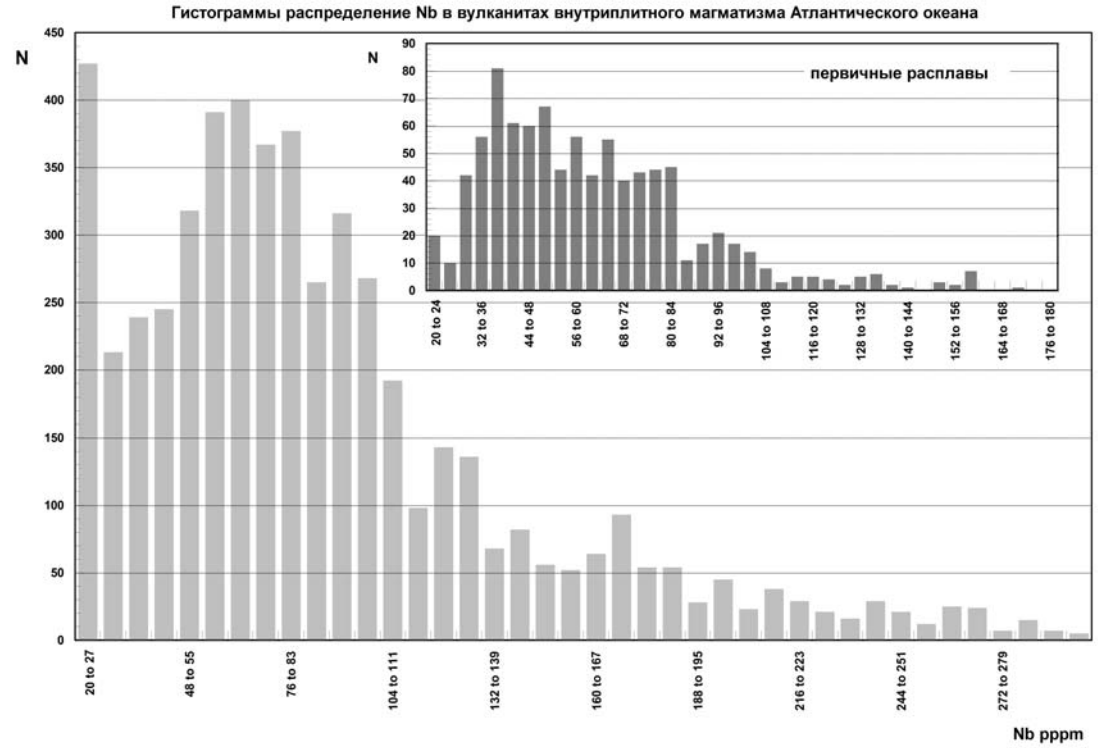


Рисунок 1.21. Гистограммы распределения Nb в вулканитах океанических островов Атлантического океана.

На рисунке 1.19 показаны гистограммы отношений редких литофильных элементов в вулканических сериях ряда океанических островов. Наблюдаются достаточно широкие

вариации этих значений. Мантийное значение Zr/Hf отношения – 36 [McDonough & Sun, 1995], во многих сериях превышено в два и более раза, Nb/Ta отношение (в мантии 17) также варьирует, величина Th/U в вулканитах также может быть существенно больше или меньше мантийного значения (4).

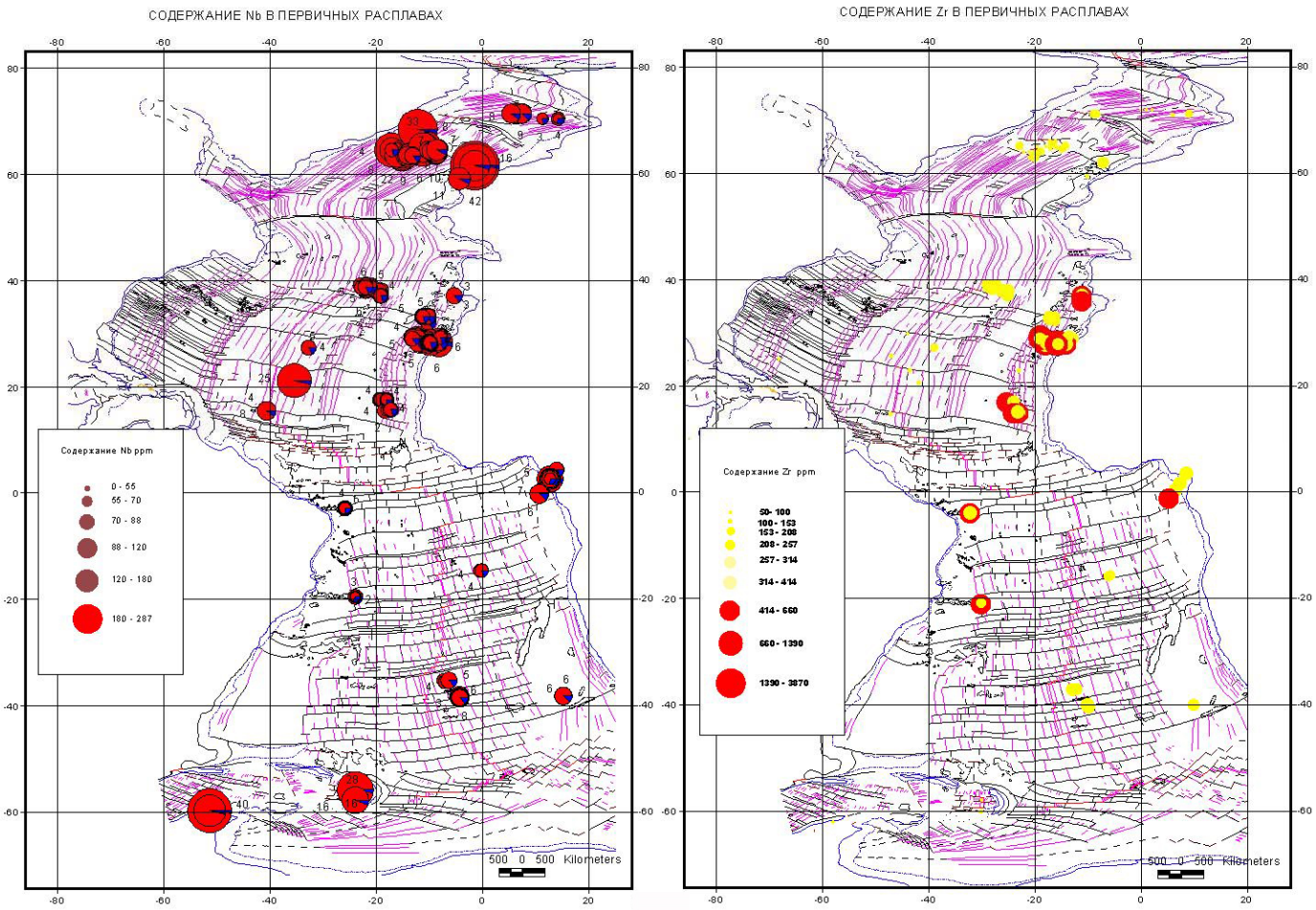


Рисунок 1.22. Распределение Zr и Nb в вулканитах океанических островов Атлантического океана.

На картах отчетливо выделяется центральная зона Атлантики, ранее в этой зоне выделены проявления с преобладанием высокощелочных первичных расплавов – базанитов, фоидитов. Зона характеризуются высокими содержаниями циркония и тория, пониженными ниобия, высоким Th/U отношением. Северные проявления внутриплитного магматизма с преобладанием толеитового и щелочно-базальтового магматизма также отличается редкоэлементным составом – высоким содержанием ниобия, низким тория. Разница концентраций редких элементов в выделенных зонах весьма значительна и достигает порядка величин. Гистограммы распределения редких литофильных элементов (Рис. 1.20, 1.21) также далеки от гаусового распределения, что подтверждает гетерогенность

распределения редких элементов в мантийных выплавках. На Рис. 1.22, 1.23 представлены карты распределения Zr и Nb, Th и U в первичных расплавах.

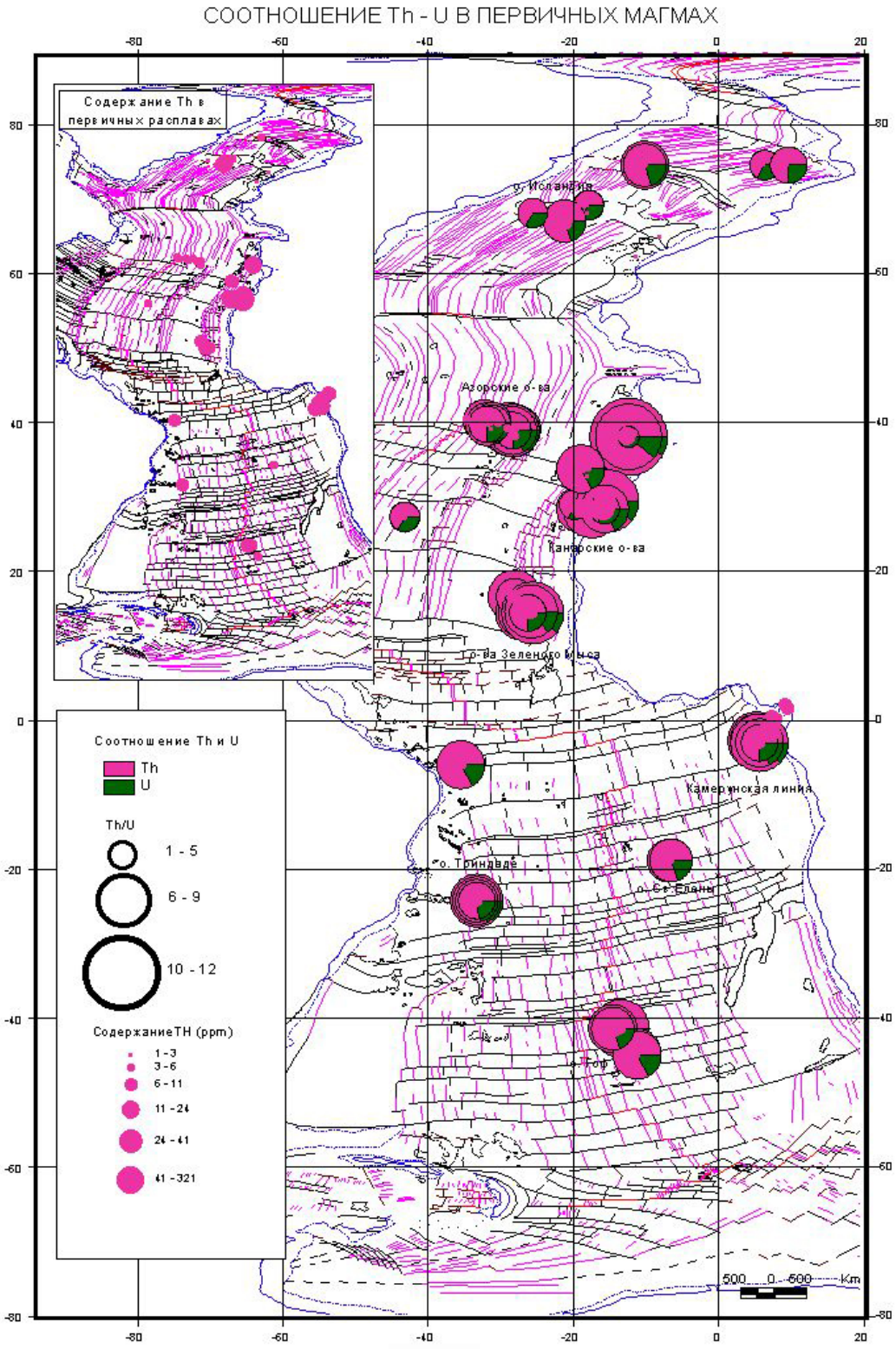


Рисунок 1.23. Распределение Th и U в вулканитах океанических островов Атлантического океана.

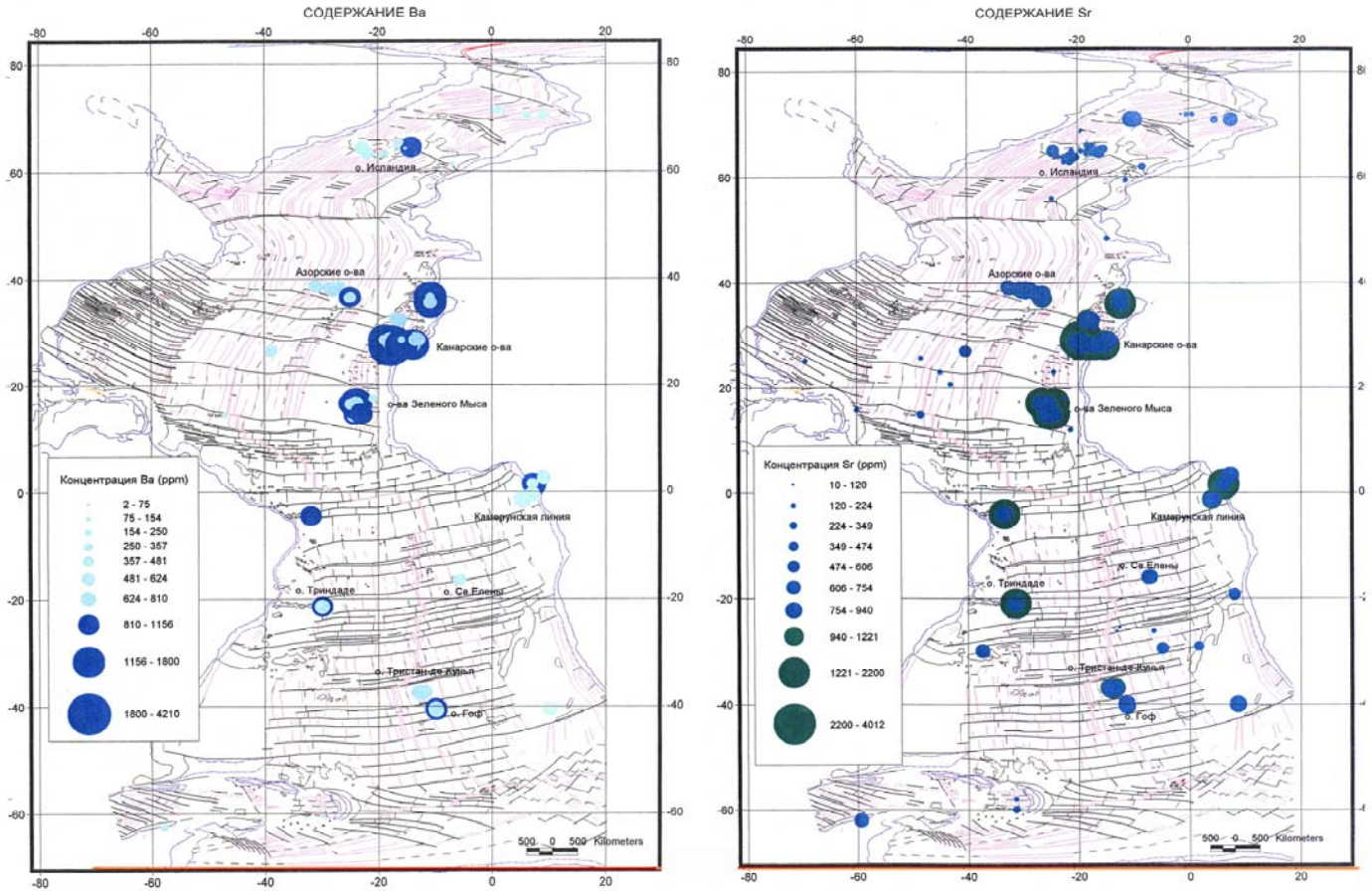


Рисунок 1.24. Распределения Ba и Sr в вулканитах океанических островов Атлантического океана.

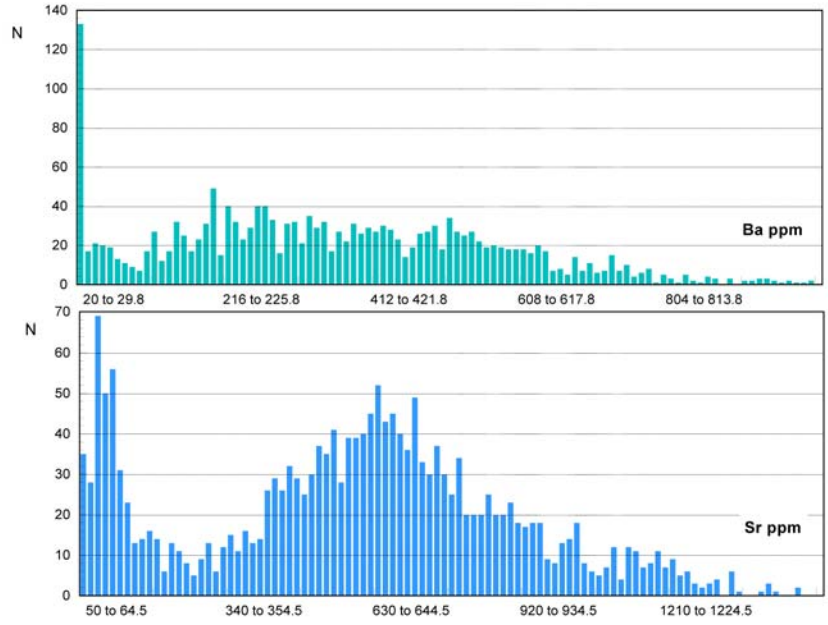


Рисунок 1.25. Гистограммы распределения Ba и Sr в первичных расплавах океанических островов Атлантического океана.

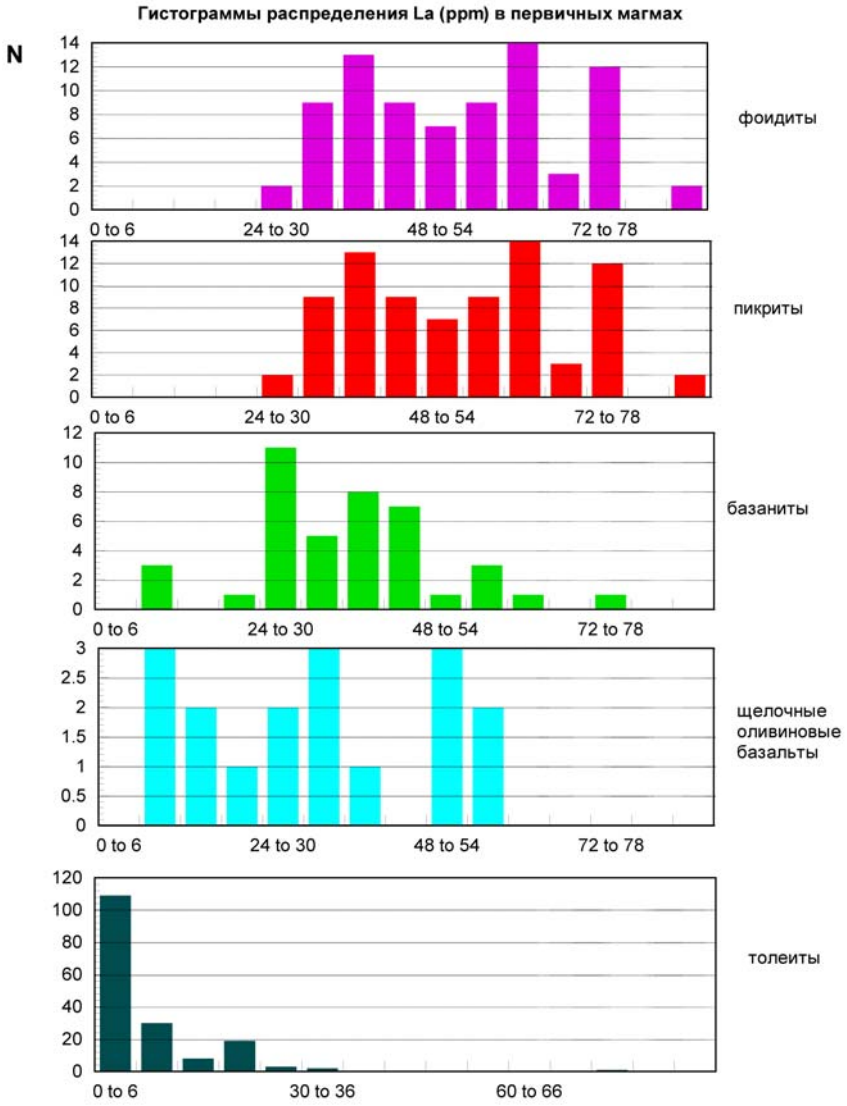


Рисунок 1.26. Гистограммы распределения La в разных типах первичных расплавов океанических островов Атлантического океана.

Гетерогенность, выявленная нами, хорошо проявляется и на примере Sr и Ba (Рис.1.24). Максимальные концентрации этих элементов в первичных расплавах соответствуют проявлениям с большой долей базанитовых расплавов. Разница в содержаниях этих элементов в разных проявлениях также очень значительна. Отсутствие ярко выраженного максимума на гистограммах распределения Sr и Ba в первичных расплавах подчеркивает существование пространственной гетерогенности в распределении этих элементов.

Наряду с очень высокими содержаниями бария (более 2000 ppm), имеются вулканиты близкие первичным магмам с очень низкими содержаниями бария – около 50 ppm. Для этих элементов характерно наличие как аномально высоких, так и аномально низких содержаний в первичных магмах. Расплавов с низкими содержаниями довольно много, что отражается на

диаграмме значительным максимумом в области низких концентраций Sr и Ba (Рис. 1.25). Аналогичные закономерности выявлены и для редкоземельных элементов.

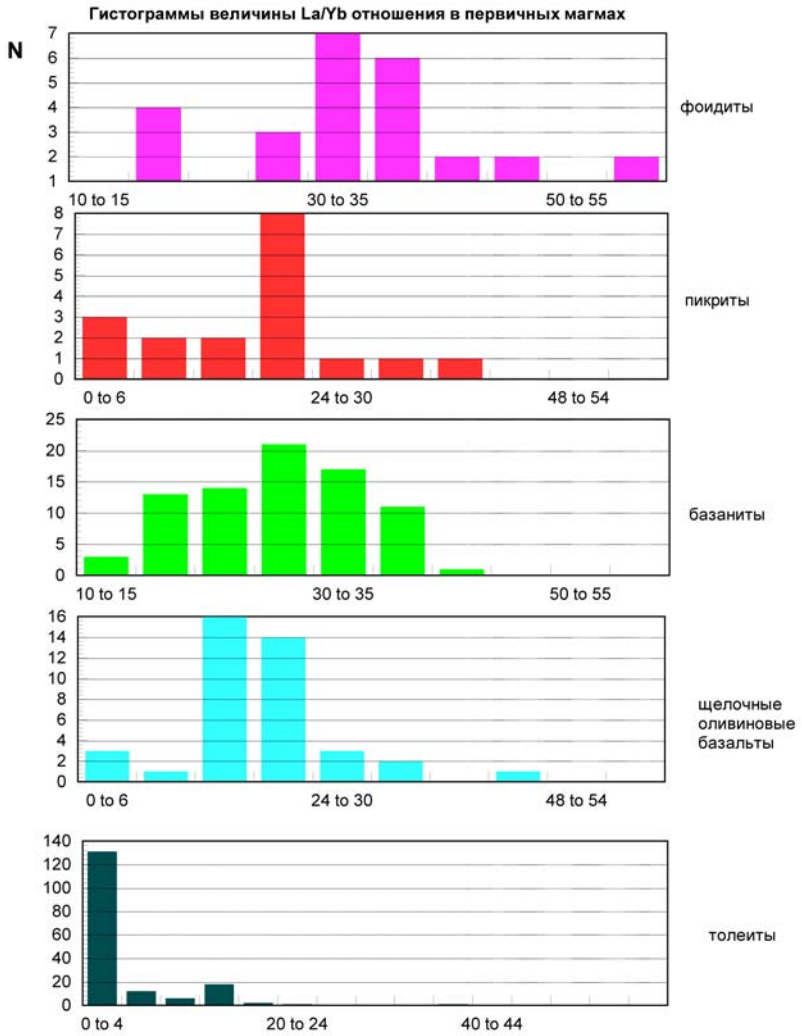


Рисунок 1.27. Гистограммы распределения в La/Yb отношения в разных типах первичных расплавов океанических островов Атлантического океана.

На Рис.1.26 видно, что в высокощелочных первичных расплавах интервал содержаний La очень широк и в разных типах перекрывается почти полностью. То же можно сказать и о соотношении редкоземельных элементов. По величине La/Yb отношения пикриты, базаниты и щелочные базальты почти полностью идентичны, несколько выше La/Yb отношения в фоидитах. Все это позволяет сделать вывод, что редкометальная специализация первичных магм часто не связана с макро составом выплавок. Вследствие чего разные типы первичных расплавов обладают сходными содержаниями и реперными величинами отношений редких элементов. Это достаточно неожиданное наблюдение, из-за которого следует два возможных решения. Либо нам следует предполагать существование различных по содержанию микрокомпонентов источников в мантии, в результате плавления которых генерируются сходные по макросоставу, но разные по содержаниям редких элементов первичные магмы.

Либо в процессе выплавления существенно меняются величины Кр, из-за чего редкометальный состав первичных расплавов может сильно колебаться.

Причины выявленных закономерностей могут заключаться как в аномальном составе мантийных источников проявлений внутриплитного магматизма центральной Атлантики, так и в особенностях процессов генерации щелочных магм. В последнем случае наиболее разработанными механизмами, объясняющими генерацию аномальных по редкоэлементному составу магм, относят процессы метасоматической переработки зон магмагенерации, изменения температурного и окислительного режима плавления мантии. Вследствие этого происходит существенное изменение фазового состава (верлитизация, флогопитизация, карбонатизация мантии) или могут существенно измениться Кр основных мантийных минералов – клинопироксена, ортопироксена, оливина, граната.

Представление о гетерогенности мантийных источников широко обсуждаются в рамках гипотез зональности мантийных плюмов [Hawkesworth et al., 1999; Lopez-Ruiz et al., 2001; Nakagawa, 2002; Spiegelman & Kenyon, 1992; Davies, 2011] и рециклинга древней коры [Allegre, 2002; Workman, 2005].

Однако тема данного исследования – вариации Кр как причина редкометальной гетерогенности первичных расплавов практически не рассматривается. С этой точки зрения анализ данных по вариациям Кр в природных магмах может дать больше оснований для заключения о первичной неоднородности мантийных источников.

Из пяти выделенных здесь типов первичных магм в следующих разделах мы проведем анализ колебаний Кр в трех из них, наиболее щелочных: фоидитовых, пикритовых, шелочно-оливин базальтовых. Опираясь на сделанные оценки колебаний парных отношений редких элементов, попробуем выяснить, можно ли получить такие колебания за счет изменения Кр при эволюции расплавов.

1.8. Заключение

Выявленная нами геохимическая зональность в пределах отдельного проявления внутриплитного магматизма (архипелага или линейной цепи подводных гор) может быть связана с химической зональностью мантийных плюмов, в конечном счете, генерирующих вулканизм горячих точек в океане.

Не исключено, что отсадка первичных магматических фаз на начальных стадиях миграции первичных расплавов за счет вариаций Кр также могла приводить к возникновению расплавов с разным содержанием редких элементов. Перечисленные возможные причины гетерогенного распределения редких элементов в первичных расплавах многочисленны и не достаточно изучены в настоящее время. Для однозначного выбора

одной или нескольких из них в качестве ведущей необходим как минимум детальный анализ вариаций Кр при формировании первичных магм.

Кроме того, следует подчеркнуть, что по нашему мнению необходимо продолжить исследование выделенной зональности с использованием других элементов, конкретных геохимических моделей и вытекающих из них построений и расчетов. Выполненная работа является только первым шагом к пониманию редкоэлементной гетерогенности первичных расплавов.

Подводя итог анализу распределения редких элементов в вулканитах, близких по составу к первичным расплавам внутриплитного магматизма Атлантического океана, можно сделать следующие выводы:

1. Установлены значительные колебания отношений редких литофильных элементов Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U, Zr/Nb как в пределах отдельных островных вулканических серий, так и систематические для отдельных проявлений внутриплитного магматизма.
2. Установлены значительные (на два порядка величин) колебания содержаний Sr, Ba в расплавах близких первичным выплавкам, и пространственная неоднородность в распределении этих элементов. Максимальные концентрации бария и, в меньшей степени, стронция связаны с вулканизмом островов, где высока доля базанитовых расплавов.
3. Выявлена глобальная геохимическая неоднородность в отношении редкоэлементного состава первичных магм OIB Атлантического океана, которая совпадает с установленной по макрокомпонентам петрохимической зональностью. Проявления внутриплитного магматизма центральной Атлантики, где преобладают высокощелочные разновидности первичных магм (фоидиты, базаниты), характеризуются пониженным содержанием Nb повышенным Ba, Zr, Th, LTR.

Из полученной новой информации и материала данной главы вытекает первое защищаемое положение данной работы:

На основе разработанного банка данных GIM по геохимии внутриплитного магматизма Атлантического океана, с использованием ГИС-технологий, установлена пространственная гетерогенность в редкоэлементном и петрохимическом составе вулканических центров. Выявлены значительные вариации отношений элементов геохимических аналогов (Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta, Zr/Nb) в природных вулканических сериях океанических островов. При фракционировании расплавов и постоянстве величин Кр такие вариации возникнуть не могут.

Глава 2

Ультраосновные расплавы

2.1. Введение

Пикриты - один из наиболее важных типов первичных щелочных магм. Он широко представлен в продуктах внутриплитного магматизма океанических островов. Кроме того на о-ва Горгона в Атлантике наряду с пикритами широко представлены пирокластические и лавовые разновидности еще более магнезиальных пород близких к меймечитам. В наших полевых работах на островах Атлантики нам не удалось собрать достаточно представительную коллекцию пикритов, поэтому исследование данного типа расплавов мы провели на материалах, собранных на Маймеча-Котуйской провинции. Наиболее известной области развития щелочного ультраосновного вулканизма, где пикритовые и меймечитовые расплавы представлены очень хорошо.

Данные по величинам Кр в пикритовых природных расплавах (преимущественно ультраосновного состава) близких к первичным магмам, представляют большой интерес. Именно на начальных стадиях эволюции на большой площади расплавленных областей мантии формируется редкоэлементная и металлогеническая специализация магматических провинций и крупных интрузивных тел. Вместе с тем, работ, посвященных вариации Кр в природных ультраосновных вулканитах, очень мало. Хотя экспериментальные исследования Кр редких элементов в этих расплавах проводились достаточно часто. Поэтому в данной части работы мы исследовали распределение редких элементов между минералами вкрапленниками и основной массой ряда ультраосновных вулканитов – меймечитов, щелочных пикритов, анкарамитов (пикрито-базальтов).

Задачей исследования была оценка вариаций Кр редких элементов для основных минеральных фаз порфировидных природных вулканитов – оливина и пироксена, а также оценка основных факторов, обуславливающих эти вариации и поиск характерных отличий Кр в ультраосновных расплавах различной щелочности.

2.2. Геологическое положение ультраосновных вулканитов провинции и каменный материал для исследования ультраосновного вулканизма и описание проб

Исследованные образцы в основном были собраны во время полевых работ на Маймеча-Котуйской провинции (крайний юг Таймырского полуострова, бассейн р. Хатанги), которые проводились с 1983г. автором совместно с Л.С. Егоровым (институт ВНИИокеангеологии г. Санкт-Петербург). С 1987 г. и по 2002г. работы проводились самостоятельно.

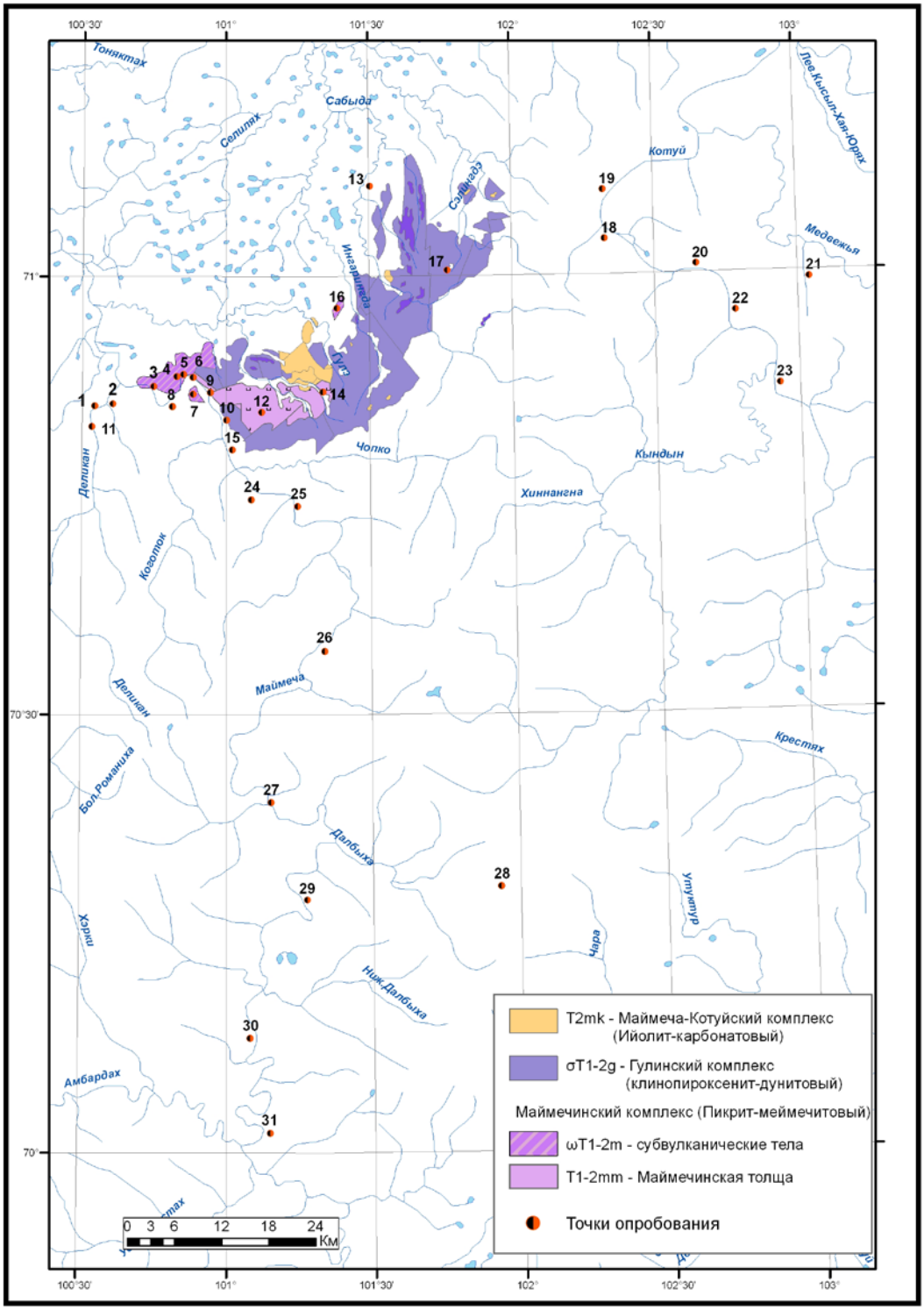


Рисунок 2.1. Места опробования дайкового и вулканического комплекса Маймеча-Котуйской провинции. Образцы в точках: **1** - 87_222, 87_223, 87_221, 87_220; **2** - 87_224; **3** - 87_231, 87_232, 87_226; **5**-; **4**- 85_50, 85_51, 85_52, 85_54, 85_55; ГХ30, ГХ31, ГХ27; **5**- 87_209, 87_210, 87_211, 87_212, 87_213, 87_215, 87_216, 87_217; **6**- 50С, ГХ29, ГХ32, ГХ33, ГХ34, 87_218; **7**- GZ3842, Г3-2028; **8** - 2mg2, 251_2, 87_196, 87_199, 87_200, 87_201, 87_202, 87_204; **9**- 85_35, 85_36, 85_38, 85_39, 85_40, 85_42, 85_43, 85_44, 85_46, 85_47; **10**- mc, 87_207, 87_214; **11**- Г9-780; **12**- ГХ38; **13**- 9722; **14** - 9771; 9765; **15**- 85_25, 7865; **16** - 85_66; **17** - 872_52; **18** – 8313, 9617; **19** – 0015, 0019, 0022; **20** – 0014; **21** – 9610; **22** – 9612; **23** – 977; **24** - 85_24, 85_26, 85_27, 85_28; **25** - 85_19, 85_22; **26** - 87_195, 87_197, 87_198; **27** - 872_27, 872_30; **28** - 87_48, 87_50, 87_51; **29** - 87_189; **30** - 87_192, 9617; **31** - 87_193;87_194.

Опробованы ультраосновные и щелочные вулканиты и дайки в обнажениях по рекам Маймеча и Котуй, а также в районах щелочных массивов Гули, Одихинча, Долбыха, Кугда. Места опробования представлены на рисунке 2.1. Благодаря любезности сотрудников Полярной геологоразведочной экспедиции в 1987-2002г. удалось отобрать ряд образцов меймечитов и пикритов из керна пробуренных на Гулинском массиве скважин (Г-1,3, 9,11, 35). Нами изучено 97 образцов порфировидных ультраосновных вулканитов, преимущественно отобранных в дайках и лавовых потоках. Отдельные образцы взяты из пирокластических толщ, содержащих бомбы и лапиллии. На основе собранного материала нами разработан ГИС-проект «магматизм Маймеча-Котуйской провинции». Проект представлен в Интернете по адресу http://simplegis.ru/geohim_guli/ и http://mapviewer.ru/geohim_guli/. При разработке этого проекта мы использовали новые технологии программирования SilverLight и Flashmap, что позволило включить помимо текстовой атрибутики графические рисунки.

Отобранные ультраосновные и щелочные вулканиты стратиграфически относятся к маймечинской, дельканской и арыджанской толщам Маймеча-Котуйской провинции. Часть опробованных даек, видимо, непосредственно связаны с малыми интрузиями – Одихинча, Долбыха, Кугда.

Большинство исследователей связывают вулканизм этой провинции в более глобальном масштабе с общим проявлением траппового магматизма на рубеже Перми и Триаса [Золотухин и др. 1986; Fedorenko & Czamanske, 1997; Arndt et al., 1998, Ivanov 2007; Sobolev, 1963; Carlson et al., 2006]. На Маймеча-Котуйской провинции представлена северо-западная часть этого проявления траппового магматизма Сибирской платформы.

Тектоническая приуроченность магматизма к системе разломов, оперяющих Енисей-Хатангский прогиб, определяет преимущественно смену расположения различных фациальных зон вулканических структур с запада на восток. В то же время приуроченность к северному склону Анабарского щита и границе с Тунгусской синеклизой, по-видимому, приводит к формированию зональности интрузивной активности с ориентировкой юг-север. Зональность плутонического магматизма отражается в закономерной смене вещественного состава полифазных плутонов вероятно за счет изменении степени эрозионного среза [Егоров, 1991; Эпштейн, 1994]. В южных интрузиях щелочные, поздние интрузивные фазы преобладают над ультраосновными, тогда как на севере ультраосновные фазы распространены в большей степени.

Гулинский блок, где располагаются породы маймечинской свиты, тектонически приурочен к пограничной зоне между северной границей Анабарского щита и более поздними структурами Хатангской впадины, окаймляющей Сибирскую платформу с севера. На западе Анабарская антеклиза сменяется Тунгусской синеклизой, представляющей собой ведущую структуру, контролирующую трапповый магматизм Сибирской платформы. Вулканизм Маймеча-Котуйской

провинции относительно основного поля трещинных трапповых излияний Сибирской платформы формирует северо-восточный аппендикс протяженностью около 600 км и шириной около 80 км, расположенный вдоль Хатангского палеорифта (северной части Хета-Енисейской системы раздвигов). Эта система рифтов, по-видимому, заложена еще в раннекембрийское время, когда Сибирская плита была соединена с Северо-Американской плитой (Лаврентием) [Веселовский и др. 2003; Веселовский 2006; Веселовский и др. 2009; Sears & Price 2000; Allen et al., 2006]. Позднее на рубеже перми и триаса в этой области произошла мощная активизация магматизма, которая, по мнению ряда исследователей [Добрецов, 1997; Saunders et al., 2005; Rosen et al., 2009], является результатом поднятия мантийного суперплюма, центр которого располагался примерно на 100 км западнее Гулинского плутона.

2.3. Возрастные датировки вулканизма Маймеча-Котуйской щелочной провинции

Со времени открытия Гулинского массива и выделения Маймеча-Котуйской щелочной провинции стоял вопрос о соотнесении вулканической и интрузивной активности с магматизмом, проявленным на рубеже перми и триаса. Уже в первой работе Ю.М. Шейнманн приводит корреляцию между стратиграфическими вулканогенными комплексами Маймеча-Котуйской провинции и трапповыми комплексами западных и юго-западных регионов [Шейнманн, 1947; Шейнманн, 1955; Геншафт 2001] и пытается выяснить связь и последовательность излияния щелочных и толеитовых расплавов. Несмотря на большое количество работ на эту тему, ряд вопросов остается до сих пор дискуссионным.

Шейнманн М.И., начиная с нижних частей разреза, напрямую сопоставлял щелочные вулканиты и ранние толеитовые траппы, при этом он полагал, что в Маймеча-Котуйской провинции вулканическая активность заканчивается значительно раньше, чем в центральных регионах Сибирской платформы. В результате современных исследований [Fedorenko & Czamanske, 1997; Ivanov et al., 2005; Золотухин и др., 1986; Егоров, 1995] возрастная и фациальная корреляция выполнены на большом фактическом материале.

На рис.2.2 на основе систематизации опубликованных данных показано современное представление о совмещении стратиграфических разрезов вулканизма Маймеча-Котуйской провинции и других трапповых провинций Сибирской платформы. На рис. 2.2 приведена часть данных из этих работ для Норильско-Хараелахского, Хантайско-Рыбнинского и Хетского районов (Северо-восточных и Северных) траппового магматизма. Обзор возрастов вулканитов, проведенный в работе Иванова [Ivanov 2007] показывает, что большая часть базальтов изливалась в узком временном интервале 245-255 млн. лет. В работе [Золотухин и др., 1986] предполагалось, что вулканическая активность на Маймеча-Котуйской провинции возникла на средних этапах общей истории формирования траппового магматизма Сибири.

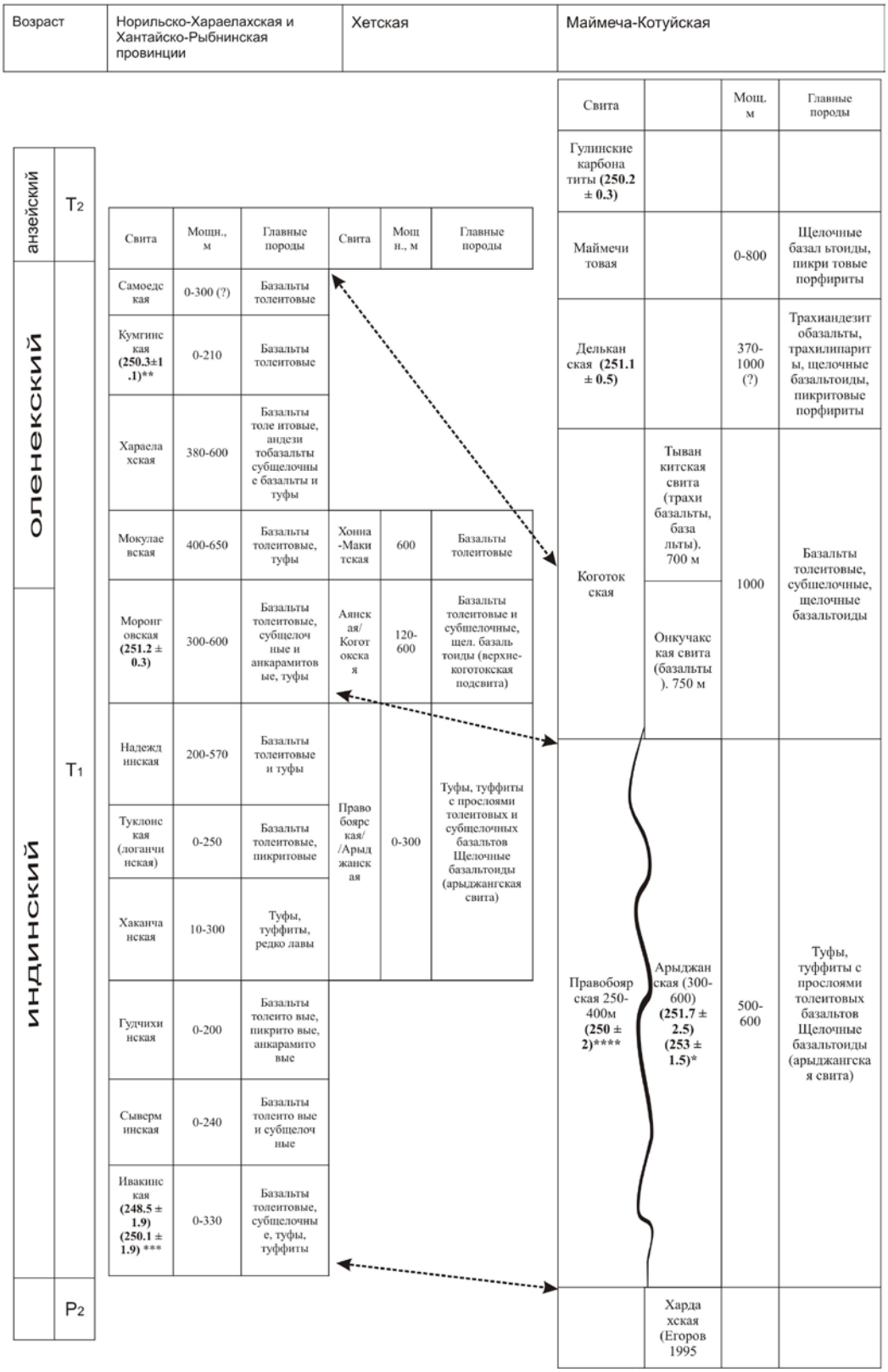


Рисунок 2.2. Стратиграфические колонки различных районов траппового магматизма Сибирской платформы и Маймеча-Котуйской провинции. Жирным шрифтом выделены оценки абсолютного возраста свит:

(**252.1 ± 0.4**) – млн. лет по [Kamo et al., 2003] (U-Pb метод);

* - возраста млн. лет по [Basu et al., 1995], (Ar/Ar метод);

** - возраста млн. лет по [Reichow et al., 2009] (Ar30/Ar40 метод);

*** - возраста млн. лет по [Venkatesan et al., 1997];

**** - возраста млн. лет по [Веселовский и др. 2003; Веселовский и др. 2006] (палеомагнитный метод);

По мнению этих авторов, весь вулканогенный комплекс Норильского района от ивакинской до мокулаевской свиты коррелирует с правобоярской (арыджанской) свитой.

Таким образом, щелочной магматизм начинается позже и завершает общую активность траппового магматизма. Существуют данные о более поздних внедрениях интрузий - Далдыканского траппового силла [Ivanov et al., 2005]. Время его внедрения соотносится этими авторами с низами дельканской вулканической толщи Маймеча-Котуйской провинции. Однако эти интрузии рассматриваются как последние отголоски событий главной фазы, а в целом это не меняет точку зрения, что щелочной магматизм завершает трапповый магматизм Сибирской платформы.

В старых работах Федоренко с соавторами и ПГП "Норильскгеология" [Fedorenko & Czamanske, 1997; Валетов и др., 1998] приводится сходная стратиграфическая последовательность норильских вулканических свит, однако имеются определенные отличия. Все они отнесены к раннему триасу (T_1) и в стратиграфическом разрезе располагаются выше Самоедской свиты. К T_2 отнесена только маймечинская толща, (тогда как в работе [Золотухин и др., 1986] к T_2 отнесены и хаерлакская и самоедская толща). Существенным моментом является и то, что значительно опущена нижняя возрастная граница вулканизма Маймеча-Котуйской провинции. Фактически признается одновременность начала проявлений траппового магматизма на всех частях Сибирской платформы. Из сегодняшних представлений это не так. Существовали значительные временные перерывы и миграции центров вулканических проявлений в пространстве.

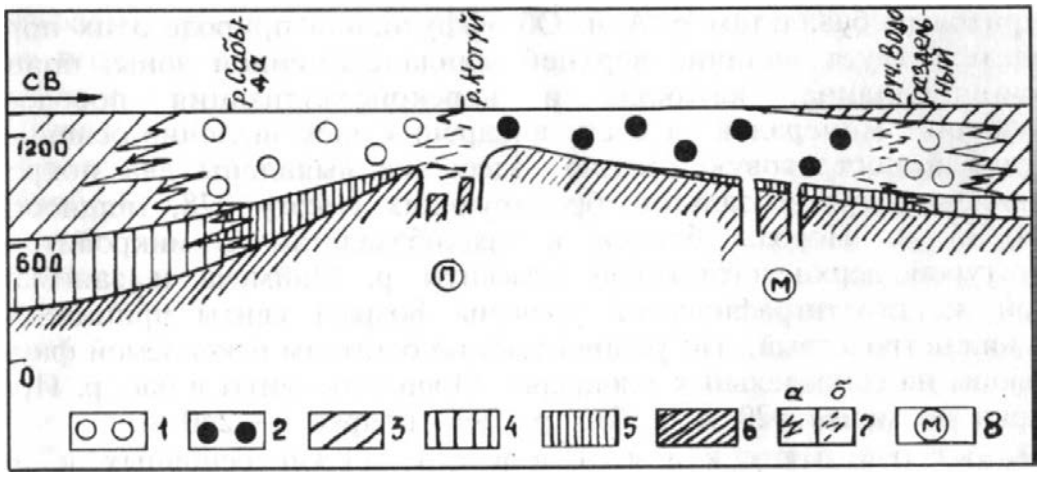


Рисунок 2.3. Схема латеральной зональности лавового поля арыджанской свиты рис 1 из работы [Егоров, 1995].

1 —арыджанская толща периферийные зоны (преимущественно авгититовые и лимбургитовые лавы); 2 — центральная зона арыджанской толщи (преимущественно мелилитовые и меланефелинитовые лавы, трахибазальты и трахиандезибазальты); 3 — базальты коготокской свиты; 4 — базальтовые туфы правобоярской свиты; 5 — щелочно-ультраосновные туфы хардахской свиты; 6 — терригенные отложения перми; 7 — латеральные переходы: а — межформационные, б — внутриформационные; 8 — проницаемые зоны: П — Потокойская, М — Медвежинская.

Оценить мощности вулканических толщ в сопоставляемых районах достаточно сложная задача. Это связано с большой фациальной изменчивостью и вариациями мощности по латерали (что, по-видимому, объясняется сложным палеорельефом Маймеча-Котуйской провинции) (Рис. 2.3).

Однако можно считать, что по мощности вулканитов Норильско-Хараелахская провинции и Маймеча-Котуйской вполне сопоставимы и близки к 2.5-3 км. Из рисунка 2.2 видно, что тем не менее, на разных этапах формирования трапповых покровов темпы накопления вулканитов в провинциях были достаточно разными. На начальных этапах вулканизм в Норильско-Хаерлакском районе был более активен, зато потом активность вулканических извержений в Маймеча-Котуйской провинции преобладала над вулканизмом других провинций.

Из оценок абсолютного возраста вулканитов (представленных на Рис. 2.2) очевидно, что магматическая активность в провинции была кратковременна, и отличалась огромным объемом извержений. Длительность вулканизма по последним данным составляет 1-2 млн. лет при общем объеме интрузивного вулканизма 748.2 тысяч км^3 [Renne et al., 1995; Васильев & Прусская, 1997; Кузьмичев & Голдырев 2007]. В этой связи следует подчеркнуть ведущую роль геологических и петрографо-фациальных методов в анализе временных соотношений, построении и сопоставления стратиграфических колонок и разрезов. При таком, в геологическом смысле мгновенном эпизоде, разрешающая способность изотопно-геохронологических методик, не позволяет решать какие-либо вопросы по оценке последовательностей геологических событий.

Существующие проблемы стратиграфического расчленения вулканитов отражаются в разнице между левой и правой колонками (Рис. 2.2). В ранних работах [Золотухин и др., 1986; Vasiliev & Zolotukhin, 1995] было принято четырехчленное расчленение проявлений вулканизма на Маймеча-Котуйской провинции (снизу вверх - арыджанская-правобоярская, коготокская, дельканская, маймечинская), более поздние детальные исследования позволили выделить среди этих толщ более дробные подразделения.

Поскольку вулканогенные образования в районе р. Котуй залегают непосредственно на пермских красноцветных отложениях, возникает вопрос о положении границы Пермь-Триас и наличии вулканической активности в поздней перми [Будников и др. 2003, Медведев 2004]. Этот вопрос решен не до конца, и, по мнению Егорова Н.В. [Егоров, 1995] можно в низах Арыджанской толщи выделить – Хардахскую серию щелочных меланефелинитов (Рис. 2.2). Фациальную границу между арыджанской и правобоярской толщей Егоров Н.В. проводит по долине реки Сабыда (Рис. 2.3). Напротив, по мнению Федоренко В.А. и геологов ПГП "Норильскгеология" в пермское время не существовало значительных проявлений вулканизма. Низы иванкинской свиты являются первым проявлением вулканизма в отложениях поздней Перми, а основная вулканическая активность началась в раннем триасе с формирования гудчихенской свиты в Норильском районе и правобоярской толщи на Востоке, в Маймеча-Котуйской провинции. Западные исследователи в

настоящее время принимают именно эту точку зрения [Arndt et al., 1995; Arndt et al., 1998; Elkins-Tanton 2005].

Исследования Федоренко [Fedorenko & Czamanske, 1997] позволили ему отказаться от выделения единого коготокского комплекса. Вместо этого он выделяет нижнюю часть комплекса под названием онкучакская свита (преимущественно базальтовая, 750 м мощности), а верхнюю часть как тыванкитскую свиту (трахибазальтов, базальтов 700м мощности). Тыванкитская толща (T_1tv) первые была выделена при геологической съемке М 1:200000 [Валетов и др., 1998]. Верхняя часть коготокской толщи хорошо дешифрируются на фотоснимках, и поэтому граница ее с остальными породами коготокского комплекса рисуется достаточно уверенно. Свита выходит на поверхность полосой шириной до 6 км субширотного простирания от низовья р. Коготок на востоке до верховьев р. Кресты на западе. Ее протяженность около 40 км. Свита сложена маломощными покровами базальтов, трахибазальтов, пород среднего состава, невыдержанными прослоями туфов и кластолав. Нижняя часть коготокского комплекса в работах Полярной партии ПГП «Норильскгеология» оставлена без переименования (коготокская толща), и слагающие этот комплекс три подпачки в сумме дают мощность около 900м. Для понимания возраста Гулинского плутона важно подчеркнуть, что на его южных и юго-западных контактах хорошо видно прорывание этих вулканитов ультраосновными породами первой интрузивной фазы. Рвущие контакты Гулинского плутона между коготокской (тыванкинской) свитой на южном контакте и несогласие между маймечинской и дельканской свитами дают основание оценить время внедрения дунитов Гулинского плутона как после дельканское.

Еще одной важной проблемой стратиграфии вулканитов Маймеча-Котуйской провинции является соотношение дельканской и маймечинской свит. Эта проблема также тесно связана с оценками возраста внедрения Гулинского плутона и роли меймечитовых лав в формировании плутона.

Некоторое время назад активно дискутировался вопрос о маймечинской толще как о стратифицированном вулканогенном образовании. Тогда, крупнейшие исследователи Гулинского плутона и Маймеча-Котуйской провинции Ю. Р. Васильева и В. В. Золотухина [Васильев & Золотухин, 1975] полагали, что меймечиты не формируют пирокластические и лавовые толщи, а представлены субвулканическими телами, зонами закалки и тектоническими брекчиями (которые и напоминают туфы). Кроме того, считалось, что меймечитовые лавы в дельканской толще отсутствуют. Однако работы Полярной партии показали, что пирокластические ультраосновные вулканиты существуют, и они представлены туфами, лапиллиевыми туфами и лавобрекчиями. Эта же точка зрения подтверждается и более поздними исследованиями [Васильев 2006].

До результатов бурения на Гулинском массиве скважин Г-1, Г-2 и Г-3 Полярной партии ПГП, точка зрения на соотношение вулканитов маймечинской свиты и дунитов Гулинского плутона активно дискутировалась. После бурения в разрезах скважины Г-1,2 установлено переслаивание

дунитов и меймечитов (местами участки пикритов), что, по мнению геологов Полярной партии ПГП [Валетов и др., 1998], доказывает факт близко-одновременного формирования дунитов и меймечитовых субвулканических тел и даек, а также более поздних лавовых и пирокластических покровов маймечинской свиты. Небольшие выходы меймечитовых лав на левом берегу р. Маймеча вплоть до устья реки Делькан гипсометрически сближают вулканиты дельканской и меймечитовой стратиграфических единиц. В устье Делькана они даже располагаются ниже, чем дельканские отложения. Чтобы объяснить возникшее противоречия между более молодым возрастом меймечитовых лав и их расположением ниже дельканского комплекса, необходимо предполагать существование мульды размыва или иной отрицательной морфологической палеоструктуры. Представление о меймечитах как части вулканоплутонического Гулинского комплекса (остатках кальдеры, системы вулканических конусов) предполагает возможность значительных локальных колебаний по мощности, резкой смены фаций вулканических отложений, обусловленных сложным рельефом палеовулканического центра [Васильев & Золотухин, 1975; Васильев 2006]. Такое представление подтверждается открытиями вулканических структур центрального типа, как на правом, так и на левом берегах реки Маймечи [Васильев 2006]. Таким образом, участки меймечитовой свиты, картируемой внутри массива, рассматриваются как крупные останца кровли плутона, в дайково-субвулканический комплекс как одновременный с основной интрузивной фазой ультрамафитов.

Все эти установленные геологические соотношения заставляют предполагать, что время формирования основной интрузивной фазы Гулинского плутона составляло 251 млн. лет, причем отклонения от этого возраста могло быть не более 0.2-0.5 млн. лет. Изучение геологического строения Гулинского плутона и, особенно его щелочных составляющих и карбонатитов [Егоров, 1991; Васильев & Золотухин, 1975; Эпштейн, 1994], однозначно указывает на их более поздний характер и их внедрение в уже сформировавшиеся структуры ультраосновной части плутона. Следовательно, следует ожидать их более молодой возраст относительно первых интрузивных фаз – дунитов и перидотитов.

2.4. Петрография вулканитов и их петрохимическая классификация.

Петрографическое описание меймечитовых и пикритовых пород детально представлено в работах предыдущих исследователей [Васильев & Золотухин, 1975]. Здесь важно подчеркнуть тот факт, что в подавляющем большинство работ не только по Маймеча-Котуйской провинции, но и по другим районам Мезозойского ультраосновного вулканизма в мире указывается на совмещенность щелочных ультраосновных пикритов с субщелочными меймечитовыми породами. Пикриты в основном встречаются в дайках, пирокластические фации пикритов не описаны. Совмещенность щелочных и субщелочных расплавов подчеркивается тем, что дайки пикритов и

меймечитов располагаются рядом, иногда они непосредственно контактируют друг с другом, может наблюдаться взаимное прорывание одних даек другими, но при этом в целом они относятся к одной стратиграфической пачке и определенно одновозрастны,

В полевых определениях пикриты обычно отличается более мелкопорфировым обликом, меньшими размерами вкрапленников оливина, наличием в основной массе заметных буро-красных лейст слюды, выветрелая поверхность более гладкая, характерные оттенки цвета породы серые, голубоватые. В пределах даек пикритов сортировка вкрапленников слабо выражена, что напротив очень характерно для меймечитовых даек. Меймечиты в дайках характеризуются ярко выраженной порфировой структурой, наблюдаются структуры спенифекс, характерна сортировка вкрапленников параллельно структурам течения, наличие гломеропорфировых и ксеногенных скоплений оливина иногда до формирования дунитовых участков или линз. При выветривании характерные цвета зеленые, выветрелые вкрапленники оливина образуют бугристую, специфическую поверхность породы. Для вкрапленников характерна отчетливая отдельность, по параллельным трещинам которой проникает черная основная масса. Образуются характерные полосатые оливиновые вкрапленники. В лавовых и туфовых разностях оливиновые вкрапленники менее заметны, иногда практически не видны (особенно в лапиллиевых туфах).



Рисунок 2.4.Фотографии меймечитов – дайкового - 87-216, туфового - 87_218, и пикрита -9771.

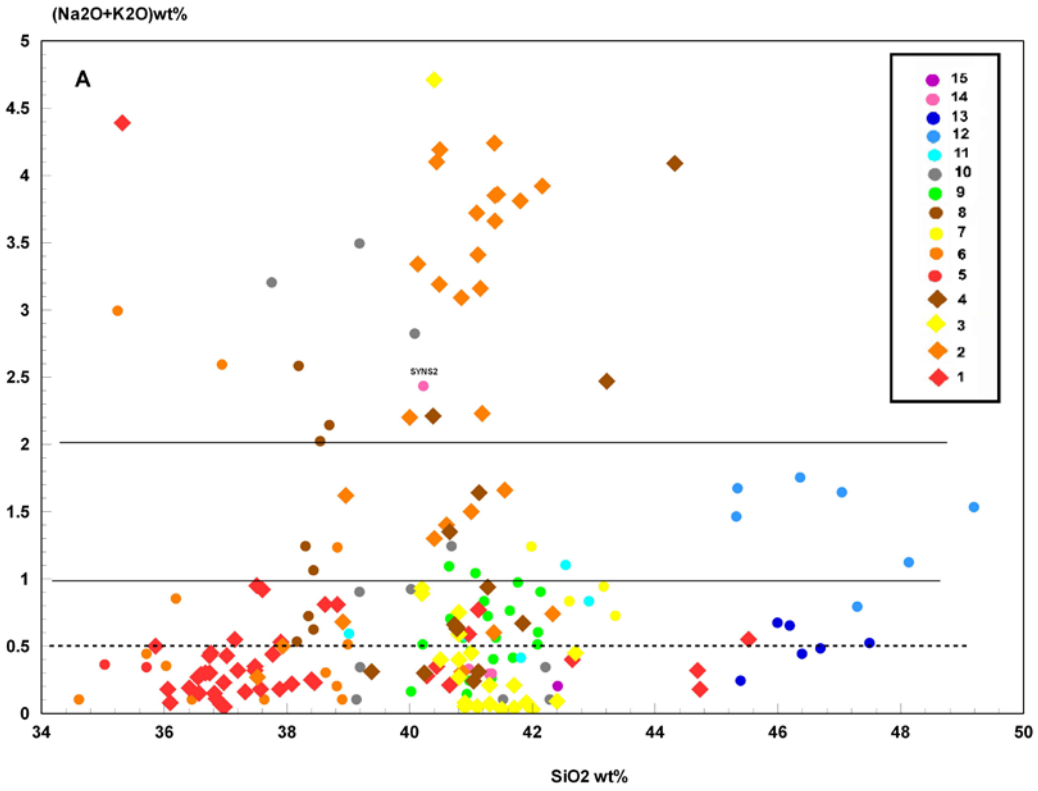
Из сказанного можно заключить, что пикриты достаточно легко в полевых условиях отличить от меймечитов, но это не так. Зальбандовые зоны даек, или маломощные дайки меймечитов очень похожи на пикрит, особенно дайки с крупными вкрапленниками оливина. Только последующая петрохимическая классификация и петрографическое исследование шлифов позволяет разделить эти породы. На фото (Рис. 2.4.) показаны типичные разновидности меймечитов и типичный, свежий пикрит, поскольку взят из керна скважины с большой глубины и практически не подвергся изменениям.

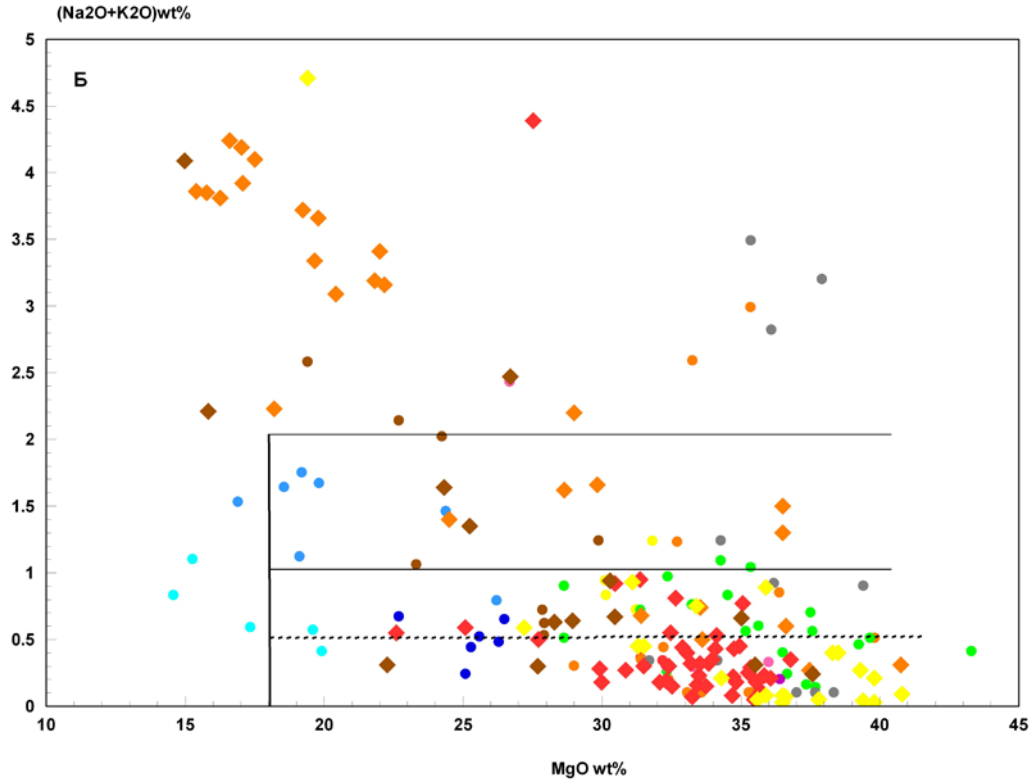
Надо отметить что, несмотря на большое значение фанерозозойских ультраосновных магм для фундаментальных проблем петрологии их изученность остается недостаточной. Для примера, количество анализов коматиитов (архейских и протерозойских ультраосновных вулканитов) в базе данных GEOROCK [http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/] составляет около 6000 анализов, тогда как количество валовых составов меймечитов в ней же всего 115. Петрохимическая классификации меймечита, хотя он и был открыт в 1947 г. [Шейнманн, 1947], была принята только через сорок лет, а в западной литературе она фактически появилась только после публикаций Арндта [Arndt et al., 1995], и до сих пор эти классификации несколько отличаются друг от друга.

В российской литературе на основании выборки в 118 анализов граничное содержание для меймечитов по сумме щелочей принято менее 0.5 (0.43 ±0.14 вес.%) [Магматические горные породы... 1983; Магматические горные породы... 1988], а в западной литературе 2%. Кроме того в западной классификации для отделения пикритов от меймечитов используется предельное содержание MgO в 18%, а в российском петрографическом Кодексе [Петрографический кодекс... 2009] этот критерий отсутствует. Вообще, в третьем издании Кодекса меймечит, как специфический вид ультраосновного вулканита (как и коматиит), отсутствует, а породы с MgO более 18% и низким содержанием щелочей определены как пикриты нормальной щелочности. Причем интересно, что граница между нещелочными вулканитами и щелочными пикритами, проводится по той же цифре - 2% суммы щелочей. Пикриты умеренно щелочные определяются по содержанию щелочей в интервале 1-3% [Петрографический кодекс... 2009]. Другими словами нормальные пикриты согласно Кодексу можно было бы идентифицировать как меймечиты (по классификации Арндта), если бы были приняты ограничения на содержания титана, и если не приходилось бы различать пикриты от коматиитов.

С учетом выше сказанного проблема разделения пикритов от меймечитов становится очевидной, а если учитывать, что, по мнению ведущего исследователя меймечитового магматизма Соболева А.В., породы существенно потеряли щелочи при серпентинизации (т.е. сумму щелочей как классификационный параметр использовать нельзя) [Соболев &. Слуцкий, 1984], то вопрос становится еще более запутанным.

Нами была проведена систематизация опубликованных анализов меймечитов (как их идентифицируют сами авторы работ), и кроме того мы дополнили выборку несколькими работами, в которых рассматриваются очень сходные породы, названные пикритами. Общий объем выборки составил 198 анализа. Все эти породы имеют фанерозойский возраст. Данные представлены на Рис. 2.5 (А, Б, В) и 2.6 (А, Б). На рисунке 2.5 выборки из статей различных авторов отличаются цветом. Видно, что данные большинства авторов формируют обособленные области, а в результате, полученная выборка крайне неоднородна.


(Na2O+K2O)wt%
A
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
SYNS2
SiO2 wt%


(Na2O+K2O)wt%
Б
MgO wt%

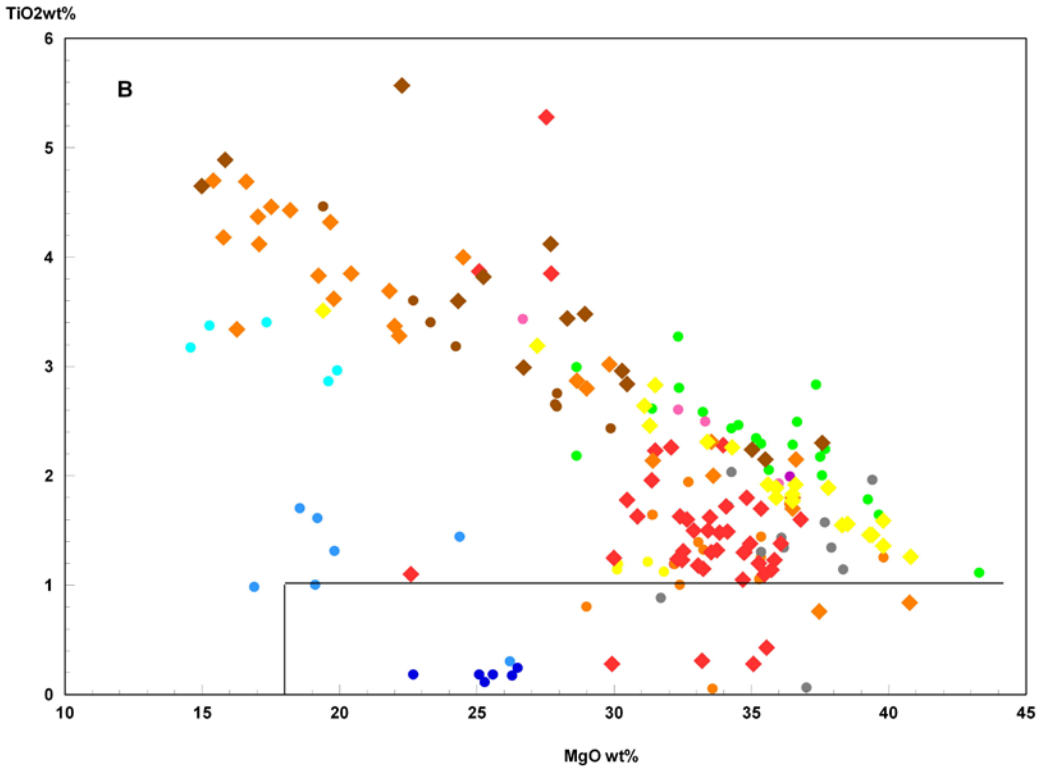


Рисунок 2.5. Валовые составы меймечитов по данным:
Маймеча-Котуйская провинция:1- [Васильев & Золотухин, 1975], 2- [Соболев & Слуцкий, 1984; Соболев и др., 1991; Sobolev 2009], 3- [Arndt et al. 1995; Arndt, 1998], 4- [Fedorenko & Czamanske, 1997], 5- [Шейнманн, 1947], 6- [Бутакова & Егоров, 1962], 8 –[Mungall et al., 2006], 9- [Kogarko & Ryabchikov 2000], 10- [Жук-Почекутов и др., 1975], 14 – [Elkin-Tanton et al., 2007] (экспериментальная работа с составом меймечита SYNS2 отмечен на Рис 2.5 А), 15- [Carlson 2006].; **Канада**: 7- [Springer 2005], **Япония:** 11- [Ichiyama & Ishiwatari 2005], **Антарктида**: 12- [Heinonen & Luttinen 2010], **Остров Горгона**: 13 – [Echeverria & Aitken, 1986],

Например, образцы из Антарктиды (светло синие точки) и Канады (желтые точки) расположены на диаграммах достаточно компактно и не перекрываются. В тоже время, возможно, это объясняется небольшим количеством анализов из этих проявлений. Для образцов Маймеча-Котуйской провинции выборка у большинства исследователей (Соболев, Васильев, Золотухин, Федоренко, Арндт и др.) включает более широкий спектр составов. По-видимому, это отражает реальное состояние дел – сильную изменчивость валового состава пород как по магнезиальности (количества вкрапленников оливина в образце), так и по щелочности (степени изменения ?). Основной петрохимический показатель - сумма щелочей - плохо работает в качестве граничного. Если брать показатель 0.5% (пунктирная линия на диаграмме А), то больше половины составов следует отнести к пикритам. Если использовать величину 1% , то достаточно большое количество точек из выборок из работ Федоренко, Мунгала по скв. Г1-3 на Гулинском массиве, меймечитов из Антарктиды, остается за границей поля меймечитов. Только уровень 2% можно рассматривать как достаточно удобный для классификационных целей, за ним оказываются только образцы с очень высоким содержанием щелочей. Диаграмма Б подтверждает эти рассуждения. Уровень

меньше 2% (скорее 1.8%) действительно хорошо ограничивает поле составов высокомагнезиальных и слабощелочных меймечитов.

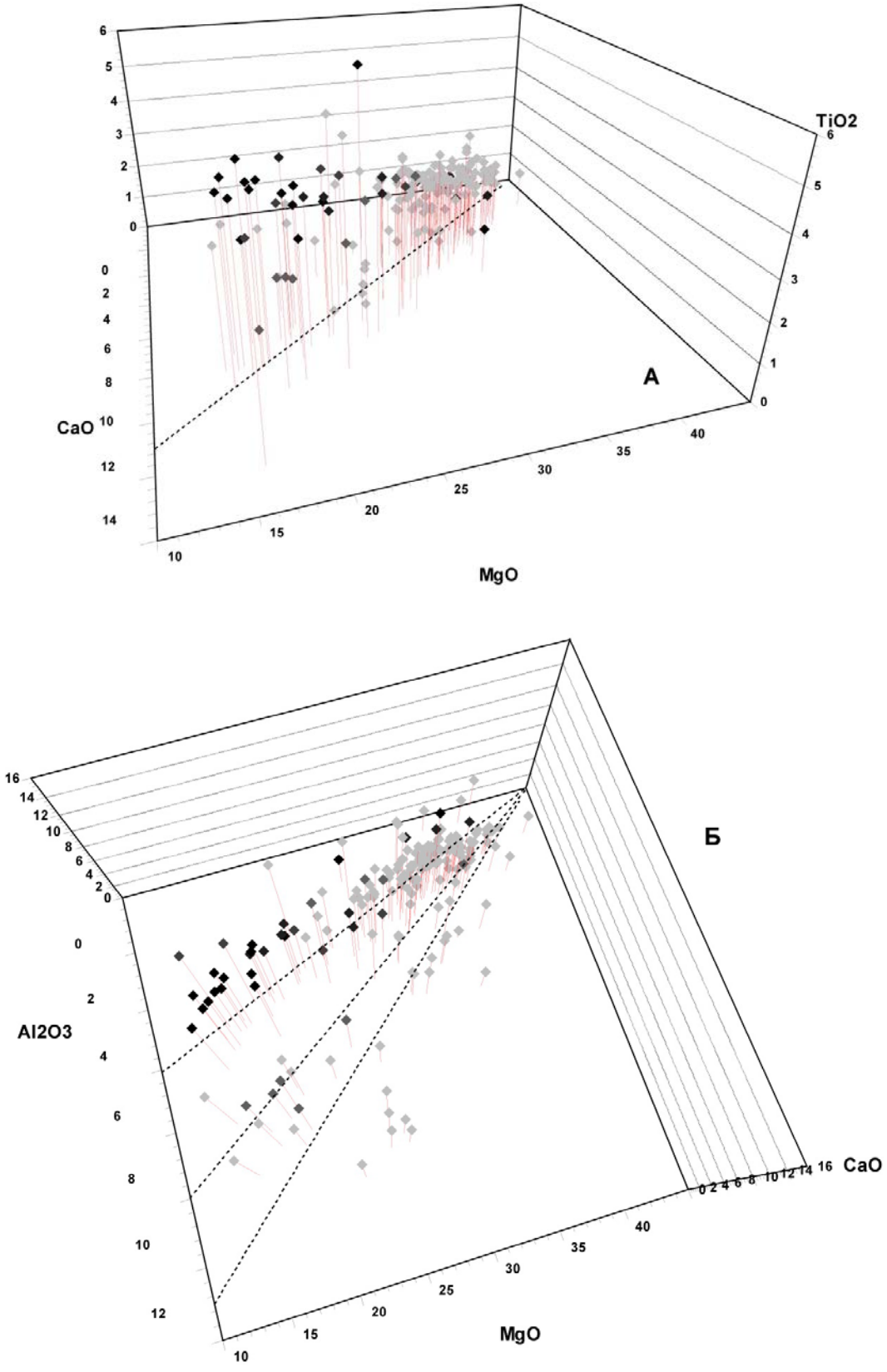


Рисунок 2.6. Валовые составы меймечитов по литературным данным (см. ссылки на Рис.2.5.). Серые точки составы с (Na2O+K2O)<=2, черные >2%.

Хорошим критерием оказалось и содержание титана, предложенное для разделения меймечитов от коматиитов (Рис. 2.5 В). Действительно большинство точек расположено выше линии 1% TiO_2, однако 11 образцов разных авторов все-таки характеризуются более низким содержанием и, кроме того, все образцы с о-ва Горгона также характеризуются низким содержанием титана. Что касается верхней границы по титану, то большинство высокощелочных образцов (>2% сумма щелочей) одновременно обладают содержанием титана больше 3%.

Анализ результативности используемых сегодня классификационных диаграмм показывает, что к наиболее удачным критериям следует отнести границу по содержанию магния более 18%MgO (отделяющую меймечиты от пикробазальтов) и границу в 2% суммы щелочей, отделяющую пикриты от меймечитов.

На трехмерных диаграммах выборка по литературным данным показывает, что в интервале 1.2-2% суммы щелочей существует область, в которую попадают единичные анализы, а свыше 2% появляется поле пикритов, в которое попадает большая группа анализов. На Рис. 2.6 (А, Б) представлена диаграмма, CaO-MgO-TiO_2, на которой представлена анализы собранной выборки меймечитов. Большинство составов с высоким уровнем щелочей на этой диаграмме (черные точки) устойчиво локализуются в области высоких содержаний TiO_2, CaO и пониженных содержаний Al_2O_3. Использовать эти диаграммы, как основные классификационные нельзя, но для дополнительного разделения пикритов от меймечитов достаточно удобно.

В целом анализ собранных данных по составам меймечитов показал, что между пикритами и меймечитами существует постепенные переходы, и всегда можно найти отдельные породы переходного состава. Сама группа меймечитов имеет достаточно широкий спектр составов, и проявления меймечитового вулканизма в каждом из регионов, по-видимому, характеризуются своими локальными петрохимическими особенностями.

Несмотря на открытие более 70 лет назад [Котульский, 1940] этих интереснейших пород, проведенная систематизация показала, что в настоящее время получено еще недостаточно данных по составу этих вулканитов даже для их классификационного определения и эти вулканиты нуждаются в дальнейшем изучении.

2.5. Петрохимические характеристики исследованных образцов

Анализ собранных нами образцов проводился методом рентгенофлуоресцентного анализа (RFA) в Центральной аналитической лаборатории ГЕОХИ на спектрометре PW 1600. Потери при прокаливании получены при доведении проб до постоянного веса при температуре 110°C . Результаты анализа представлены в Табл. 2.1-2.3. Кроме того были проведена отборка основной массы в порфировидных породах и оливиновых мегакристов. Составы исследованных основных масс приведены в табл. 2.4. Отборка проводилась под бинокуляром из фракции 0.25-0.5 мм,

структура основной массы мелкокристаллическая однородная, что позволяло из навески 0.5-1г получать достаточно представительный ее состав. В табл. 2.1 показано сопоставление анализов основных масс, отобранных в разное время как независимые пробы. Из расчета относительного определения (∂) видно, что для основных компонентов воспроизводимость находится в пределах 0.5-5%, то есть соответствует точности анализа. Щелочи, а также микрокомпоненты – фосфор и хром - воспроизводятся хуже, по-видимому, это отражает случайный характер попадания в отборку акцессорных минералов основной массы.

Таблица 2.1. Воспроизводимость анализа основных масс.

Образец		ГХ27	∂ отн. %		85_54	∂ отн. %
SiO2	37.64	37.38	0.69	36.76	38.03	3.39
TiO2	2.30	2.35	2.45	1.89	2.03	7.32
Al2O3	2.57	2.72	5.67	2.23	2.25	0.93
FeO	10.78	10.80	0.17	11.75	10.38	12.35
MnO	0.16	0.16	2.47	0.17	0.17	0.58
MgO	34.19	34.52	0.96	33.82	35.09	3.68
CaO	4.00	4.10	2.47	3.73	3.47	7.20
Na2O	0.16	0.17	6.06	0.13	0.16	19.18
K2O	0.32	0.32	0.00	0.40	0.50	23.42
P2O5	0.26	0.25	2.37	0.21	0.28	30.08
LOI	6.75	6.67	1.19	8.33	7.30	13.18
Cr2O3	0.16	0.16	1.27	0.18	0.31	52.16
Cr	1570.00	1590.00	1.27	1752.96	2500.00	35.13
wS	0.03	0.02	36.73	0.04		
wCl	0.04	0.05	18.60	0.02		
Сумма	99.35	99.67		99.65	99.97	

Единичные образцы с более высоким содержанием магния и высоким содержанием щелочей (в нашем случае обр. 87_51) скорее относятся к группе фоидитов, а не щелочных пикритов. Интересно, что содержание щелочей не связано с содержанием магния в породе. И для пикритов и для меймечитов образцы с высоким содержанием магния могут содержать как высокие, так и низкие концентрации калия и натрия (Рис. 2.7). Вместе с тем, наши данные показывают, что по содержанию магния 28% можно разделить эти группы пород. Подавляющее большинство пикритов содержит меньше 28% MgO, и только единичные образцы меймечитов переходят за эту границу (см. красная пунктирная линия на Рис.2.7). Пикриты отличаются повышенным Ca/Al отношением, за счет более низких содержаний алюминия при сходных содержаниях кальция, высоким содержание титана (Рис.2.7-2.8). Диаграммы с CaO позволяют разделить тренды изменения основных компонентов в этих двух группах пород. На диаграмме CaO-Al2O3-TiO2 (Рис. 2.8) выделяется две группы точек с разным Ca/Al отношением.

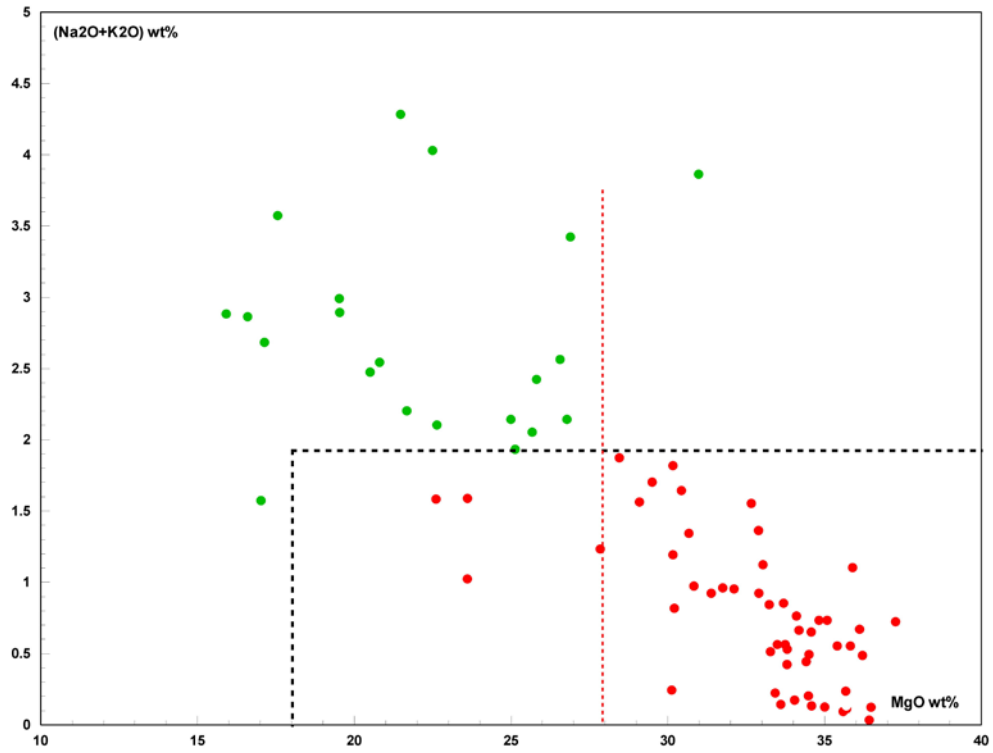


Рисунок 2.7. MgO-(Na2O+K2O) Составы изученных ультраосновных вулканитов (красное – меймечиты; зеленое – пикриты) Черными пунктирными линиями показано классификационное поле меймечитов. Красная пунктирная линия, предлагаемая граница для разделения по магнию щелочных пикритов и меймечитов.

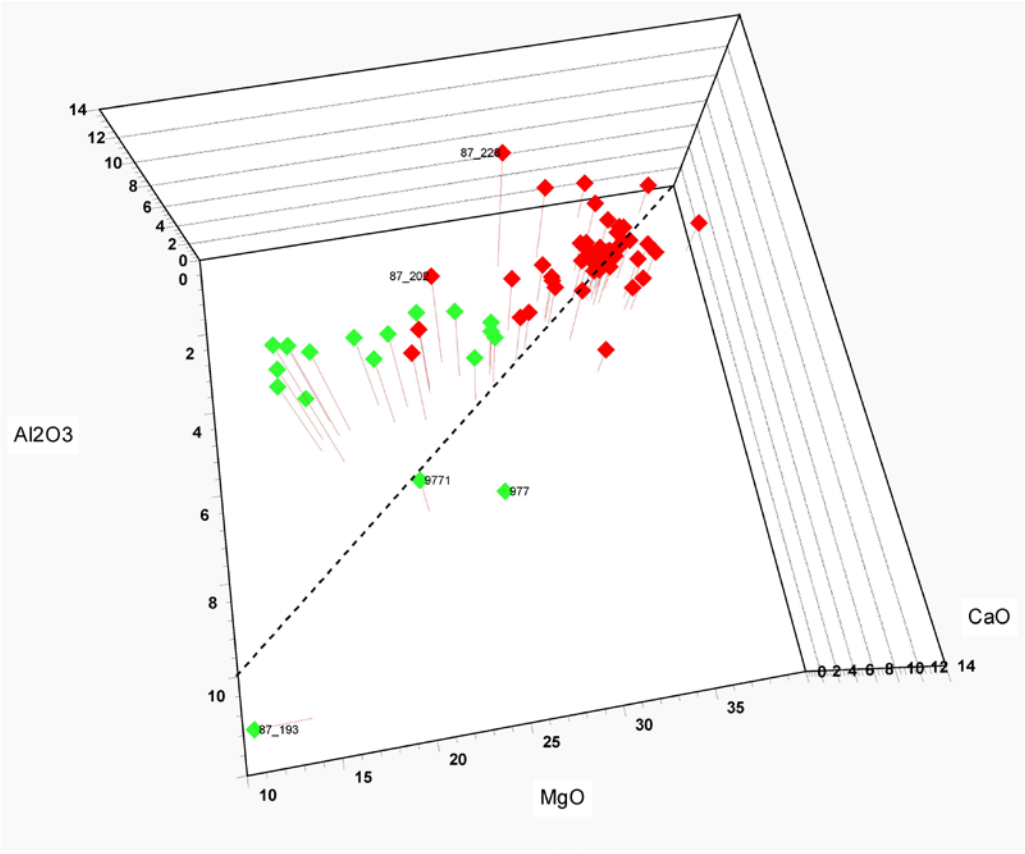


Рисунок 2.8. MgO-CaO-Al2O3 Составы изученных нами ультраосновных вулканитов (красное – меймечиты; зеленое – пикриты).

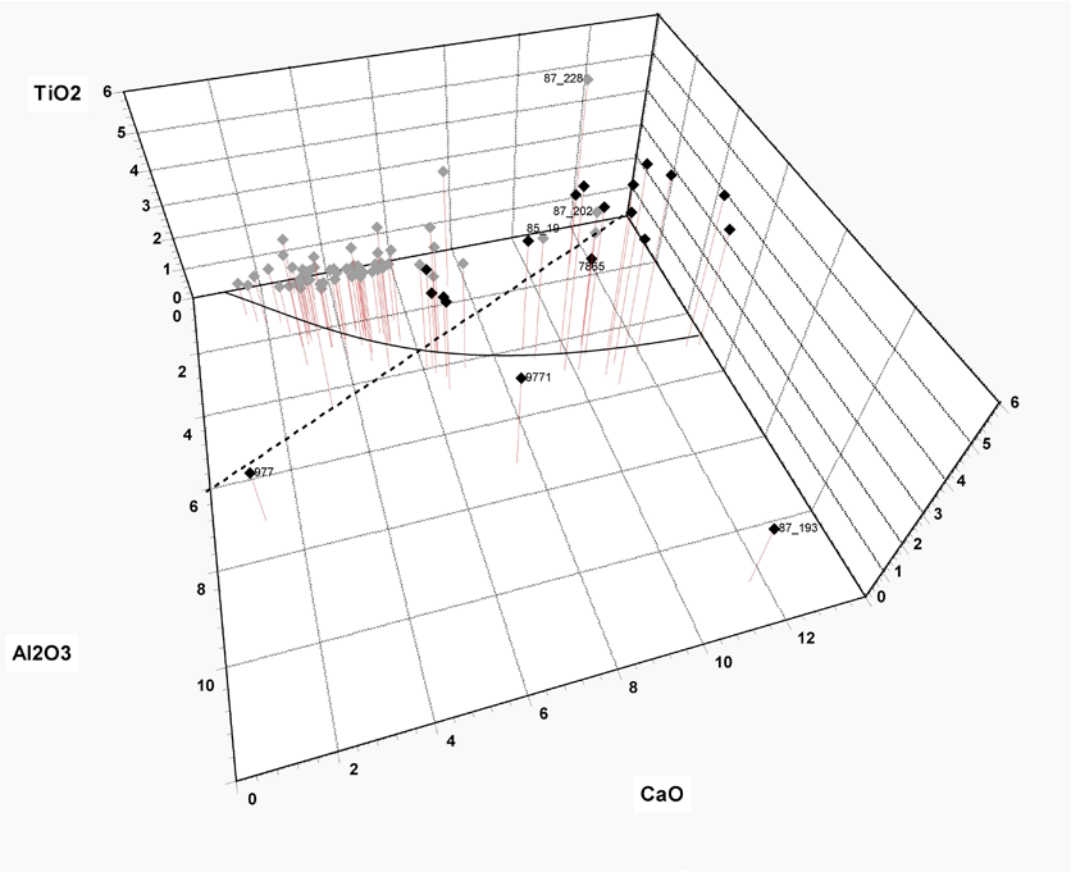


Рисунок 2.9. TiO2-CaO-Al2O3 Составы изученных ультраосновных вулканитов (серое –меймечиты; черное – пикриты).

Тренды изменения состава порода - основная масса (Рис. 2.10) подтверждают различие этих двух групп. Возрастание щелочности в основной массе меймечитов в большинстве образцов небольшое, а иногда даже наблюдается ее уменьшение (обр. 85_39, 85_44, 85_46, 87_232, Г3-2028, 87_214). Напротив, в пикритах составы основных масс сильно фракционированы относительно породы, и накопление щелочей в них очень заметны (Рис.2.10).

Второй интересный факт, выявленный нами, состоит в том, что для меймечитов, в отличие от пикритов, довольно характерно снижение или слабое возрастание содержания щелочей в основной массе, тогда как в пикритах рост содержания щелочей очень заметен. В пикритах содержание щелочей в основной массе очень велико, достигает 5%. Такие высокие содержания щелочей в пикритах необычны (например, в образце 9171 при 21.5 MgO содержится около 4.5% суммы щелочей).

Еще интереснее выглядит картина расчета фракционирования Ca/Al отношения. На Рис.2.11 показаны вариации содержаний этих элементов в группах пикритов и меймечитов и их основных массах. Точки пикритов формируют локальную группу вблизи значения 1.5-2.5. Меймечиты, несмотря на большой разброс, в основном характеризуются более низкими величинами CaO/Al2O3 отношения.

Таблица 2.2. Составы меймечитов по основным компонентам (вес.%) (начало).

Образец	Примечание	Место отбора	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Cr2O3	S	Cl	ppp	Сумма
251_2	Дайка	обрыв, на левом берегу. р. Маймечи	38.66	1.59	1.93	2.35	10.30	0.18	35.10	2.61	0.33	0.40	0.239	0.423			5.44	99.55
2mg2	Дайка		41.17	2.60	3.13		12.97	0.20	35.42	4.05	0.10	0.45						100.09
50C	дайка	р. Маймеча ниже устья реки Амбардах.	39.64	2.58	2.86	4.74	7.93	0.22	33.25	5.31	0.19	0.65	0.344	0.406			2.07	100.19
8313	дайка	Котуй	38.34	2.29	2.60	2.92	8.49	0.19	32.13	4.68	0.17	0.78	0.296	0.341			6.98	100.21
85_19	Дайка	Сплав по р. Маймеча в 1 км вверх по течению от г. Чопко,	39.97	3.79	4.39		12.59	0.20	22.62	9.11	0.36	1.22	0.474	0.21			5.7	100.63
85_22	Дайка		38.39	3.85	4.84		14.37	0.19	23.62	8.16	0.57	1.02	0.457	0.13	0.057	0.027	3.97	99.66
85_24	Дайка	р. Маймеча выше устья р. Чопко	38.33	2.14	2.47		12.83	0.19	30.22	6.32	0.47	0.34	0.195	0.12	0.049	0.078	5.82	99.57
85_26	Дайка		37.36	1.89	2.43		10.43	0.15	34.59	3.94	0.14	0.51	0.26	0.17	0.047	0.051	7.72	99.69
85_27	Дайка		35.98	1.86	1.54		11.94	0.18	36.22	2.48	0.21	0.27	0.172	0.19	0.112	0.217	8.33	99.71
85_28	дайка		37.61	2.99	3.64		13.77	0.20	30.18	5.00	0.65	1.17	0.408	0.15	0.037	0.034	3.76	99.59
85_35	Дайка	Прав берег р. Маймечи 6км ниже устья р. Коготка подножие Епишкиной горы	34.91	0.95	0.87		8.84	0.12	35.02	3.31	0.07	0.05	0.0988	0.16	0.077	0.024	14.94	99.42
85_36	Дайка		35.95	1.17	1.07		8.66	0.11	36.44	1.57	0.01	0.02	0.083	0.154	0.058	0.026	14.12	99.45
85_38	Дайка		37.68	1.82	2.14	3.87	6.90	0.19	34.20	3.13	0.15	0.51	0.238	0.354			9.01	100.19
85_39	Дайка		38.22	2.13	2.69	3.70	7.96	0.20	32.91	3.67	0.40	0.96	0.303	0.313			6.97	100.43
85_40	Дайка		38.31	2.11	2.39	0.00	10.71	0.18	33.82	4.17	0.10	0.32	0.273	0.324			8	100.71
85_42	Дайка		38.93	2.61	3.08	3.87	7.55	0.19	30.18	5.30	0.25	0.94	0.319	0.309			6.8	100.33
85_44	Дайка		38.74	2.32	2.67	2.99	9.28	0.22	32.68	4.75	0.51	1.04	0.287	0.367			4.7	100.55
85_46	Дайка		39.28	3.53	3.11		13.75	0.24	33.05	2.91	1.05	0.07	0.44	0.205			3.1	100.74
85_50	Дайка	Прав берег р. Маймечи Скалы у порогов	37.67	3.28	3.25		12.84	0.18	29.52	6.16	0.23	1.47	0.347	0.134	0.068	0.001	4.45	99.60
85_51	Дайка		37.85	2.39	2.87		12.21	0.19	31.77	5.20	0.21	0.75	0.292	0.16	0.04	0.021	5.5	99.44
85_52	Дайка		37.48	1.75	2.14		11.35	0.17	36.13	3.44	0.10	0.57	0.228	0.19	0.043	0.036	6.07	99.68
85_54	Дайка		36.76	1.89	2.23		11.75	0.17	33.82	3.73	0.13	0.40	0.209	0.18	0.038	0.023	8.33	99.65
87_192	Дайка	Ниже устья реки Балаганах. Средняя часть острова	38.51	3.05	3.17		11.43	0.19	30.14	5.81	0.12	0.12	0.415	0.318			7.5	100.78
87_195	дайка	Р. Маймеча	37.03	2.73	3.34		13.15	0.18	30.85	4.74	0.23	0.74	0.371	0.143	0.07	0.037	5.97	99.58
87_196	Дайка	обрыв, р. Маймечи на левом берегу.	36.86	2.06	2.68		11.57	0.17	33.76	2.88	0.20	0.36	0.259	0.19	0.05	0.047	8.59	99.68
87_199	Дайка		39.30	3.01	3.16		13.01	0.20	27.86	6.68	0.17	1.06	0.389	0.317			4.3	99.45
87_200	меймечит похож на пикрит		37.86	3.16	3.89		14.13	0.19	29.11	5.09	0.51	1.05	0.335	0.108	0.03	0.04	3.91	99.41
87_201			39.28	2.61	3.65	2.62	10.11	0.22	31.40	6.50	0.33	0.59	0.328	0.614			2.69	100.94
87_202	дайка		38.84	3.60	3.68		13.27	0.18	23.62	10.86	0.26	0.76	0.447	0.15			3.4	99.07

Продолжение табл. 2.2. (окончание)

Образец	Примечание	Место отбора	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Cr2O3	S	Cl	ppp	Сумма
87_204	меймечит с мелким Ol		37.57	2.99	3.18		13.33	0.19	30.69	5.24	0.64	0.70	0.359	0.14	0.05	0.046	4.48	99.60
87_209	Меймечит туф с редким Ol	Нижняя часть острова (по течению р. Маймечи)	37.22	1.73	2.22		9.97	0.17	33.44	3.08	0.16	0.06	0.163	0.16	0.034	0.021	11.2	99.62
87_210	туф		38.44	1.26	1.31		10.13	0.15	35.72	1.75	0.09	0.02	0.156	0.31			9.7	99.03
87_211	дайка		38.24	1.28	2.55		10.23	0.15	35.61	3.25	0.04	0.05	0.002	0.31			7.3	99.00
87_212	лава		38.37	1.39	2.46		17.10	0.19	35.91	2.67	1.00	0.10	0.027				1	100.21
87_213	Лавовый поток		37.55	1.80	1.95		10.71	0.14	34.60	4.80	0.07	0.06	0.195	0.237			8.4	100.52
87_214	дайка	Ниже устья Канар-Юрях в 200м коренные выходы оливинитов Гулинского массива	39.40	2.47	2.28		12.70	0.22	34.43	4.71	0.21	0.23	0.113	0.17			3.11	100.04
87_215	дайка	Нижняя часть острова (по течению р. Маймечи)	38.41	1.24	1.38		10.56	0.22	34.50	3.22	0.12	0.08	0.161	0.567			8.6	99.06
87_216	дайка		38.68	2.14	2.56		10.88	0.16	34.84	4.44	0.17	0.56	0.266	0.154	0.03	0.036	4.73	99.65
87_217	лава		38.36	1.83	2.57		10.92	0.17	37.28	3.16	0.20	0.52	0.262	0.209	0.03	0.044	4.18	99.73
87_218	туф	р. Маймеча, правый берег, обрывы.	40.80	2.57	2.20		12.64	0.21	36.50	3.87	0.07	0.05	0.3	0.19			1	100.40
87_222	Меймечит лавовый с бомбами	Устье Делькана 4 км, правый берег скальные обрывы	38.52	2.89	2.74		12.73	0.17	30.45	4.63	1.03	0.61	0.229	0.116	0.05	0.065	5.36	99.59
87_226	лава	от устья Делькана 4 км, на правом берегу в скальных обрывах	36.01	2.55	2.43		11.15	0.20	33.62	3.06	0.08	0.06	0.329	0.55			10.5	100.54
87_231	лава		39.32	1.92	2.36		10.56	0.19	33.29	4.74	0.00	0.51	0.296	0.209			7.2	100.59
87_232	дайка		39.36	1.59	1.90		9.86	0.17	32.92	3.36	0.91	0.01	0.208	0.282			9	99.57
9722		Гули скв.22	38.06	0.67	0.45		13.82	0.20	34.06	3.68	0.11	0.06	0.034	0.189	0.035	0.057	7.94	99.36
mc	дайка		42.33	2.07	2.54		11.37	0.20	35.84	5.10	0.10	0.45						100.00
Г3-2028	лава	Скв. Г3, Гули	38.43	1.99	2.89		12.00	0.17	33.71	3.69	0.37	0.48	0.247	0.187	0.04	0.005	5.34	99.55
ГХ27	дайка	р. Маймеча, правый берег, обрывы.	37.64	2.30	2.57		10.78	0.16	34.19	4.00	0.16	0.32	0.256	0.157	0.029	0.039	6.75	99.35
ГХ27	дайка		37.38	2.35	2.72		10.80	0.16	34.52	4.10	0.17	0.32	0.25	0.159	0.02	0.047	6.67	99.67
ГХ30	дайка		38.86	3.31	4.15		12.34	0.17	28.47	6.10	0.26	1.61	0.384	0.134	0.02	0.005	3.85	99.66
ГХ31	дайка		38.57	2.30	3.02		10.95	0.16	34.12	4.52	0.20	0.56	0.308	0.151	0.05	0.005	4.9	99.81
ГХ32	дайка		38.59	2.33	2.59		10.38	0.18	33.51	5.20	0.15	0.41	0.205	0.375			6.5	100.42
Гх33	дайка		37.81	1.40	1.43		11.12	0.16	35.69	2.40	0.17	0.06	0.144	0.205	0.083	0.026	8.8	99.51

Таблица 2.3. Составы щелочных пикритов (вес.%)

Образец	Примечание	Место отбора	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Cr2O3	S	Cl	ppp	Сумма
7865			38.60	2.84	4.30	11.79	0.18	22.65	10.52	0.43	1.67	0.357	0.124			5.8	99.26
85_25		р. Маймеча в 1 км вверх по течению от г. Чопко,	39.11	5.49	4.69	15.52	0.19	20.52	10.20	1.02	1.45	0.452	0.06	0.044	0.025	0.88	99.59
85_43		Правый берег р. Маймечи 6 км ниже устья р. Коготка. Подножье г.Епишкина	41.98	4.46	5.70	13.45	0.21	17.15	11.02	1.23	1.45	0.579	0.12			2.4	99.75
85_47			40.39	4.86	4.47	12.89	0.20	19.55	9.82	0.20	2.69	0.614				4.1	99.78
85_55		Прав берег р. Маймечи Скалы у порогов	38.15	4.51	4.08	13.92	0.19	25.15	7.40	0.24	1.69	0.533	0.088	0.031	0.001	3.69	99.68
85_66		в 1 км восточнее ЮКМ	38.94	3.79	4.89	16.00	0.21	22.51	8.23	3.08	0.95	0.397	0.11	0.171	0.026	0.4	99.60
87_205		обрыв, ниже по течению р. Маймечи на левом берегу.	39.17	5.02	4.67	13.42	0.21	16.61	11.15	0.22	2.64	0.73	0.185			6.6	100.63
87_220	лавовый	до устья Делькана 4 км, правый берег скальные обрывы	41.75	2.65	4.39	11.63	0.15	26.80	6.30	1.44	0.70	0.291	0.105	0.05	0.005	3.14	99.40
87_221			37.31	3.52	4.29	14.13	0.19	25.01	9.05	0.49	1.65	0.591	0.097	0.05	0.005	3.05	99.44
87_223	лавовый		37.82	5.44	5.15	14.88	0.20	20.82	9.95	0.91	1.63	0.762	0.054	0.06	0.005	1.68	99.37
87_224	лавовый		38.94	4.54	4.83	14.39	0.20	21.69	10.50	0.51	1.69	0.799	0.071	0.03	0.028	1.18	99.40
872_27		Ручей Харамай	38.34	4.91	5.35	13.27	0.20	15.93	10.79	0.20	2.68	0.718	0.103			7	99.49
9612		р. Котуй 4км ниже устья Чомно-Юряха	38.98	2.86	4.84	13.02	0.18	25.69	6.52	0.56	1.49	0.174	0.113	0.026	0.056	5.22	99.72
9617	Лавовый покров	лев. берег р. Котуй устье ручья Эхелях	40.16	3.16	4.18	13.04	0.19	26.58	6.45	1.48	1.08	0.657	0.386	0.03	0.051	1.76	99.20
9765	дайка	Скв14-260м Гули	39.34	2.65	4.48	13.78	0.17	26.91	6.55	2.20	1.22	0.343	0.136	0.087	0.029	1.82	99.72
977	дайка	р. Котуй выше устья Кындына	40.08	1.74	7.22	11.35	0.16	25.83	1.23	0.35	2.07	0.297	0.075	0.063	0.022	8.93	99.42
9771	дайка	Скв14-342м Гули	39.45	2.86	7.42	13.34	0.18	21.49	7.54	2.39	1.89	0.572	0.08	0.075	0.007	2.18	99.48
ГХ29		р. Маймеча, правый берег, обрывы.	41.34	4.64	5.06	12.56	0.20	17.04	13.37	0.13	1.44	0.498				3.7	99.98
Гх34			39.58	4.97	4.99	14.77	0.20	19.54	8.91	0.50	2.49	0.54	0.07	0.023	0.04	3.03	99.57
ГХ38		Гулинский массив, запад от ЮКМ	40.94	3.46	6.15	12.89	0.21	17.57	10.58	1.68	1.89	0.564	0.05			4	99.98
87_50		Восточный Быхит (дайковый комплекс)	35.85	2.92	9.06	10.43	0.26	26.78	11.78	1.25	0.87	0.028				0.5	99.73
87_51	фоидит		31.11	1.54	7.75	11.33	0.23	31.00	12.97	3.15	0.71	0.063				0.5	100.35

Таблица 2.4. Составы основной массы из ультраосновных вулканитов (вес.%)

Образец	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Cr2O3	S	Cl	ppp	Сумма
	Меймечиты															
251_2	41.70	4.16	4.52		13.23	0.21	25.07	9.25	0.17	0.75	0.239				0.76	100.06
251_2	41.96	4.15	4.51		13.19	0.21	25.00	9.23	0.16	0.70	0.56				1.1	100.77
50C	40.76	5.23	6.66	2.35	10.77	0.21	15.01	14.63	0.35	0.40	0.569	0.067			3.31	100.31
8313	42.56	2.21	5.01		13.80	0.10	21.78	11.40	0.30	0.23	0.46	0.89			0.6	99.34
8313	42.53	3.26	5.01		13.79	0.21	21.76	11.39	0.33	0.25	0.37	0.33			0.98	100.21
85_19	42.04	4.05	4.78		12.98	0.21	21.06	9.65	0.44	1.31	0.5	0.2			2.7	99.92
85_22	41.44	4.25	5.02		13.64	0.22	22.13	10.14	0.44	1.28	0.52	0.21			1	100.29

Таблица 2.4. окончание

85_24	40.35	4.22	4.18		13.37	0.37	25.90	9.20	0.19	0.91	0.55	0.18			0.6	100.02
85_38	38.17	3.48	3.95		11.58	0.20	27.09	6.10	0.10	0.20	0.478	0.235			8.4	99.98
85_38	41.07	3.84	4.36		12.79	0.22	29.93	6.74	0.10	0.22	0.53	0.22			0.8	100.82
85_42	41.44	2.94	3.51	2.31	10.08	0.20	28.17	8.09	0.73	0.72	0.369	0.326			1.67	100.56
85_44	37.43	3.67	3.70		12.02	0.21	26.86	6.19	0.15	0.14	0.513	0.324			8.9	100.11
85_46	38.57	3.03	2.67		11.80	0.21	30.08	2.50	0.09	0.06	0.373	0.32			10.3	100.00
87_195	39.60	2.57	3.16		12.27	0.19	28.89	6.08	0.03	0.74	0.348	0.23			5.84	99.94
87_201	39.05	3.86	4.20		12.28	0.20	23.27	8.59	0.16	0.83	0.52	0.266			6.4	99.63
87_209	37.80	2.24	2.40		8.27	0.21	32.68	4.64	0.91	0.08	0.26	0.391			10	99.88
87_214	37.94	2.43	2.45		13.32	0.22	33.40	5.52	0.26	0.07	0.185	0.236			4.2	100.23
87_215	39.38	3.36	3.44		13.33	0.22	24.78	8.38	0.31	0.78	0.426	0.263			5.2	99.87
87_217	37.72	2.32	2.79		11.57	0.18	31.59	3.61	0.15	0.46	0.326	0.365			9	100.08
87_218	35.01	1.65	1.57		10.54	0.16	35.71	1.99	0.07	0.06	0.15	0.194	0.1	0.022	12.45	99.67
87_231	42.15	0.70	5.02		12.33	0.22	28.00	8.07	0.18	0.62	0.45	0.09			2.3	100.13
87_232	41.10	4.03	4.06		13.20	0.23	29.50	6.80	0.15	0.14	0.56	0.26			0.9	100.93
mc	41.70	3.56	3.64		14.11	0.24	26.24	8.87	0.31	0.78	0.45	0.113			0.6	100.61
Г3-2028	38.77	3.64	4.36		8.16	0.28	30.48	7.48	0.18	0.03	0.33	0.45			5.5	99.65
ГХ27	38.69	0.64	4.69		11.32	0.20	25.77	7.41	0.18	0.64	0.414	0.331			9.5	99.78
ГХ30	41.57	4.45	4.50		13.75	0.22	22.49	10.15	0.20	1.72	0.56	0.21			0.56	100.38
ГХ31	38.51	3.93	3.89		12.45	0.91	24.12	8.57	0.19	0.98	0.52	0.301			6.4	100.77
ГХ32	38.77	2.01	3.62		12.21	0.14	26.39	8.20	0.30	0.17	0.309	0.244			7.3	99.66
ГХ33	40.33	4.66	2.34		13.02	0.20	20.06	10.64	0.20	2.45	0.653	0.185			5	99.74
Щелочные Пикриты																
85_47	41.85	6.11	5.34		13.51	0.20	16.90	11.73	0.24	2.91	0.77	0.17			0.65	100.38
87_223	40.56	5.60	6.09		14.52	0.22	14.48	14.42	0.73	2.14	0.72	0.08			1	100.56
ГХ29	38.74	5.22	5.68		13.53	0.21	13.50	14.44	0.73	1.92	0.67	0.12			5.3	100.06
ГХ34	41.48	5.73	6.31		13.75	0.22	15.70	12.27	0.29	2.96	0.85	0.098			0.8	100.46
ГХ38	42.13	4.21	8.27		11.94	0.19	10.57	14.89	3.04	1.99	0.75				2	99.98
7865	41.79	3.95	5.48		12.96	0.19	17.79	14.84	0.24	2.26	0.12	0.07			1	100.69
85_43	40.72	5.68	6.96		14.82	0.26	12.22	14.13	1.95	1.69	0.69	0.06			1	100.18
872_27	38.58	5.33	5.87		13.72	0.21	14.60	11.41	0.29	3.08	0.79	0.126			6.7	100.71
9612	38.75	3.66	5.08		12.02	0.18	16.50	13.76	0.24	2.10	0.46	0.12			6.8	99.67
9617	40.16	3.16	5.18		13.04	0.64	17.57	11.38	1.55	3.35	0.894				3	99.92

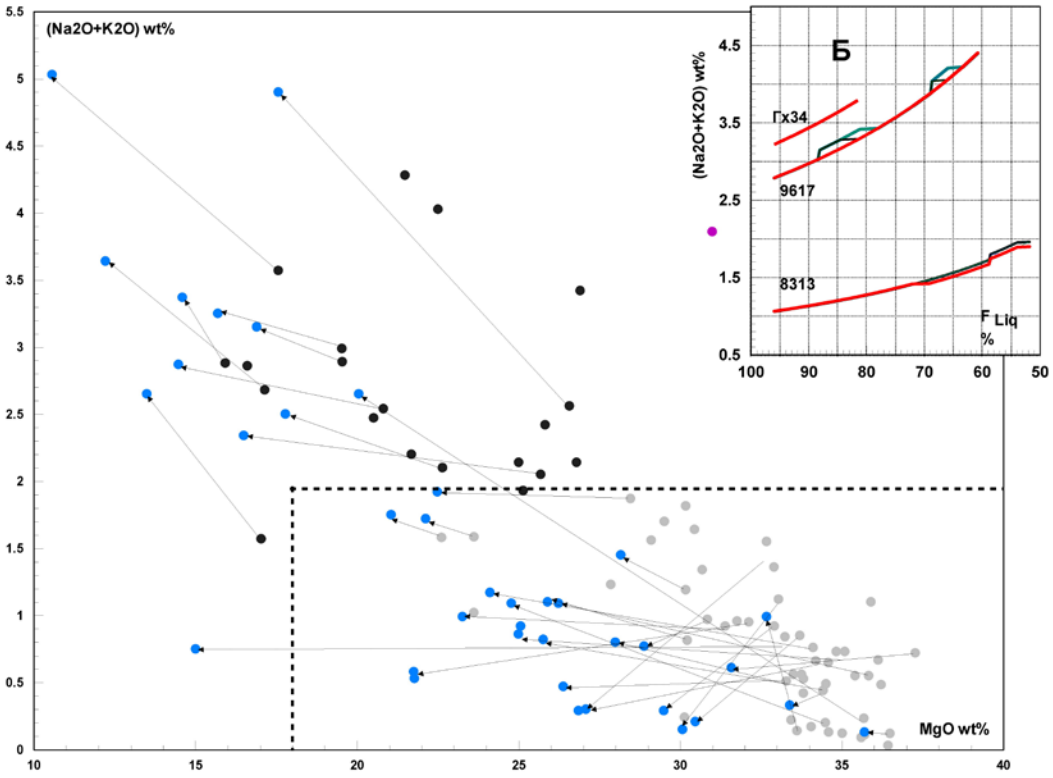


Рисунок 2.10. Составы порода - основная массы, изученных ультраосновных вулканитов (серое – меймечиты; черное – пикриты) и основная массы (синие точки) Стрелочками соединен валовый состав образца и основная масса из него. Фиолетовая точка – обр.87_51 фоидит. На врезке Б рассчитанные тренды фракционирования для обр. – 8313, 9617, Гх34(пояснения в тексте).

Используя программу PETROLOG v.3.1.1 [Danyushevsky 2001; Плечов & Данюшевский 2006], мы рассчитали изменение содержания щелочей при фракционировании оливина и шпинели. При расчетах использовались разные модели фазовых равновесий (более 10 моделей): [Ariskin et al., 1993; Danyushevsky 2001; Beattie, 1993; Herzberg & O'Hara, 2002; Langmuir et al., 1992; Nielsen, 1988; Putirka, 2005; Соболев & Слуцкий, 1984 1984], однако все они давали близкие результаты.

На врезке Рис.2.9 Б, показан пример расчета для образца меймечита 8313 и двух образцов пикритов 9617 и Гх34. Расчеты проводились до содержаний 18% MgO в остаточном расплаве меймечита и 15% MgO в остаточном расплаве пикритов. В расчетном расплаве меймечита получено 2% суммы щелочей, что значительно больше (примерно в 2 раза) чем в основной массе из большинства образцов. Расчеты для пикритов напротив, дают сопоставимое с содержанием в основной массе накопление щелочей.

Расчет фракционирования по моделям PETROLOG-III показывает, что оливин - шпинелевое фракционирование не позволяет изменять Ca/Al отношение в расплаве. На врезке Б видно, что в зависимости от выбранной модели отношение либо постоянно при фракционировании, либо меняются десятые доли величины. Это понятно, поскольку при фракционировании доля шпинели

(концентратора алюминия) незначительна, и величина Кр оливина для кальция много меньше единицы, что не дает возможности изменить Ca/Al отношение в остаточных расплавах.

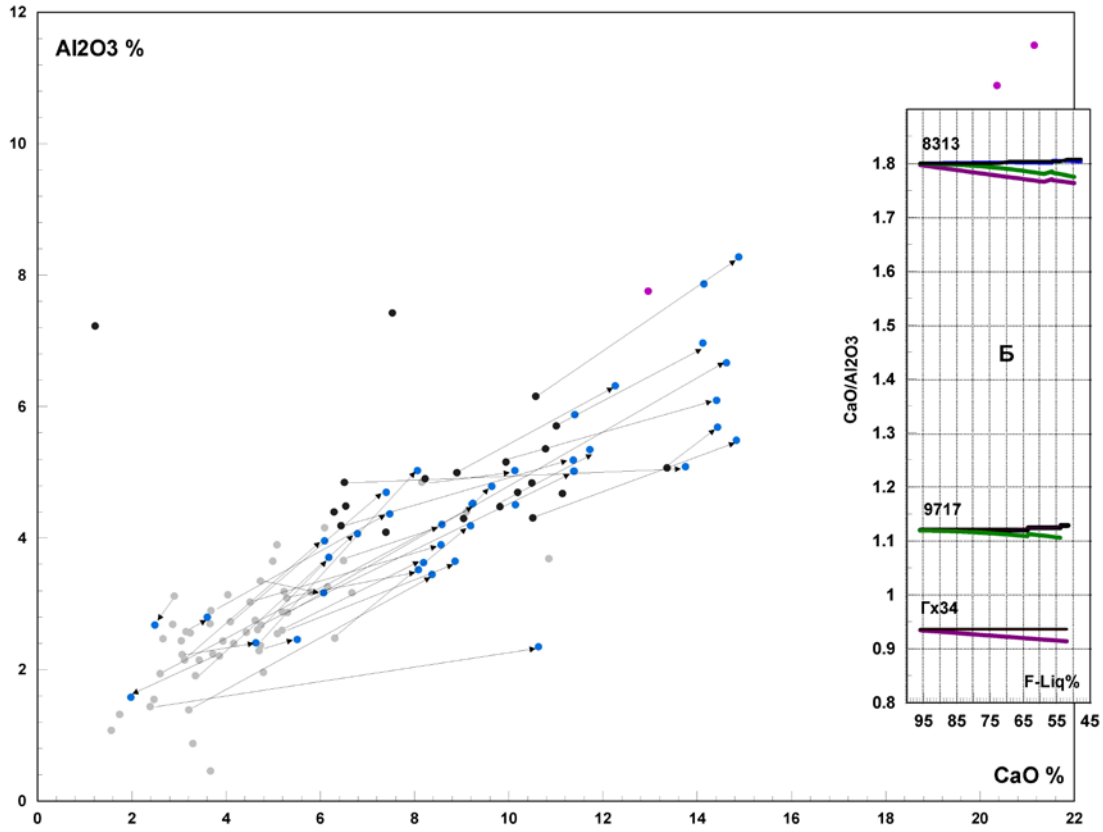


Рисунок 2.11. Составы порода - основная массы, изученных ультраосновных вулканитов (серое – меймечиты; черное – пикриты) и основная массы (синие точки) Стрелочками соединен валовой состав образца и основная масса из него. Фиолетовая точка – обр.87_51 фоидит. На врезке Б рассчитанные тренды фракционирования для обр. – 8313, 9617, Гх34(пояснения в тексте).

Симметричность процессов фракционирования и адкомуляции не позволяет объяснить изменение CaO/Al2O3 значения и за счет добавления ксеногенных кумулусных кристаллов. Эксперимент Линды Елкин-Тантон с соавторами [Elkins–Tanton et al., 2007] также показал, что кристаллизация ультраосновного расплава в широком интервале давлений не приводит к изменению CaO/Al2O3 отношения. Хотя эти авторы и описывают состав расплава как меймечитовый, он на самом деле по составу является пикритовым. Для него в интервале 1700-1500°C для давления 3.5GPa CaO/Al2O3 отношение не меняется, пока кристаллизуется оливин. Только после кристаллизации (начиная с 1600°C) клинопироксена (CaO/Al2O3 =3.4) совместно с гранатом (CaO/Al2O3 =0.3), оно немного возрастает с 1.8 до 2.3.

Напротив, на диаграмме природных составов видно, что реальные колебания CaO/Al2O3 отношений в меймечитах очень значительны (1-2.5), и кроме того, в большинстве вулканитов в составе основной массы эта величина возрастает в 1.5-2 раза. Таким образом, если для пикритов в парах порода - основная масса характерно постоянство величины CaO/Al2O3, что отвечает

нормальному процессу дифференциации (до появления ликвидусного пироксена), то для меймечитов это совершенно не так.

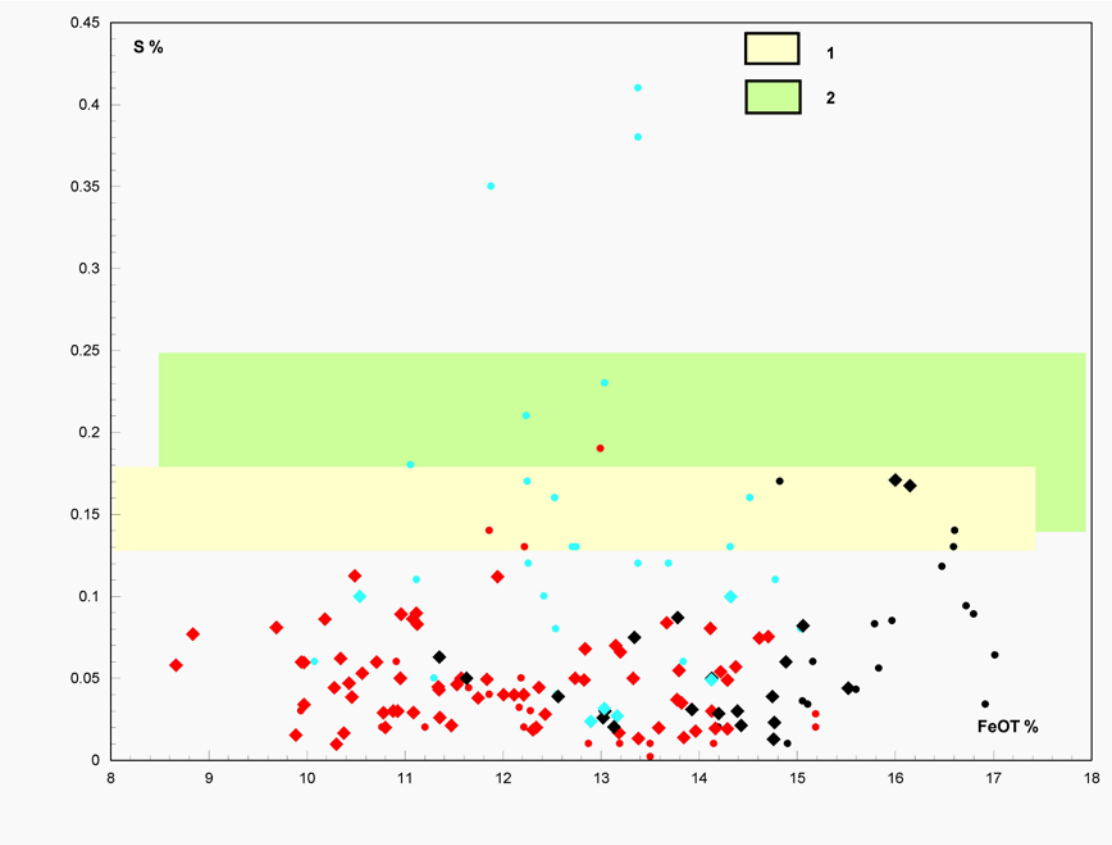
Существенное развитие процессов серпентинизации в ультраосновных вулканитах делает бесполезным использование прямых измерений содержания CO2 и H2O в породе, для оценки различия флюидных режимов пикритов и меймечитов. Разница в содержании летучих может быть объяснена как первичными характеристиками расплава, так и условиями гипергенного изменения вулканитов. После застывания расплавов часто фиксируются высокотемпературные гидротермальные изменения.

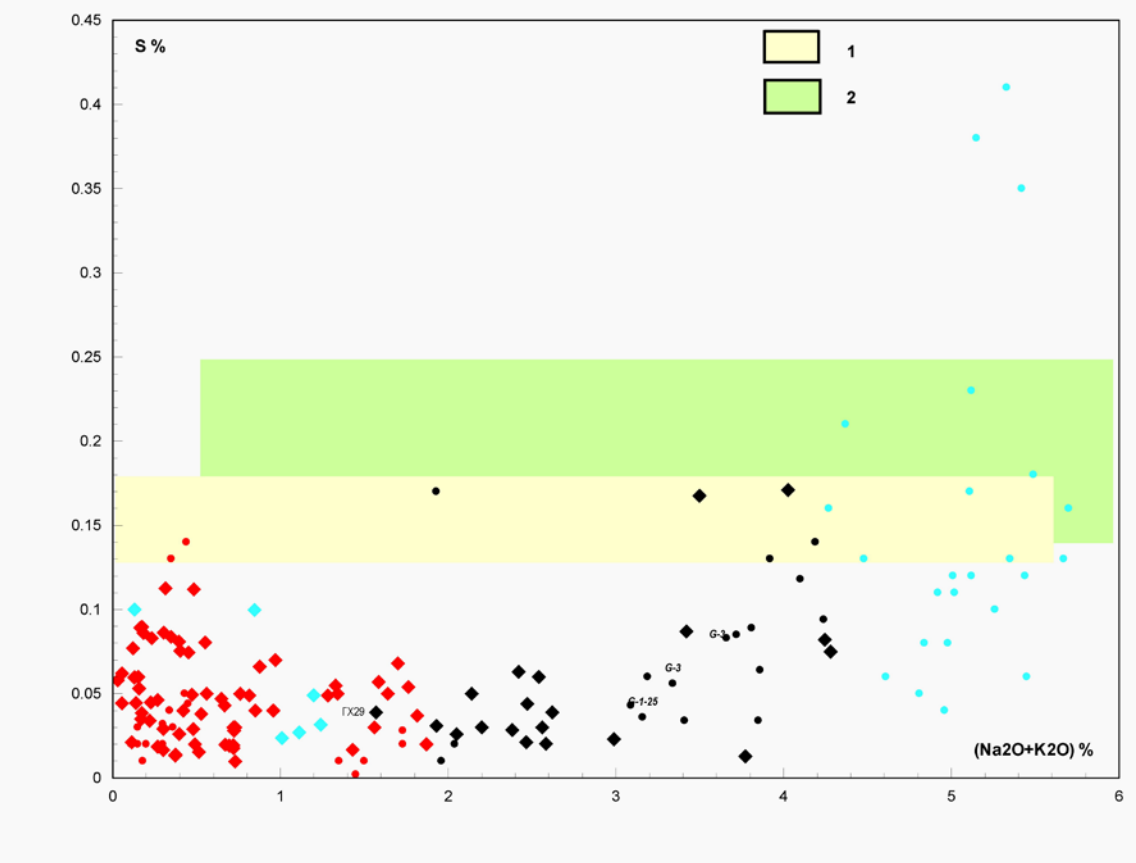
Петрографические наблюдения показывают, что даже в пределах маломощных даек, степень гидротермальной переработки (серпентинизации) пород сильно варьирует от практически свежих (5-10% серпентина), до сильно измененных (70-80% серпентина). Поэтому для косвенной оценки режима летучих в расплаве можно использовать менее подвижные при серпентинизации компоненты, например – серу. На Рис.2.11 представлены литературные и наши данные по распределению серы в ультраосновных вулканитах. Наблюдается очень широкий интервал содержаний серы как меймечитах, так и в пикритах. Интервалы содержаний серы в пикритах и меймечитах перекрываются.

Корреляция S с содержанием основных и микро (Cu) компонентов отсутствует. В ряде пикритов и микровключений в оливине содержания серы очень велико, по-видимому, превышает уровень необходимой для кристаллизации сульфидов (пирротина) из расплава.

Поскольку в исследованных породах не отмечены сульфиды, формирование которых можно отнести к первично магматической стадии кристаллизации (пирротин, халькопирит), мо жно предположить, что либо концентрация насыщения в ультраосновных расплавах намного выше приведенных значений, либо окислительный потенциал в расплаве сдвинул равновесие S^{2-}/S^{6+}- -в сторону окисленных форм, что затруднило собственную кристаллизацию сульфидных фаз на магматическом этапе.

Более наглядно различие в содержаниях серы можно проследить на диаграммах концентрация серы – степень недонасыщенности расплава серой. Для этого мы, используя модель Ли и Рипли [Li & Ripley 2005], рассчитали концентрацию насыщения для составов соответствующих образов. Для расчета наших образцов использовалась температура 1200C и давление 1 кбар, заведомо меньше чем реальные температуры расплавов. Для расчета составов взятых из литературы [Ryabchikov et al., 2009; Рябчиков и др. 2009; Соболев и др. 2009] пришлось брать температуру 1500C, поскольку при более низкой температуре почти все образцы оказывались в поле пересыщенных по сере расплавов.


S %
1
2
FeOT %
0.45
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18


S %
1
2
(Na2O+K2O) %
G-3
G-1-25
ГХ29
0.45
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0
1
2
3
4
5
6

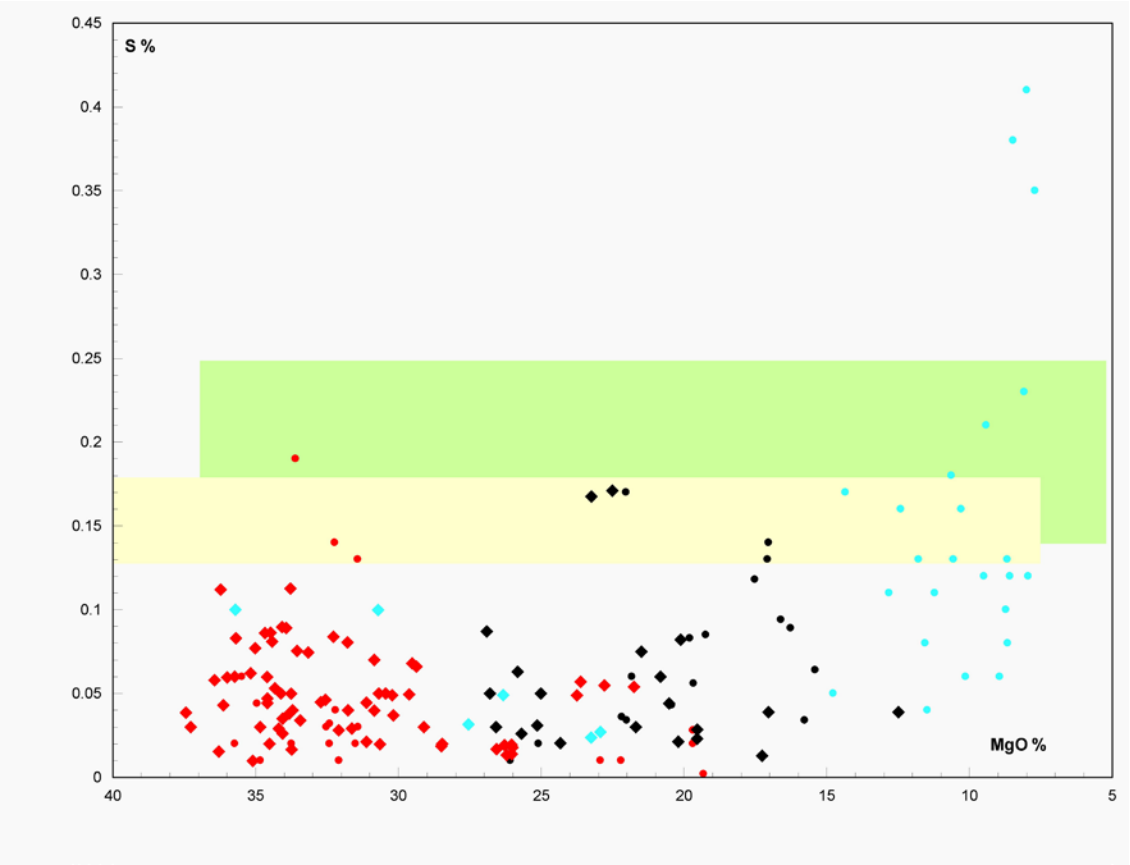


Рисунок 2.12. Распределение S в меймечитах. Валовые составы ультраосновных вулканитов изученных нами - ромбики (красное –меймечиты; черное – пикриты). FeOT- рассчитанное содержание общего железа как FeO. Литературные данные по составам ультраосновных вулканитов - точки (красное – меймечиты; черное – пикриты). Голубые точки – составы стекл из микровключений в оливине по данным – [Соболев и др. 2009]. На рисунке также показаны области насыщения серой (кристаллизация сульфидов) расплавов: 1 - [Moune et al., 2009]; 2- [Webster et al., 2001].

Точки на графиках формируют параллельные тренды отдельно для меймечитов, пикритов, и микровключений в оливинах, причем меймечиты оказались наименее насыщенные серой. Даже при заведомо более высоких температурах расчета концентрация S в большинстве пикритов и во всех стеклах из включений выше расчетных концентраций насыщений (разница между расчетной концентрацией и реальной меньше нуля – ниже красной линии на графике 2.12А) и должны содержать сульфидные фазы. Высокие содержания воды и CO2 в расплавах по экспериментальным данным увеличивает растворимость серы в расплаве [Рябчиков, 1971; Кузнецова и Кригман, 1978; Кузнецова, 1986; Wendlandt, 1982; Tsujimura & Kitakaze 2005; Scaillet & Macdonald 2006a; Moune et al., 2009] и могут объяснить отсутствие собственных сульфидных фаз. Таким образом, подтверждается представление о различном режиме летучих в пикритах и меймечитах.

По видимому, в пикритовых расплавах содержания воды и двуокиси углерода были выше (это фиксируется по широкому развитию слюды в основной массе пикритов), что и обусловило более высокий уровень недосыщенности серой щелочных расплавов.

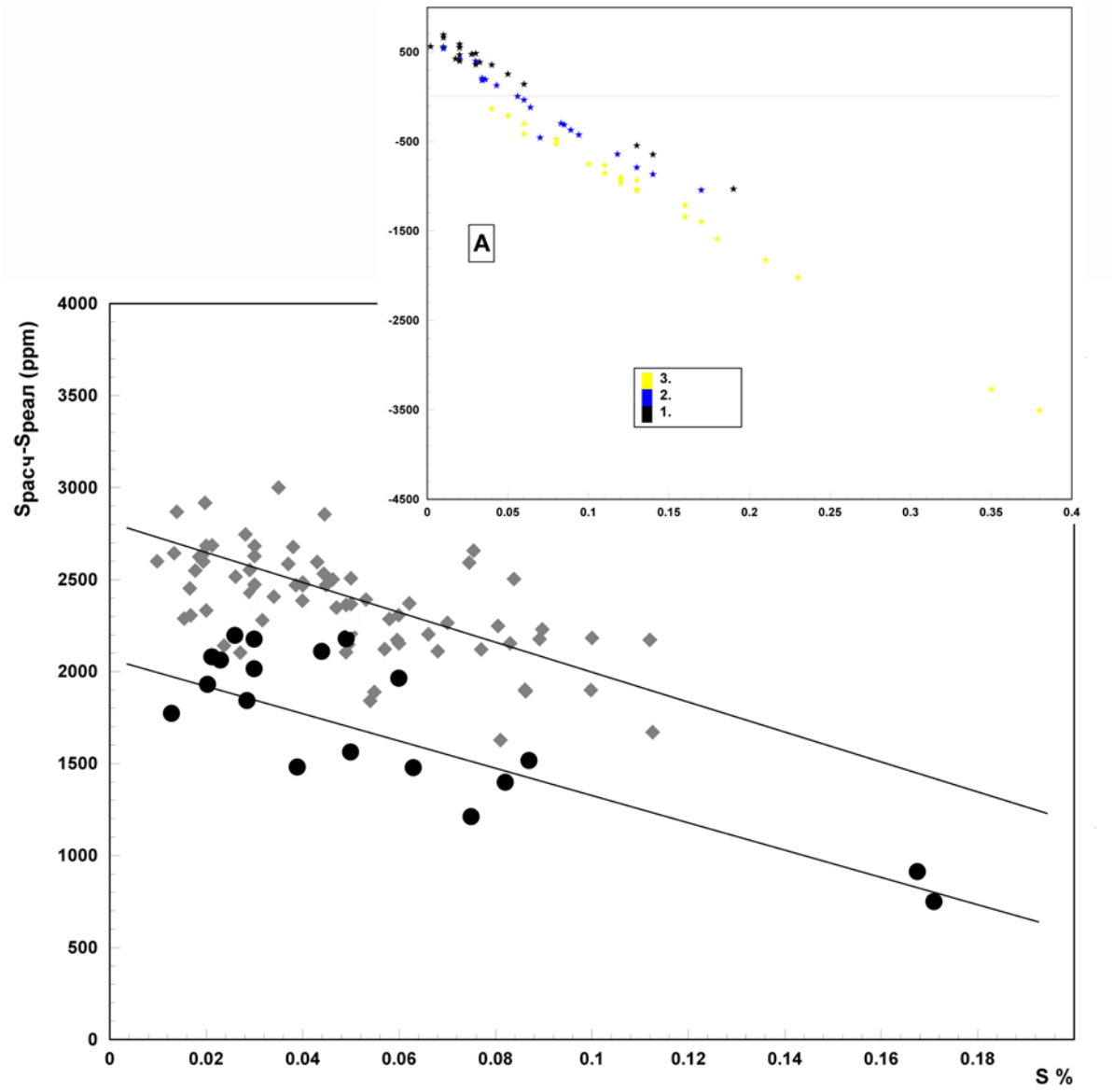


Рисунок 2.13. Разница между рассчитанной по модели [Li & Ripley 2005] концентрацией насыщения и содержанием S в исследованных образцах для пикритов (черные точки) и меймечитов (серые ромбы). На врезке А – та же диаграмма для литературных составов 1- меймечиты; 2- пикриты: 3- стекла из микровключений в оливинах из меймечитов [Ryabchikov et al., 2009; Рябчиков и др., 2009; Соболев и др., 2009].

В целом, наши данные показывают, что существует широкий спектр составов, и поля пикритов и меймечитов частично перекрываются. Нам представляется, что для объяснения наличия широкого интервала составов этих ультраосновных вулканитов, необходимо привлечь геологический процесс, отличный от кристаллизационной дифференциации. Из проведенного анализа петрохимической специализации пикритов и меймечитов, вытекает главный вывод, что генерация этих расплавов происходила одновременно в одном источнике, но из разного химического субстрата и при разных условиях по температуре и составу летучих. Эти различия могли иметь значительное влияние на вариации Кр редких элементов и на ход их фракционирования.

2.6. Термометрия ультраосновных расплавов

Возможность оценки величин Кр по минералам вкрапленникам и основной массе ультраосновных вулканитов, прежде всего, заключается в решении вопроса о том, существовали ли в реальности на какой-то стадии магматического процесса равновесные кристаллы и расплав, того состава, которому отвечают имеющиеся у нас вкрапленники и основная масса.

Каждый образец порфирового вулканита, несомненно, представляет собой сложную смесь фаз, фиксирующую не точку, а некоторую линию эволюции магматической системы. В образце представлены как вкрапленники, отражающие разные генерации одних и тех же минералов, так и составы, отражающие различные этапы эволюции магмы (либо в виде включений стекла в фазах, либо в виде основных масс из разных участков образца).

Поэтому, прежде чем перейти к оценке вариаций Кр, в ультраосновных вулканитах, необходимо оценить имеющиеся анализы и составы с точки зрения, насколько они в реальности могут отражать равновесия кристалл-расплав в ультраосновной магме. Другими словами, надо построить модель кристаллизации ультраосновного расплава, найти критерии химического равновесия, температурные условия равновесия, фугитивности кислорода и других параметров, влияющих на равновесие, количественно оценить степень отличия исследуемых составов от равновесных фаз.

Каждый образец при этом рассматривается как некий участок общей эволюции единой магматической системы. Процесс кристаллизации расплава в образце представлен на некотором временном протяжении (или температурном интервале) от точки возникновения (появления в случае механической примеси) кристаллов в расплаве. Затем, эта порция расплава проходит через момент изотермической паузы (выдержки) и равновесного роста кристаллов в расплаве, до окончательного процесса охлаждения расплава и излияния (перемещение на другой уровень) магмы. Этап охлаждения может реализоваться как быстрая закалка (возможная заморозка всех процессов химического обмена), или медленное охлаждение, по равновесному или фракционному пути. В последнем случае в порции расплава наблюдается смена высокотемпературной ассоциации низкотемпературной закалочной. Этот не простой процесс в природе еще более усложняется особенностями геодинамики вулканических извержений. К таким динамическим факторам можно отнести многостадийность извержений, проявление взрывных явлений, формированием промежуточных камер – отстойников с изотермической выдержкой на нескольких температурных уровнях, возможность механического и химического подмешивания компонентов на пути транспортировки магмы к поверхности. Наглядно процесс достижения равновесности вкрапленников и расплава можно рассмотреть на диаграмме кристаллизации двухкомпонентной фазовой системы, где минерал переменного состава, без ограничения смесимости, равновесен с расплавом.

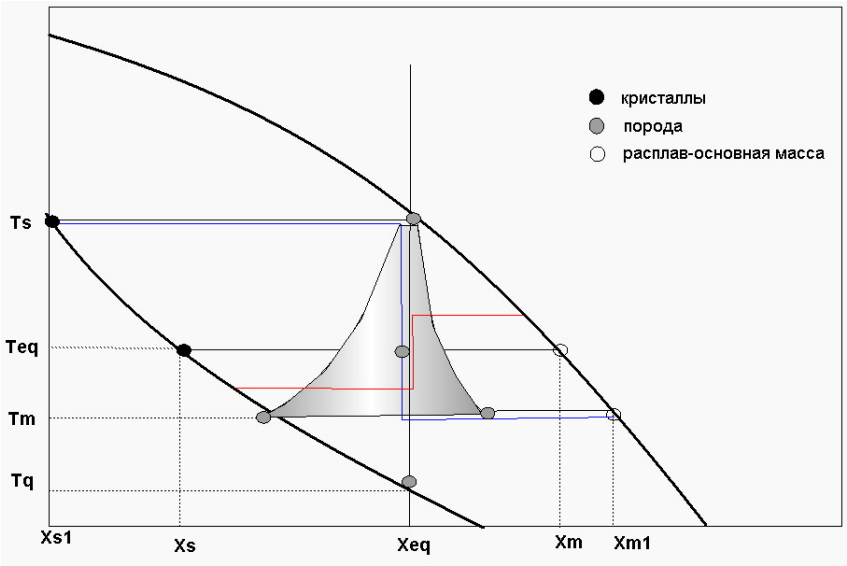


Рисунок 2.14. Схема разреза бинарной системы (тугоплавкий компонент слева) иллюстрирующей равновесное и неравновесное изменение состава вкрапленников и расплавов. Объяснения в тексте.

В простейшем равновесном случае при кристаллизации перегретой расплав без кристаллов попадает в область кристаллизации, где выдерживается достаточное время, чтобы на зародышах сформировались кристаллы состава Xs и расплав состава Xm (Рис.2.14).

В реальности, при кристаллизации системы, далекой от эвтектики, температура в области кристаллизации при постоянном фазовом составе системы будет сильно меняться, и состав расплава в ходе кристаллизации изменится в соответствии с законом равновесной и фракционной кристаллизации. При фракционной кристаллизации состав системы (за счет удаления тугоплавкого компонента) сместится направо от прямой равновесия, а при неравновесном изменении состава кристаллов, или при введении в систему ксеногенных, более высокотемпературных вкрапленников, состав системы сдвинется по левой кривой (см. на рис. 2.14 заштрихованную область). Поскольку коэффициент диффузии в расплаве относительно кристаллов на несколько порядков выше, можно предполагать, что состав расплава меняется мгновенно и при фракционировании отвечает равновесному с массой кристаллов составу.

В момент извержения в соответствии с Tm (температурой закалки) в породе возникает неравновесная по составу ассоциация - кристаллы состава Xs1 и расплав состава Xm1 (Рис.2.14). Эта ассоциация на рисунке отображается синей ступенчатой линией, образующей правую ступеньку. Чем меньше ступенька (меньше разница между равновесными и реальными составами), тем ближе к равновесию исследованная ассоциация.

В каком случае возможно появление «левой ступеньки» (красная линия)? Если в магматической камере осуществляется активная отсадка кристаллов, а скорость кристаллизации невелика и не успевает сформировать новые вкрапленники, то, вероятно, появление такой ассоциации возможно, хотя и маловероятно. Еще одним механизмом может быть смешение с

новыми порциями высокотемпературного расплава, что приведет к смещению общего состава расплава в более магнезиальную область. Но в целом, более вероятной представляется первая ситуация (формирование правой ступеньки). Эти условия можно записать в виде неравенства относительного соотношения температур и составов ассоциации (при этом состав фаз выражается в содержании магнезиального, высокотемпературного минала)

$$Ts1 > Teq > Tm1$$
$$Xs1 > Xeq > Xm1$$

Оценка равновесных температур, таким образом, может быть сделана как бы двумя способами. По высокотемпературной ассоциации и по низкотемпературной. По аналогии с экспериментальными исследованиями петрологов это подход к равновесию “сверху ” и “снизу”. Утрируя, можно сказать, что при одном составе расплава высокомагнезиальные кристаллы будут показывать более высокую температуру псевдо-равновесия, чем ее будут иметь низкомагнезиальные, и разница температур будет тем больше, чем ассоциации дальше разнесены по температурной оси. В дальнейшем мы будем указывать в таблицах как high и low для определения используемого способа расчета равновесия.

Для расчета оливинового равновесия необходимо оценить соотношение двух и трех валентного железа в предполагаемом расплаве, а, следовательно, рассчитать фугитивность кислорода. Существуют различные способы оценки фугитивности кислорода в расплавах, но наиболее распространенным является оценка соотношения Fe2+/Fe3+ по составу кристаллизующейся в расплаве шпинели [Maurel & Maurel, 1982; Danyushevsky & Sobolev, 1996].

Из последних разработок геотермометров для основных и ультраосновных расплавов можно указать на геотермометр, основанный на шпинель-расплавном равновесии [Poustovetov 2000; Poustovetov & Roeder 2000]. Он позволяет рассчитать температуру равновесия шпинель-расплав и состав шпинелей и включает в себя как бы две процедуры оценка температуры и фугитивности и оценка составы шпинелей. Предполагается, что проанализированная шпинель находилась в равновесии с расплавом заданного состава.

Используя температуры равновесия, полученные по геотермометру Пустоветова-Редера, и соотношения Fe2+/Fe3+ в расплаве, рассчитанные для фугитивности кислорода шпинели, можно также рассчитать по эмпирическому геотермометру Николаева-Борисова-Арискина [Nikolaev et al., 1996]. В последней работе применяются 3 различные модели для толеитовых, субщелочных и щелочных составов. Поскольку мы рассчитывали составы пикритов с довольно высоким содержанием щелочей, мы использовали последнюю модель. Результаты расчетов, составы шпинелей приведены в таблицах 2.5-2.6, а используемые составы модельных расплавов (отвечающих анализу составов основных масс и составу расплавных включений в оливине) в табл. 2.7-2.8.

Таблица 2.5. Составы шпинелей и магнетитов в пикритах и расчетные температуры и летучести кислорода (ТС и PUfO2 – по геотермометру [Poustovetov 2000; Poustovetov & Roeder 2000]; CfO2 – оценка fO_2 по комбинации геотермометров [Nikolaev et al 1996; Maurel & Maurel, 1982]). Величины температуры в C^o и летучести кислорода в $\log_{10}$. Валовое железо разделено на трех и двух валентное согласно пересчету шпинелей.

N образ.	ТС	минерал	PUfO2	CfO2	Примечание	Al2O3	TiO2	Cr2O3	FeO	Fe2O3	MgO	MnO	ZnO	NiO	CoO	SiO2	Сумма
87_223	1348	Spl	-5.12	-6.42	в оливине	6.62	7.59	38.46	18.57	12.51	13.4	0.27	0.08	0.37	0.05	0.15	98.07
87_223	1348	Mgt		-6.32	крупн кристалл	2.3	17.24	3.19	37.21	30.09	8.25	0.38	0.01	0.4	0.14	0	99.21
87_223	1348	Mgt		-6.29	крупн кристалл	2.65	14.43	7.93	34.86	30.07	8.21	0.34	0.04	0.38	0.08	0.03	99.02
87_223	1348	Spl	-7.12	-6.34	крупн кристалл	6.51	4.91	43.43	17.00	13.31	13.08	0.13	0	0.3	0.05	0.01	98.72
87_223	1348	Mgt		-6.43	из ом	2.42	14.34	4.05	44.58	29.26	1.32	1.01	0.15	0.2	0.14	0.24	97.71
87_223	1348	Mgt		-6.61		0.45	19.78	1.52	47.36	21.81	0.93	1.35	0.04	0.06	0.06	0.51	93.87
87_224	1537	Spl	-5.92	-4.69	в оливине	5.55	3.19	46.53	20.86	13.89	9.72	0.29	0.11	0.26	0.08	0.04	100.52
87_224	1537	Spl		-4.65	в оливине	3.67	11.29	22.62	31.15	22.14	8.05	0.27	0.04	0.36	0.08	0.05	99.72
87_224	1537	Mgt		-4.72	из ом мелкий	1.23	16.91	1.59	46.82	28.95	0.74	1.81	0.13	0.12	0.12	0.04	98.46
87_224	1537	Mgt		-4.72		1.91	19.53	0.06	44.20	27.65	4.48	0.91	0.18	0.16	0.08	0.06	99.22
87_224	1537	Spl		-4.54	в оливине, оплавленный	4.33	6.05	33.44	23.10	20.34	9.65	0.41	0.1	0.3	0.12	0.08	97.92
87_224	1537	Mgt		-4.77	из ом мелкий	1.27	18.89	0.19	46.92	26.69	1.66	1.2	0.09	0.11	0.12	0.05	97.19
9612	1403	Mgt		-5.73		0.85	15.44	7.74	40.36	27.97	4.57	0.51	0.05	0.26	0.07	0.06	97.88
9612	1403	Mgt		-5.64		1.96	13.87	7.59	37.13	30.68	6.41	0.47	0.03	0.24	0.1	0.05	98.52
9612	1403	Mgt		-5.78	из ом мелкий Mgt-Ilm	0.7	17.46	5.27	42.67	27.18	4.34	0.62	0.03	0.23	0.03	0.16	98.69
9765	1430	Spl		-6.18	мелкая	2.78	14.49	15.37	39.19	21.42	4.06	0.54	0.16	0.41	0.1	0.07	98.59
9765	1430	Spl	-7.25	-6.17	мелкая	3.01	14.05	15.79	38.43	21.32	4.16	0.51	0.23	0.46	0.08	0.06	98.09
9765	1430	Spl		-6.04	мелкая	2.07	11.21	13.76	39.90	28.38	2.52	0.71	0.25	0.33	0.09	0.03	99.25
9765	1430	Spl	-7.82	-6.26	мелкая	3.12	15.47	16.51	39.09	18.37	4.45	0.46	0.14	0.39	0.12	0.09	98.21
9771	1484	Spl		-5.58	крупн кристалл	0.16	5.62	13.62	37.95	39.03	2.69	1.15	0.19	0.29	0.12	0.08	100.90
9771	1484	Spl		-5.75	в оливине	4.2	8.02	20.41	34.65	25.77	3.9	0.56	0.08	0.35	0.12	0.12	98.18
9771	1484	Spl		-5.64		0.77	5.54	26.53	31.18	28.83	3.74	2.45	0.38	0.3	0.1	0.06	99.88
9771	1484	Spl		-5.73		5.6	7.76	27.62	27.92	21.68	8.06	0.39	0.12	0.36	0.1	0.04	99.65
9771	1484	Spl		-5.57		0.08	4.92	13.63	37.57	39.12	2.49	1.38	0	0.01	0	0.03	99.23
9771	1484	Spl		-5.75	в оливине	3.86	9.99	20.02	33.24	24.73	6.03	0.42	0.04	0.34	0.06	0.08	98.81

Таблица 2.5 Продолжение. Мольные доли катионов в шпинелях и магнетитах из пикритов. Пересчет на 24 катиона и 32 кислорода.

N образ.	Al	Ti	Cr	Fe2	Fe3	Mg	Mn	Zn	Ni	Co	Si
85_22	0.959	4.342	0.798	12.253	6.464	1.431	0.273	0.032	0.035	0.027	0.083
87_223	2.179	1.594	8.492	4.338	2.629	5.579	0.064	0.016	0.083	0.011	0.042
87_223	0.862	4.125	0.802	9.898	7.202	3.912	0.102	0.002	0.102	0.036	0.000
87_223	0.994	3.454	1.995	9.277	7.200	3.895	0.092	0.009	0.097	0.020	0.010
87_223	2.144	1.032	9.593	3.971	2.797	5.448	0.031	0.000	0.067	0.011	0.003
87_223	0.975	3.686	1.094	12.740	7.524	0.672	0.292	0.038	0.055	0.038	0.082
87_223	0.184	5.172	0.418	13.768	5.707	0.482	0.398	0.010	0.017	0.017	0.177
87_224	1.855	0.680	10.431	4.946	2.964	4.108	0.070	0.023	0.059	0.018	0.011
87_224	1.309	2.571	5.413	7.884	5.043	3.632	0.069	0.009	0.088	0.019	0.015
87_224	0.496	4.356	0.431	13.408	7.461	0.378	0.525	0.033	0.033	0.033	0.014
87_224	0.731	4.773	0.015	12.009	6.760	2.170	0.250	0.043	0.042	0.021	0.019
87_224	1.536	1.369	7.956	5.813	4.605	4.329	0.105	0.022	0.073	0.029	0.024
87_224	0.509	4.834	0.051	13.351	6.833	0.842	0.346	0.023	0.030	0.033	0.017
9612	0.333	3.856	2.032	11.207	6.988	2.262	0.143	0.012	0.069	0.019	0.020
9612	0.756	3.413	1.963	10.157	7.552	3.126	0.130	0.007	0.063	0.026	0.016
9612	0.271	4.313	1.368	11.719	6.718	2.125	0.172	0.007	0.061	0.008	0.053
9765	1.038	3.453	3.850	10.382	5.106	1.917	0.145	0.037	0.104	0.025	0.022
9765	1.127	3.358	3.966	10.210	5.096	1.970	0.137	0.054	0.118	0.020	0.019
9765	0.809	2.796	3.607	11.064	7.082	1.246	0.199	0.061	0.088	0.024	0.010
9765	1.147	3.629	4.071	10.196	4.311	2.069	0.122	0.032	0.098	0.030	0.028
9771	0.066	1.477	3.762	11.085	10.259	1.401	0.340	0.049	0.081	0.034	0.028
9771	1.600	1.949	5.214	9.363	6.266	1.879	0.153	0.019	0.091	0.031	0.039
9771	0.298	1.371	6.899	8.575	7.135	1.834	0.682	0.092	0.079	0.026	0.020
9771	1.976	1.748	6.538	6.991	4.885	3.598	0.099	0.027	0.087	0.024	0.012
9771	0.034	1.323	3.853	11.231	10.524	1.327	0.418	0.000	0.003	0.000	0.011
9771	1.429	2.361	4.973	8.732	5.847	2.824	0.112	0.009	0.086	0.015	0.025

Таблица 2.6 Составы шпинелей и магнетитов в меймечитах и расчетные температуры и летучести кислорода (ТС и PUfO2 – по геотермометру [Poustovetov 2000; Poustovetov & Roeder 2000]; CfO2- по комбинации геотермометров [Nikolaev et al., 1996; Maurel & Maurel, 1982]). Величины температуры в C^o и летучести кислорода в $\log_{10}$. Валовое железо разделено на трех и двух валентное согласно пересчету шпинелей.

N образ.	ТС	минерал	CfO2	PUfO2	Примечание	Al2O3	TiO2	Cr2O3	FeO	Fe2O3	MgO	MnO	ZnO	NiO	CoO	SiO2	CaO	Сумма
251_2	1519	Spl	-3.70	-3.72		5.77	3.78	39.11	15.60	13.81	14.39	0.26		0.27	0.07	2.26	0.03	95.34
251_2	1510	Spl	-4.01	-4.18	внутри Ol, оплавл. кр-л.	4.53	5.83	37.63	21.98	17.53	10.31	0.33	0.08	0.28	0.04	0.08		98.62
85_19	1410	Spl	-5.68			5.85	3.83	50.44	12.72	11.04	15.29	0.12	0.01	0.3	0.07	0.04		99.71
85_22	1409	Spl	-5.77		Крупн кр-л	5.89	3.65	49.39	14.28	10.41	13.78	0.16	0.04	0.3	0.01	0.04		97.95
85_22	1409	Spl	-5.75		внутри Ol	5.6	3.94	48.05	15.00	11.26	13.43	0.19	0.07	0.22	0.04	0.02		97.83
85_22	1409	Spl	-5.87		внутри Ol	5.61	3.75	46.53	18.35	11.09	11.01	0.25	0.03	0.21	0.03	0.09		96.95
85_22	1409	Spl	-5.75		Крупн кр-л	5.79	3.64	49.51	13.90	10.58	14.09	0.18	0.03	0.23	0.05	0.08		98.08
85_27	1500	Spl	-5.22		Крупн кр-л	5.71	3.64	50.23	13.43	10.39	14.45	0.08	0.02	0.28	0.04	0.05		98.32
85_38	1580	Spl	-4.33	-3.9	Темн Spl внутри Ol	6.38	3.81	49.05	15.95	11.35	13.35	0.15	0.07	0.26	0.09	0.03		100.49
85_44	1560	Spl	-4.50	-4.25	внутри Ol	5.92	3.59	46.88	21.75	11.23	9.12	0.23	0.07	0.22	0.07	0.06		99.13
85_44	1560	Spl	-4.51	-4.01	внутри Ol	5.28	4.37	46.06	22.85	11.49	8.76	0.41	0.04	0.24	0.02	0.01		99.53
85_46	1520	Spl	-4.53		крупн кр-л	5.68	3.76	50.6	12.93	10.00	14.89	0.05	0.05	0.26	0.03	0.09		98.34
85_50	1581	Spl	-4.29	-4.52		3	13.91	14.98	34.17	23.45	7.23	0.34	0.15	0.31	0.04	0.04		97.62
85_50	1581	Spl	-4.29		крупн кр-л	2.76	10.7	20.73	34.92	23.63	5.01	0.44	0.13	0.27	0.11	0.03		98.73
85_50	1581	Mgt	-4.27		крупн кр-л в Ol	1.49	13.7	4.89	43.43	30.62	1.47	1.33	0.28	0.19	0.07	0.09		97.56
87_195	1605	Spl	-3.73	-3.7	крупн зерно	5.62	7.04	34.52	20.68	17.46	11.96	0.25		0.29	0.07	0.14	0.02	98.05
87_195	1605	Spl	-3.73	-3.12		6.15	5.41	40.83	17.58	14.74	12.84	0.27		0.29	0.09	0.04	0.01	98.26
87_195	1220	Spl	-6.67	-6.66	внутри Ol	5.11	7.53	18.52	32.50	28.19	5.59	0.37	0.02	0.43	0.07	0.1		98.43
87_195	1605	Mgt	-4.12		край Spl	2.17	20.28	3.39	47.60	19.02	1.43	1.63		0.1	0.07	0.86	0.22	96.77
87_195	1220	Spl	-6.67	-6.67	В ом.	3.24	13.81	11.76	36.71	26.50	6.15	0.58	0.11	0.18	0.09	0.04		99.16
87_199	1569	Spl	-4.07	-3.96	внутри Ol	5.2	8.61	28.73	26.28	18.67	9.15	0.31	0.03	0.35	0.03	0.16		97.52
87_199	1569	Spl	-3.90	-3.96	в Ol оплавл. Кр-л	6.11	5.35	37.44	14.99	14.86	13.48	0.17	0.06	0.3	0.05	0.07		92.88
87_202	1520	Spl	-5.05	-1.76	в расплавном включ. в Ol	3.32	6.54	27.03	28.61	8.13	10.96	0.25	0.1	0.29	0.05	7.51		92.79
87_202	1520	Spl	-4.80	-4.86	в расплавном включ. в Ol	3.96	11.98	25.08	31.97	14.75	6.54	0.42	0.06	0.29	0.08	0.21		95.35
87_204	1588	Spl	-4.15	-3.98	крупн	4.78	4.09	40.55	23.53	11.88	7.13	0.28		0.13	0.07	0.35	0.07	92.86
87_204	1588	Spl	-4.41		в Ol	5.9	3.7	48.53	16.59	8.95	11.94	0.18	0.11	0.28	0.04	0.13		96.35
87_207	1627	Mgt	-3.40		сросток Ilm-Ap-Spl-Mgt	2.56	11.54	2.64	40.28	32.50	2.57	0.47		0.23	0.09	0.05	0.01	92.95
87_207	1627	Mgt	-3.32			2.47	7.57	2.87	40.24	37.48	1.64	0.31		0.33	0.07	0.08	0.06	93.11
87_207	1627	Spl	-3.65	-3.13		6.15	4.8	43.38	20.50	10.15	9.89	0.25		0.29	0.06	0.1	0.04	95.62

87_209	1680	Spl	-3.18		Spl	6.26	6.25	33.99	22.66	19.01	10.61	0.34		0.32		0.08	0.01	99.53
87_209	1680	Mgt	-3.16		край Spl	0.66	10.76	4.85	38.32	33.79	4.08	0.78		0.19		0.84	0.25	94.52
87_209	1680	Mgt	-3.17		край Spl	0.72	9.07	10.17	36.22	31.37	3.16	0.85		0.24		0.33	0.16	92.29
87_209	1680	Spl	-3.19			5.59	6.41	35.18	22.48	18.55	10.68	0.32		0.38		0.03	0	99.62
87_209	1680	Spl	-3.12			4.52	2.56	46.5	17.20	16.24	11.66	0.29		0.23		0.07	0.01	99.28
87_209	1680	Spl	-3.14		в расплавном включ. в Ol	3.84	9.11	22.68	27.27	24.72	9.2	0.37		0.31		0.07	0.05	97.62
87_209	1680	Spl	-3.14		в расплавном включ. в Ol	3.78	10.34	20.55	28.36	25.73	9.53	0.36		0.42		0.03	0.04	99.15
87_209	1680	Spl	-3.24			6.54	8.4	43.49	11.52	8.66	18.16	0.4		0.27		0.05	0.05	97.54
87_209	1680	Spl	-2.88			7.12	4.58	47.3	8.17	12.15	18.46	0.48		0.27		0.06	0.04	98.63
87_209	1680	Spl	-3.32			6.96	4.64	46.38	17.82	11.43	12.79	0.18		0.24		0.07	0.03	100.55
87_213	1593	Spl	-4.09			6.16	4.14	48.65	13.71	9.99	14.37	0.2	0.08	0.28	0.05	0.08		97.71
87_213	1593	Spl	-4.17			5.41	3.43	48.7	15.86	9.93	12.29	0.19	0.08	0.27	0.05	0.17		96.38
87_213	1593	Spl	-4.11		крупн зерно	5.88	3.49	50.5	13.10	9.17	14.25	0.19	0.03	0.27	0.04	0.09		97.01
87_215	1544	Spl	-4.46	-5.56		6.16	4.79	35.39	27.91	15.40	5.22	0.85		0.28	0.11	0.28	0.04	96.43
87_215	1544	Spl	-4.32	-4.27		5.34	3.98	41.88	19.98	14.36	9.86	0.59		0.23	0.07	0.11	0.02	96.42
87_215	1544	Spl	-4.31	-4.32	мозаичный кр-л светл Spl	6.4	3.43	52.71	12.82	9.48	15.15	0.15	0.01	0.37	0.05	0.06		100.63
87_215	1544	Spl	-4.29	-3.9	светл Spl внутри Ol	6.21	3.78	47.81	15.48	11.83	13.3	0.21	0.11	0.3	0.05	0.04		99.11
87_215	1544	Spl	-4.31	-4.1	Монокристалл	6.07	3.8	43.84	16.03	11.87	13.85	0.2	0.04	0.26	0.02	1.42		97.40
87_215	1544	Spl	-4.27	-4.36	мозаичный кр-л светл Spl	6.52	3.26	52.64	12.22	9.77	15.42	0.17	0.08	0.27	0.04	0.04		100.44
87_215	1544	Spl	-4.30	-4.56	мозаичный кр-л темн Spl	6.48	3.65	50.49	12.69	9.45	14.99	0.14	0	0.29	0.01	0.08		98.28
87_215	1544	Spl	-4.29	-3.98		6.66	4.74	47.26	13.31	10.20	15.08	0.2	0.04	0.31	0.04	0.06		97.90
87_215	1544	Spl	-4.49	-4.35	Темн. внутри Ol	5.24	6.06	41.67	23.87	12.55	9.08	0.25	0.07	0.26	0.12	0.02		99.19
87_215	1544	Spl	-4.57	-4.7	внутри Ol	6.13	4.98	43.59	23.82	10.74	8.23	0.33	0.19	0.3	0.08	0.04		98.43
87_215	1603	Spl	-3.58	-3.5	внутри Ol мелкая Spl	6.79	3.22	41.06	22.20	12.74	7.77	0.3		0.26	0.08	0.1	0.07	94.59
87_216	1457	Spl	-4.55	-3.76	в расплавном включ. в Ol	4.1	8.45	26.17	28.18	20.85	7.82	0.19	0.03	0.29	0.06	0.21		96.35
гх27	1375	Spl	-4.53	-5.03		5.37	3.51	45.53	21.37	10.33	8.77	0.43		0.23	0.09	0.51	0.2	96.33
гх27	1375	Spl	-5.91			2	5.8	34.62	33.19	18.75	2.34	0.75	0.31	0.17	0.04	0.01		97.98
гх27	1375	Spl	-5.46		зональн с каверн	4.51	7.81	26.39	30.93	15.11	6.14	0.37	0.1	0.14	0.06	2.02		93.58
гх30	1486	Spl	-4.52		крупн кр-л	5.75	3.86	51	12.39	9.71	15.15	0.12	0.1	0.32	0.05	0.03		98.48
гх30	1486	Mgt	-4.77		в расплавном включ. в Ol	2.39	16.79	8.69	42.66	21.01	2.21	1.56	0.13	0.15	0.07	0.22		95.87
гх31	1539	Spl	-4.08	-3.5		6.01	4.14	40.99	22.25	12.93	9.9	0.34		0.19	0.1	1.23	0.07	98.16
гх33	1461	Spl	-4.51		крупн кр-л	5.49	3.54	50.42	12.30	9.91	14.72	0.18	0.03	0.25	0.04	0.02		96.90
гх33	1461	Spl	-4.46	-4.09	крупн кр-л	6.19	6.18	41.82	14.68	13.03	15.13	0.16	0.01	0.3	0	0.09		97.58
гх32	1500	Spl	-5.15		Крупн кр-л	6.29	4.57	47.12	13.19	11.72	15.28	0.16	0.08	0.3	0.04	0.07		98.82

Таблица 2.6 Продолжение. Мольные доли катионов в шпинелях и магнетитах из меймечитов. Пересчет на 24 катиона и 32 кислорода.

N образ.	Al	Ti	Cr	Fe2	Fe3	Mg	Mn	Zn	Ni	Co	Si	Ca
251_2	1.940	0.811	8.819	3.720	2.963	6.118	0.063	0.000	0.062	0.016	0.645	0.009
251_2	1.566	1.286	8.726	5.391	3.869	4.508	0.082	0.017	0.066	0.009	0.023	0.000
85_19	1.867	0.780	10.802	2.881	2.250	6.174	0.028	0.002	0.065	0.015	0.011	0.000
85_22	1.927	0.762	10.838	3.314	2.175	5.702	0.038	0.008	0.067	0.002	0.011	0.000
85_22	1.848	0.830	10.634	3.512	2.373	5.604	0.045	0.014	0.050	0.009	0.006	0.000
85_22	1.898	0.810	10.563	4.405	2.397	4.713	0.061	0.006	0.049	0.007	0.026	0.000
85_22	1.889	0.758	10.838	3.218	2.205	5.816	0.042	0.006	0.051	0.011	0.022	0.000
85_27	1.854	0.754	10.939	3.094	2.153	5.934	0.019	0.004	0.062	0.009	0.014	0.000
85_38	2.048	0.781	10.563	3.632	2.327	5.421	0.035	0.014	0.057	0.020	0.008	0.000
85_44	1.988	0.770	10.562	5.182	2.408	3.874	0.056	0.015	0.050	0.016	0.017	0.000
85_44	1.779	0.940	10.409	5.463	2.471	3.733	0.099	0.008	0.055	0.005	0.003	0.000
85_46	1.835	0.775	10.967	2.965	2.063	6.085	0.012	0.010	0.057	0.007	0.025	0.000
85_50	1.112	3.290	3.725	8.986	5.550	3.390	0.091	0.035	0.078	0.010	0.013	0.000
85_50	1.032	2.554	5.201	9.267	5.641	2.370	0.118	0.030	0.069	0.028	0.010	0.000
85_50	0.609	3.572	1.340	12.589	7.987	0.760	0.390	0.072	0.053	0.019	0.031	0.000
87_195	1.918	1.533	7.902	5.006	3.804	5.162	0.061	0.000	0.068	0.016	0.041	0.006
87_195	2.053	1.152	9.142	4.164	3.142	5.421	0.065	0.000	0.066	0.020	0.011	0.003
87_195	1.928	1.813	4.686	8.699	6.790	2.667	0.100	0.005	0.111	0.018	0.032	0.000
87_195	0.834	4.976	0.874	12.987	4.669	0.695	0.450	0.000	0.026	0.018	0.281	0.077
87_195	1.208	3.287	2.942	9.714	6.310	2.901	0.155	0.026	0.046	0.023	0.013	0.000
87_199	1.836	1.941	6.806	6.584	4.210	4.087	0.079	0.007	0.084	0.007	0.048	0.000
87_199	2.140	1.196	8.797	3.725	3.323	5.972	0.043	0.013	0.072	0.012	0.021	0.000
87_202	1.141	1.435	6.232	6.978	1.785	4.765	0.062	0.022	0.068	0.012	2.190	0.000
87_202	1.443	2.787	6.132	8.269	3.433	3.015	0.110	0.014	0.072	0.020	0.065	0.000
87_204	1.748	0.955	9.950	6.106	2.775	3.299	0.074	0.000	0.032	0.017	0.109	0.023
87_204	1.974	0.790	10.894	3.939	1.911	5.054	0.043	0.023	0.064	0.009	0.037	0.000
87_207	1.100	3.165	0.761	12.283	8.919	1.397	0.145	0.000	0.067	0.026	0.018	0.004
87_207	1.106	2.162	0.862	12.778	10.710	0.928	0.100	0.000	0.101	0.021	0.030	0.024
87_207	2.112	1.052	9.995	4.997	2.226	4.297	0.062	0.000	0.068	0.014	0.029	0.012
87_209	2.135	1.361	7.777	5.485	4.140	4.578	0.083	0.000	0.075	0.000	0.023	0.003
87_209	0.278	2.896	1.372	11.468	9.100	2.176	0.236	0.000	0.055	0.000	0.301	0.096
87_209	0.311	2.500	2.946	11.099	8.650	1.726	0.264	0.000	0.071	0.000	0.121	0.063
87_209	1.907	1.396	8.050	5.440	4.040	4.608	0.078	0.000	0.088	0.000	0.009	0.000
87_209	1.528	0.552	10.546	4.126	3.505	4.986	0.070	0.000	0.053	0.000	0.020	0.003
87_209	1.402	2.123	5.557	7.066	5.764	4.250	0.097	0.000	0.077	0.000	0.022	0.017
87_209	1.362	2.378	4.968	7.253	5.922	4.344	0.093	0.000	0.103	0.000	0.009	0.013
87_209	2.061	1.689	9.192	2.575	1.742	7.237	0.091	0.000	0.058	0.000	0.013	0.014
87_209	2.241	0.920	9.985	1.824	2.440	7.348	0.109	0.000	0.058	0.000	0.016	0.011

Таблица 2.6 Окончание.

87_209	2.236	0.951	9.997	4.063	2.345	5.198	0.042	0.000	0.053	0.000	0.019	0.009
87_213	2.005	0.860	10.622	3.167	2.075	5.916	0.047	0.016	0.062	0.011	0.022	0.000
87_213	1.816	0.735	10.966	3.778	2.129	5.218	0.046	0.017	0.062	0.011	0.048	0.000
87_213	1.924	0.729	11.086	3.041	1.916	5.899	0.045	0.006	0.060	0.009	0.025	0.000
87_215	2.225	1.104	8.575	7.154	3.551	2.385	0.221	0.000	0.069	0.027	0.086	0.013
87_215	1.860	0.885	9.785	4.936	3.194	4.344	0.148	0.000	0.055	0.017	0.033	0.006
87_215	2.011	0.688	11.112	2.859	1.901	6.022	0.034	0.002	0.079	0.011	0.016	0.000
87_215	2.025	0.787	10.459	3.581	2.463	5.486	0.049	0.022	0.067	0.011	0.011	0.000
87_215	1.996	0.798	9.671	3.740	2.493	5.761	0.047	0.008	0.058	0.004	0.396	0.000
87_215	2.050	0.654	11.102	2.727	1.962	6.132	0.038	0.016	0.058	0.009	0.011	0.000
87_215	2.081	0.748	10.879	2.893	1.939	6.090	0.032	0.000	0.064	0.002	0.022	0.000
87_215	2.150	0.976	10.233	3.048	2.103	6.157	0.046	0.008	0.068	0.009	0.016	0.000
87_215	1.775	1.310	9.468	5.736	2.714	3.890	0.061	0.015	0.060	0.028	0.006	0.000
87_215	2.081	1.079	9.927	5.737	2.327	3.534	0.081	0.040	0.070	0.018	0.012	0.000
87_215	2.414	0.731	9.793	5.600	2.891	3.494	0.077	0.000	0.063	0.019	0.030	0.023
87_216	1.504	1.979	6.441	7.335	4.885	3.629	0.050	0.007	0.073	0.015	0.065	0.000
rx27	1.852	0.773	10.535	5.230	2.274	3.826	0.107	0.000	0.054	0.021	0.149	0.063
rx27	0.756	1.400	8.783	8.906	4.527	1.119	0.204	0.073	0.044	0.010	0.003	a0.000
rx27	1.668	1.843	6.546	8.116	3.567	2.872	0.098	0.023	0.035	0.015	0.634	0.000
rx30	1.850	0.792	11.005	2.829	1.994	6.164	0.028	0.020	0.070	0.011	0.008	0.000
rx30	0.933	4.184	2.276	11.817	5.237	1.091	0.438	0.032	0.040	0.019	0.073	0.000
rx31	2.031	0.893	9.291	5.335	2.790	4.231	0.083	0.000	0.044	0.023	0.353	0.022
rx33	1.801	0.741	11.096	2.863	2.076	6.108	0.042	0.006	0.056	0.009	0.006	0.000
rx33	2.029	1.293	9.198	3.414	2.727	6.274	0.038	0.002	0.067	0.000	0.025	0.000
rx32	2.026	0.939	10.179	3.014	2.410	6.224	0.037	0.016	0.066	0.009	0.019	0.000

Таблица 2.7. Составы модельных расплавов пикритов (окислы в вес.%, Cr – ppm, LOI – потери при прокаливании; FeO - общее содержание железа как двухвалентного). Используются проанализированный на микрозонде общий состав расплавного включения из оливина – Liq, или анализ отобранной монофракции основной массы – om. Приведено пересчитанное на двух –FeOcal и трех- Fe2O3cal валентное железо в соответствии с рассчитанной фугитивностью кислорода модельного расплава.

N образца	метод	SiO2	Al2O3	TiO2	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	Сумма	Cr	FeOcal	Fe2O3cal
7865	om	41.83	5.48	3.95		12.97	0.19	17.81	14.85	0.24	2.27	0.5	0.9	100.99	840	12.02	1.06
7865	om	41.79	5.48	3.95	0.07	12.96	0.19	17.79	14.84	0.24	2.26	0.12	1	100.69	1147	12.10	0.96
85_43	om	40.72	6.96	5.68	0.06	14.82	0.26	12.22	14.13	1.95	1.69	0.69	1	100.18		14.32	0.56
85_47	om	39.8	5.08	5.81	0.18	12.81	0.19	17.07	11.16	0.24	3.09	0.73	3.8	99.96	1600	11.89	1.02
85_47	om	41.85	5.34	6.11	0.17	13.51	0.2	16.9	11.73	0.24	2.91	0.77	0.65	100.38		12.61	1.00
87_223	om	40.56	6.09	5.6	0.08	14.52	0.22	14.48	14.42	0.73	2.14	0.72	1	100.56		13.16	1.51

87_224	Liq	39.83	5	5	0.07	11.69	0.09	25.49	10.5	1.0	1.5	1.0		101.17	800	9.83	2.07
872_27	om	38.58	5.87	5.33	0.126	13.72	0.21	14.6	11.41	0.29	3.08	0.79	6.7	100.71		12.98	0.82
9612	om	38.75	5.08	3.66	0.12	12.02	0.18	16.5	13.76	0.24	2.1	0.46	6.8	99.67		10.84	1.31
9765	Liq	38.91	5.41	3.77	0.05	10.75	0.07	24.93	8.18	2.29	3.04	0.8		98.20		10.23	0.58
9765	om	40.16	5.18	3.16		13.04	0.64	17.57	11.38	1.55	3.35	0.89	3	99.92		12.05	1.10
9771	Liq	38.03	14.69	4.58	0.01	8.4	0.04	19.62	8	3.35	3.1	0.8		100.62		7.79	0.68
ГХ29	om	38.74	5.68	5.22	0.12	13.53	0.21	13.5	14.44	0.73	1.92	0.67	5.3	100.06	1100	12.89	0.71
ГХ34	om	41.48	6.31	5.73	0.098	13.75	0.22	15.7	12.27	0.29	2.96	0.85	0.8	100.46	920	12.97	0.87
ГХ38	om	42.13	8.27	4.21		11.94	0.19	10.57	14.89	3.04	1.99	0.75	2	99.98	480	11.50	0.49
ГХ38	om	41.02	7.86	4		11.34	0.179	10.04	14.15	3.04	2.11	0.709	5.5	99.95	480	10.95	0.43

Таблица 2.8. Составы модельных расплавов меймечитов (окислы вес.%, Cr – ppm; LOI – потери при прокаливании; FeO - общее содержание железа как двухвалентного). Используются проанализированный на микрозонде общий состав расплавного включения из оливина – Liq, или анализ отобранной монофракции основной массы – om. Приведено пересчитанное на двух –FeOcal и трех- Fe2O3cal валентное железо в соответствии с рассчитанной фугитивностью кислорода модельного расплава.

N образца	метод	SiO2	Al2O3	TiO2	Cr2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	Сумма	Cr	FeOcal	Fe2O3cal
251_2	om	41.96	4.51	4.15		13.19	0.21	25	9.23	0.16	0.7	0.56	1.1	100.77	790	10.32	3.19
251_2	om	39.93	4.17	4.25	0.257	13.16	0.187	22.93	7.13	0.242	0.869	0.573	6.18	99.878		9.19	4.41
50C	om	40.76	6.66	5.23	0.067	10.77	0.209	15.01	14.63	0.35	0.4	0.569	3.31	97.965	1550	7.62	3.50
8313	om	42.56	5.01	2.21	0.89	13.8	0.103	21.78	11.4	0.3	0.23	0.46	0.6	99.343	1600	11.32	2.76
85_19	om	42.04	4.78	4.05	0.2	12.98	0.21	21.06	9.65	0.44	1.31	0.5	2.7	99.92	1800	11.89	1.21
85_22	om	41.44	5.02	4.25	0.21	13.64	0.22	22.13	10.14	0.44	1.28	0.52	1	100.29	500	12.29	1.50
85_27	Liq	41.1	10.66	5.8	0.09	13.33	0.09	23.33	2.56	0.76	1.01	0.35		99.08		11.60	1.92
85_27	Liq	39.88	11.2	5.9	0.01	13.6	0.1	24.5	2.77	0.72	1.45	0.3		100.43		12.00	1.78
85_38	om	41.07	4.36	3.84	0.22	12.79	0.22	29.93	6.74	0.1	0.22	0.53	0.8	100.82	1700	10.68	2.34
85_38	om	38.17	3.95	3.48	0.235	11.58	0.2	27.09	6.1	0.1	0.2	0.478	8.4	99.983	1700	9.84	1.93
87_195	Liq	41.42	7.62	2.26	0.55	12.35	0.14	25	9.04	0.47	0.4	0.6		99.85		12.03	0.36
87_195	Liq	39.2	9.25	2	0.15	19.67	0.18	19.7	7.38	0.4	0.59	0.48		99		11.70	8.85
87_199	om	40.36	3.24	3.37	0.205	14.12	0.2	26.33	5.22	0.19	1	0.46	4.99	99.685	564	11.73	2.66
87_199	Liq	44.75	5.96	3.72	0.04	11.41	0.1	21.34	5.08	1.88	4.2	0.51		98.99		9.18	2.48
87_201	om	39.05	4.2	3.86	0.266	12.28	0.2	23.27	8.59	0.16	0.83	0.52	6.4	99.626		11.19	1.21

Таблица 2.8. Окончание

87_202	om	38.84	3.68	3.6	0.15	13.27	0.18	23.62	10.86	0.26	0.76	0.45	3.4	99.07		11.19	2.31
87_202	Liq	40.92	8.14	3.41	0.01	10.74	0.13	21.32	9.44	0.71	4.75	0.49		100.06		9.65	1.21
87_204	Liq	41.16	9	5.2	0.03	10.45	0.1	20.44	8.99	1.05	1.08	0.5		98		8.90	1.72
87_204	om	39.52	3.34	3.46	0.28	13.03	0.18	27.55	5.69	0.5	0.74	0.39	4.22	98.9		11.81	1.36
87_207	om	40.74	1.89	2.8	0.12	14.32	0.24	30.71	4.85	0.57	0.27	0.13	2.94	99.58	1201	12.35	2.19
87_209	om	37.8	2.4	2.238	0.391	8.27	0.21	32.68	4.64	0.91	0.08	0.26	10	99.879	2243	6.81	1.62
87_215	om	39.38	3.44	3.36	0.263	13.33	0.224	24.78	8.38	0.31	0.78	0.426	5.2	99.873		11.74	1.77
87_215	Liq	40.18	4.02	3.31	0.61	11.7	0.1	30.12	7.65	0.22	0.5	0.5		98.91		8.99	3.01
87_216	Liq	39.48	10.8	5.56	0.38	11.27	0.18	19.97	8	1.46	1.86	0.5		99.3		9.19	2.31
mc	om	41.7	3.64	3.56	0.113	14.11	0.24	26.24	8.87	0.31	0.78	0.45	0.6	100.613		11.54	2.86
ГХ30	om	41.57	4.5	4.45	0.21	13.75	0.22	22.49	10.15	0.2	1.72	0.56	0.56	100.38	1950	10.93	3.13
ГХ31	om	40.35	4.18	4.22	0.18	13.37	0.37	25.9	9.2	0.19	0.91	0.55	0.6	100.02		11.27	2.33
ГХ31	om	38.51	3.89	3.93	0.301	12.45	0.91	24.12	8.57	0.19	0.98	0.52	6.4	100.771	1700	10.42	2.26
ГХ32	om	38.77	3.62	2.01	0.244	12.21	0.137	26.39	8.2	0.3	0.17	0.309	7.3	99.66	1500	10.48	1.92
ГХ32	om	39.17	4.67	5.02	0.185	13.42	0.21	16.61	11.15	0.22	2.64	0.73	6.6	100.625	1500	11.25	2.41
ГХ33	om	40.33	2.34	4.66	0.185	13.02	0.2	20.06	10.64	0.2	1.45	0.653	5	98.738	2500	10.46	2.84

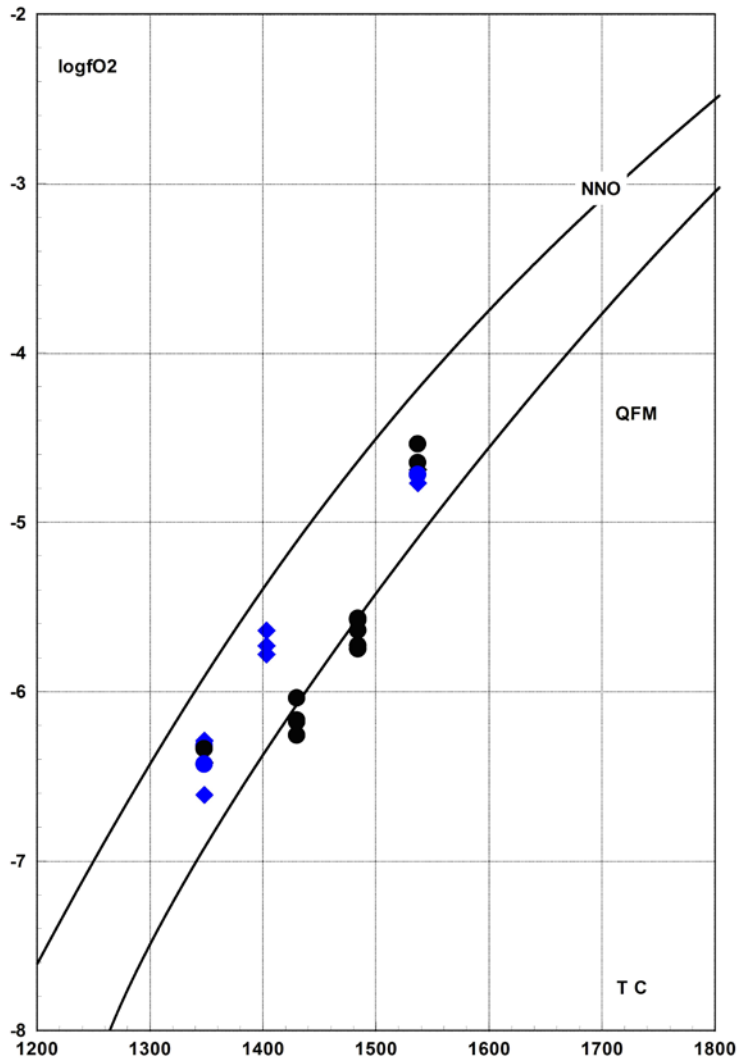


Рисунок 2.15. Рассчитанная фугитивность кислорода в пикритовых расплавах при кристаллизации шпинелей (черные кружечки – шпинели, синие ромбы – магнетиты).

К сожалению, не все шпинели удалось рассчитать по геотермометру Пустоветова-Редера, поэтому в основном (за исключением двух шпинелей из обр. 87_195) мы использовали данные, рассчитанные по комбинации геотермометров Маури-Маурела и Николаева-Борисова-Арискина (НБА). Однако там, где расчет был проведен по обеим геотермометрам, были получены сходные величины фугитивности кислорода. В расчетах использовалась температура, полученная по геотермометру Пустоветова-Редера. Результаты также представлены на Рис.2.14-2.15.

Из рисунков видно, что в пикритах окислительные условия ближе буферу QFM, а в меймечитах, более окисленные – NNO. Надо отметить, что разброс значений в меймечитах по сравнению с пикритами, достаточно велик, хотя может быть, это объясняется небольшой выборкой по пикритам.

Исходя из полученных данных, можно сделать предположение о том, что оливин в меймечитовых расплавах кристаллизовался примерно при буфере NNO, а в пикритовых - при QFM. Это предположение основывается на частом включении или срастании крупных кристаллов

шпинели с высоким содержанием хрома в обоих типах пород, что свидетельствует о близко одновременной кристаллизации этих минералов из расплавов. Эти результаты подтверждают данные Соболева и Каменецкого [Соболев и др., 1991], полученные при исследовании микровключений в оливинах из меймечитов. Их точки также располагались выше или несколько ниже линии буфера NNO.

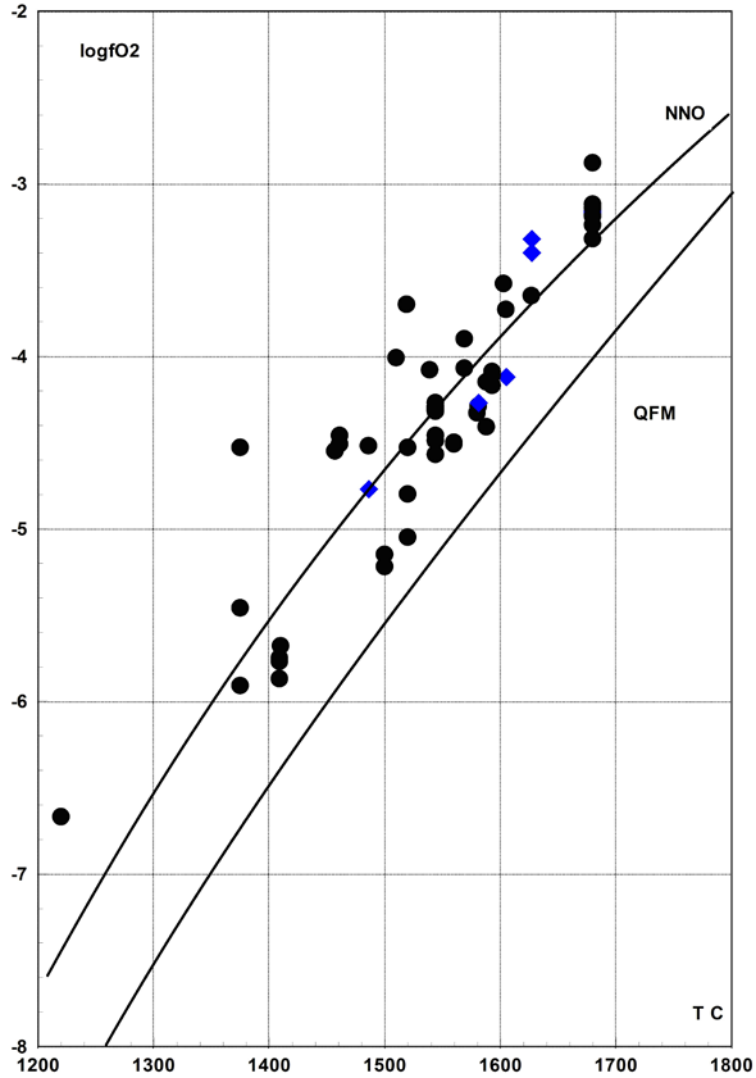


Рисунок 2.16. Расчетная фугитивность кислорода в меймечитовых расплавах при кристаллизации шпинелей (черные кружечки – шпинели, синие ромбы – магнетиты).

Таким образом, зная состав оливинов, модельных расплавов и оценивая окислительные условия по кислородному буферу, мы можем рассчитать коэффициента сокристаллизации оливин-расплав железа к магнию (Kd) и по его величине определить было ли и при какой температуре равновесие между оливином данного состава и расплавом.

Таблица 2.9. Составы оливинов из пикритов (окислы вес.%,). Номера расчета соответствуют номерам в табл.2.11. Миналы Fo– форстерит Fa – фаялит, La – ларнит.

N расчета	N образца	Расчет на миналы (%)			примечание	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	CoO	Сумма
		Fo	Fa	La											
	7865	91.99	7.34	0.53		39.30	0.10	0.45	6.92	0.13	48.66	0.39			96.27
	7865	91.99	7.34	0.53		39.51	0.10	0.49	6.91	0.13	48.58	0.39			96.50
1	7865	88.75	10.55	0.71		41.29	0.02	0.04	10.12		47.77	0.53			99.82
	85_43	91.59	7.66	0.60		41.53	0.08	0.67	7.23	0.14	48.52	0.44			98.99
	85_43	91.20	7.98	0.65		38.90	0.09	0.53	7.34	0.15	47.06	0.47			94.85
	85_43	91.20	7.98	0.65		38.90	0.09	0.53	7.34	0.15	47.06	0.47			94.85
	85_43	91.30	8.16	0.54		41.10	0.04	0.06	7.93		49.80	0.41			99.45
2	85_43	95.04	4.29	0.48		40.36	0.04	0.03	13.83	0.18	46.16	0.36			100.98
	85_43	86.92	12.34	0.54		40.42	0.04	0.03	12.05	0.19	47.60	0.41			100.80
	85_47	81.95	17.50	0.55		40.25	0.04	0.04	16.71		43.90	0.41			101.36
	85_47	81.95	17.50	0.55		40.23	0.04	0.04	16.71		43.90	0.41			101.34
	85_47	91.37	8.23	0.40		42.04	0.03	0.04	7.92		49.35	0.30			99.73
3	85_47	88.57	11.05	0.38		41.33	0.02	0.04	10.76		48.40	0.29			100.89
	87_223	92.35	6.65	0.58		40.68		0.07	6.48		50.48	0.44	0.40	0.03	98.58
	87_223	92.18	6.88	0.53		40.74		0.05	6.66		50.06	0.40	0.37	0.04	98.32
	87_223	91.73	7.37	0.52		40.54		0.03	7.25		50.61	0.40	0.37	0.02	99.22
	87_223	90.00	8.86	0.73		40.35		0.06	8.56		48.79	0.55	0.39	0.02	98.72
	87_223	89.76	9.19	0.67		40.38		0.04	8.80		48.23	0.50	0.35	0.03	98.33
	87_223	83.04	15.96	0.68		38.86		0.01	14.99		43.74	0.50	0.23	0.08	98.41
4	87_223	87.17	11.73	0.69		39.78		0.03	11.18		46.59	0.51	0.37	0.04	98.50
4	87_223	86.23	12.37	0.83		39.77		0.03	11.84	0.18	46.31	0.62	0.34	0.04	99.13
	87_224	92.28	6.75	0.58		40.89		0.05	6.57		50.40	0.44	0.39	0.01	98.75
	87_224	91.53	7.37	0.71		40.48		0.05	7.16		49.86	0.54	0.37	0.02	98.48
	87_224	85.85	12.93	0.88		39.90		0.04	12.29		45.77	0.65	0.31	0.03	98.99
	87_224	85.43	13.36	0.83		39.78		0.04	12.80		45.90	0.62	0.35	0.02	99.51
	87_224	85.22	13.41	1.04		39.63		0.04	12.83		45.74	0.78	0.30	0.02	99.34
5	87_224	92.58	6.48	0.55		40.57		0.05	6.37		51.03	0.42	0.38	0.02	98.84
	872_27	82.29	17.05	0.31		38.91		0.02	16.00		43.31	0.23	0.31	0.03	98.81

Таблица 2.9. Окончание

6	872_27	85.00	14.46	0.55		39.38	0.02	0.03	13.85		45.68	0.41			99.39
	9612	91.13	7.80	0.48		40.76		0.01	7.63	0.15	49.99	0.37	0.39	0.04	99.34
7	9612	89.52	9.55	0.20		41.97		0.22	9.10	0.23	47.85	0.15	0.43	0.05	100.00
	9612	85.30	13.22	0.91	C Liq включ.	39.76		0.03	12.71	0.24	45.99	0.68	0.26	0.06	99.73
	9612	84.77	13.64	0.93	Удлинен. кр-л	39.49		0.02	12.96	0.28	45.19	0.69	0.33	0.03	98.99
	9612	83.83	14.62	0.97		39.86	0.01	0.03	13.50	0.23	43.43	0.70	0.29	0.03	98.09
	9612	83.63	14.89	0.85		39.57		0.04	14.11	0.26	44.47	0.63	0.31	0.04	99.43
8	9612	87.86	10.96	0.62		39.53		0.04	10.48	0.17	47.14	0.46	0.34	0.05	98.21
	9765	89.55	9.37	0.50		40.52		0.05	9.13	0.14	48.97	0.38	0.39	0.05	99.63
	9765	87.21	11.91	0.67		41.09	0.02	0.05	11.38	0.20	46.76	0.50			100.07
	9765	82.48	16.87	0.30		38.83		0.04	15.97		43.79	0.22	0.31	0.03	99.19
	9765	82.18	17.17	0.26		38.80			15.93		42.77	0.19	0.33	0.04	98.06
	9765	82.09	17.24	0.33		39.05			16.20		43.28	0.24	0.28	0.06	99.11
9	9765	89.43	9.85	0.57		40.95	0.04	0.05	9.52	0.14	48.49	0.43			99.70
10	9765	92.40	6.66	0.57		40.74		0.05	6.48		50.42	0.43	0.35	0.03	98.50
	9771	88.47	10.84	0.19	C Liq включ.	40.37	0.00	0.05	10.00	0.33	45.79	0.14	0.13	0.00	96.83
	9771	85.52	13.31	0.85		39.12		0.05	12.58		45.35	0.63	0.27	0.04	98.04
	9771	84.37	14.45	0.83		39.29		0.04	13.61		44.58	0.61	0.28	0.06	98.47
11	9771	91.90	7.19	0.42		40.69		0.06	7.07	0.08	50.68	0.32	0.38	0.04	99.32
	гх29	91.25	7.96	0.63		41.08	0.09	0.64	7.48	0.15	48.09	0.46			98.88
	гх29	83.99	15.54	0.17		39.48	0.05		14.79	0.28	44.85	0.13			99.61
12	гх29	86.19	13.36	0.24		40.23	0.05		12.82	0.20	46.40	0.18			99.94
	гх34	91.76	7.76	0.47		41.93	0.05	0.05	7.56		50.13	0.36			100.20
	гх34	87.83	11.59	0.59		41.32	0.05	0.05	10.61		45.12	0.42			97.66
	гх34	82.23	16.92	0.85		45.15	0.05	0.02	14.54		39.64	0.57			99.99
13	гх34	88.50	10.95	0.56		41.32	0.05	0.05	10.61		48.12	0.42			100.66
	гх38	83.93	14.75	1.01		39.43		0.01	13.91		44.39	0.74	0.28	0.03	98.79
	гх38	83.84	14.91	0.91		39.20		0.03	13.93		43.94	0.66	0.32	0.02	98.10
	гх38	82.86	15.62	1.15		39.11		0.05	14.77		43.96	0.85	0.31	0.05	99.10
	гх38	82.75		1.18		39.26		0.01	14.69		43.36	0.86	0.29	0.04	98.51
14	гх38	83.90	14.81	0.93		39.61		0.04	13.88		44.11	0.68	0.31	0.04	98.67

Таблица 2.10. Составы оливинов из меймечитов (окислы вес.%,). Номера расчета соответствуют номерам в табл.2.12.

N расчета	N образца	Расчет на миналы (%)			примечание	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	CoO	Сумма
		Fo	Fa	La											
	251_2	91.85	7.74	0.41		41.09	0.02	0.06	7.52		50.05	0.31			99.05
	251_2	90.57	8.70	0.57		40.60	0.07	0.63	8.28	0.15	48.32	0.42	0.00	0.00	98.47
	251_2	90.36	8.87	0.60		40.60	0.07	0.69	8.42	0.16	48.13	0.44	0.00	0.00	98.51
15	251_2	92.29	6.89	0.38		40.60	0.00	0.05	6.82	0.11	51.25	0.30	0.33	0.01	99.46
	50C	91.83	7.44	0.58		40.90	0.09	0.68	7.10	0.14	49.18	0.44	0.00	0.00	98.52
16	50C	91.56	7.99	0.45		41.41	0.03	0.05	7.75		49.83	0.34			99.41
	8313	86.16	13.39	0.45		40.97	0.01	0.03	12.84		46.35	0.34			100.54
	8313	86.16	13.39	0.45		40.57	0.01	0.03	12.84		46.35	0.34			100.14
	8313	84.76	14.70	0.54		40.78	0.02	0.03	13.99		45.24	0.40			100.46
	8313	90.81	8.27	0.46		40.17		0.06	7.99		49.20	0.35	0.42	0.04	98.23
17	8313	91.42	7.67	0.46		40.80	0.00	0.08	7.52	0.12	50.24	0.35	0.42	0.03	99.56
	85_19	92.04	7.13	0.69		40.43	0.09	0.71	6.87	0.14	49.74	0.52			98.50
	85_19	89.78	9.31	0.39		40.96	0.04	0.04	8.83	0.11	47.78	0.29	0.39	0.01	98.45
18	85_19	90.06	8.96	0.42	Огромный кристалл	40.55	0.03	0.08	8.73	0.16	49.23	0.32	0.38	0.02	99.50
18	85_19	91.99	7.54	0.47		41.72	0.04	0.05	7.38		50.51	0.36			100.06
	85_22	91.24	7.78	0.48	с вкл. крупн Spl	40.48		0.05	7.54	0.13	49.59	0.36	0.36	0.01	98.52
	85_22	90.02	8.91	0.53		40.49		0.07	8.64	0.14	48.97	0.40	0.36	0.04	99.11
	85_22	88.55	10.36	0.50		40.22		0.03	10.01	0.18	48.02	0.38	0.37	0.03	99.24
	85_22	88.37	10.51	0.58		40.28		0.07	10.13	0.15	47.80	0.44	0.33	0.05	99.25
19	85_22	91.20	7.69	0.51		40.67		0.04	7.49	0.15	49.82	0.39	0.39	0.06	99.01
	85_27	91.04	7.98	0.47	с вкл. Liq	40.74		0.06	7.77	0.10	49.73	0.36	0.40	0.01	99.17
	85_27	90.69	8.31	0.47		40.72		0.07	8.10	0.09	49.60	0.36	0.40	0.04	99.38
	85_27	90.49	8.47	0.49		40.33		0.06	8.26	0.15	49.50	0.37	0.39	0.01	99.07
20	85_27	90.87	8.16	0.49		40.49		0.02	7.91	0.14	49.40	0.37	0.30	0.04	98.67
20	85_27	91.36	7.67	0.43		40.42		0.04	7.50	0.08	50.09	0.33	0.42	0.04	98.92
	85_38	91.32	7.99	0.54		40.88	0.08	0.42	7.77	0.15	49.81	0.41			99.51
	85_38	91.24	8.16	0.46		41.65	0.05	0.07	7.96	0.13	49.92	0.35			100.13
21-22	85_38 !	92.93	5.97	0.75	Край больш. кр-ла	50.00	0.08	0.73	4.92	0.07	42.95	0.48	0.22		99.45
	87_195	89.42	9.40	0.62		40.34	0.02	0.12	9.19	0.15	49.02	0.47	0.37	0.04	99.72
	87_195	89.08	9.90	0.59		39.90		0.04	9.63		48.62	0.45	0.37	0.07	99.08
	87_195	89.14	9.93	0.58		40.16		0.05	9.60		48.36	0.44	0.35		98.96
	87_195	89.01	10.04	0.55		40.32		0.03	9.76		48.55	0.42	0.36	0.04	99.48
	87_195	88.81	10.06	0.59	центр резорбир. Кр-ла	40.03	0.03	0.04	9.84	0.16	48.74	0.45	0.34	0.04	99.67
	87_195	88.74	10.08	0.79		40.00		0.04	9.62		47.52	0.59	0.35	0.04	98.16
	87_195	88.88	10.16	0.59		40.13		0.05	9.79		48.04	0.44	0.33	0.05	98.83
	87_195	87.67	11.08	0.65	крупн вкрапл	40.00	0.05	0.01	10.70	0.22	47.51	0.49	0.32	0.05	99.35
	87_195	87.63	11.11	0.69		40.59	0.04	0.09	10.64	0.18	47.06	0.51	0.32	0.05	99.50

Таблица 2.10. Продолжение.

	87_195	87.55	11.26	0.62	остатки зерен	39.56	0.04	0.03	10.99	0.20	47.93	0.47	0.33	0.04	99.59
	87_195	90.38	8.66	0.54		40.50		0.03	8.40		49.15	0.41	0.36	0.06	98.91
23	87_195	91.17	7.73	0.55		40.49		0.04	7.50	0.17	49.64	0.42	0.35	0.03	98.64
	87_199	89.87	9.15	0.40		40.25		0.05	8.88	0.10	48.93	0.30	0.46	0.03	99.00
	87_199	89.68	9.37	0.41		40.14		0.06	9.13	0.12	49.03	0.31	0.41	0.02	99.22
	87_199	89.28	9.56	0.59		40.41		0.06	9.38	0.14	49.12	0.45	0.37	0.06	99.99
	87_199	89.01	10.02	0.45		40.15		0.05	9.70	0.15	48.35	0.34	0.35	0.02	99.11
24	87_199 !	91.72	7.13	0.63	В Flg пойкилокристе	40.86		0.05	7.00	0.15	50.54	0.48	0.34	0.04	99.46
25	87_201	90.86	8.50	0.50		40.81	0.04	0.06	8.35	0.14	50.09	0.38			99.87
	87_202	88.27	10.54	0.64		40.05		0.08	10.07	0.16	47.31	0.48	0.38	0.00	98.53
	87_202	86.16	12.47	0.72		39.74		0.03	11.93	0.24	46.24	0.54	0.33	0.06	99.11
	87_202	85.53	12.89	1.04		39.32		0.03	12.21	0.23	45.44	0.77	0.28	0.01	98.29
	87_202	85.49	13.18	0.83	с вкл. Spl	39.74		0.05	12.54	0.19	45.64	0.62	0.28	0.01	99.07
	87_202	85.39	13.21	0.85	с вкл. Spl	39.68		0.03	12.62	0.18	45.75	0.63	0.31	0.05	99.25
26	87_202	91.25	7.76	0.47	с вкл. Spl	40.62		0.07	7.60	0.15	50.12	0.36	0.37	0.00	99.29
27	87_202	91.98	7.74	0.05		47.38	0.00	0.11	6.76	0.12	45.03	0.04	0.09	0.02	99.54
	87_204	90.61	8.31	0.54		40.24	0.02	0.06	8.05	0.13	49.23	0.41	0.37	0.03	98.54
	87_204	88.26	10.60	0.60	крупн	40.12	0.07	0.05	10.27	0.19	47.99	0.46	0.31	0.04	99.50
	87_204	91.01	7.98	0.49		40.82	0.05	0.07	7.81	0.13	50.02	0.37	0.35	0.04	99.68
28	87_204 !	89.02	7.24	0.05	Ol+Flg	48.76	0.00	2.09	6.13	0.11	42.30	0.04	0.05	0.04	99.52
	87_207	90.45	8.65	0.37		40.38		0.02	8.39	0.11	49.24	0.28	0.36	0.06	98.84
	87_207	89.12	10.05	0.33		40.40	0.09	0.02	9.75	0.12	48.49	0.25	0.35	0.02	99.49
29	87_207	93.88	5.66	0.21	в ом.	49.23	0.03	0.49	4.79	0.13	44.60	0.14	0.08	0.00	99.50
	87_209	90.20	8.76	0.48		40.87	0.03	0.07	8.48	0.18	48.96	0.36	0.37		99.32
	87_209	89.95	9.10	0.45		40.83	0.04	0.05	8.73	0.11	48.40	0.34	0.38		98.88
	87_209	89.48	9.37	0.56		41.10	0.05	0.03	8.99	0.19	48.17	0.42	0.39		99.34
	87_209	89.27	9.62	0.52		40.51	0.06	0.05	9.21	0.17	47.93	0.39	0.40		98.72
	87_209	88.80	10.02	0.53		41.03	0.04	0.03	9.63	0.20	47.87	0.40	0.43		99.63
	87_209	88.62	10.22	0.58		41.29	0.01	0.05	9.75	0.19	47.42	0.43	0.38		99.52
	87_209	88.77	10.40	0.25		40.46	0.04	0.03	10.02	0.12	47.99	0.19	0.46		99.31
	87_209	88.43	10.39	0.58		41.55	0.08	0.05	9.85	0.22	47.01	0.43	0.35		99.54
	87_209	87.81	11.01	0.56		40.76	0.05	0.04	10.57	0.20	47.28	0.42	0.40		99.72
	87_209	87.68	11.06	0.65		41.01	0.00	0.01	10.44	0.20	46.44	0.48	0.39		98.97
	87_209	87.89	11.11	0.54		40.64	0.05	0.07	10.80	0.12	47.93	0.41	0.34		100.36
	87_209	85.06	13.74	0.65		40.34	0.03	0.02	12.97	0.20	45.05	0.48	0.33		99.42
	87_209	84.96	14.19	0.44		42.10	0.02	0.08	13.09	0.25	43.98	0.32	0.13		99.96
	87_209	84.20	14.31	0.90		40.24	0.05	0.02	13.38	0.22	44.15	0.66	0.33		99.05
	87_209	84.85	14.47	0.40		42.30	0.05	0.05	13.30	0.16	43.74	0.29	0.09		99.97
	87_209	84.21	14.99	0.40		41.44	0.00	0.05	13.90	0.20	43.79	0.29	0.18		99.84
30	87_209	94.81	2.88	0.25		49.17	0.28	1.01	2.50	0.10	46.25	0.17	0.05	0.02	99.56

Таблица 2.10. Окончание

	87_215	90.72	8.38	0.48		40.12		0.06	8.13		49.35	0.36	0.39	0.03	98.44
	87_215	89.48	9.64	0.48		40.06		0.07	9.22		48.01	0.36	0.36	0.04	98.12
	87_215	89.09	9.96	0.56		40.04		0.07	9.56		47.96	0.42	0.38	0.01	98.44
	87_215	88.11	10.99	0.55		40.01			10.48		47.15	0.41	0.35		98.40
	87_215	90.94	8.20	0.46		40.75	0.00	0.06	8.06	0.10	50.16	0.35	0.40	0.01	99.90
31	87_215	94.57	5.07	0.24		47.62	0.19	0.92	4.40	0.07	46.09	0.16	0.04	0.00	99.49
	87_216	90.63	8.36	0.48		40.45		0.05	8.20	0.13	49.87	0.37	0.37	0.03	99.47
	87_216	90.24	8.77	0.47		40.52		0.06	8.53	0.13	49.21	0.36	0.37	0.01	99.19
	87_216	88.59	10.61	0.28		40.23		0.02	10.29	0.14	48.21	0.21	0.34	0.04	99.48
32	87_216	90.99	8.01	0.45		40.55		0.05	7.82	0.13	49.81	0.34	0.37	0.05	99.12
32	87_216	91.01	8.05	0.39		40.70		0.08	7.88	0.11	49.99	0.30	0.41	0.03	99.50
	mc	90.69	8.81	0.50		41.64	0.03	0.04	8.52		49.20	0.38			99.81
33	mc	91.74	7.35	0.48		41.18	0.00	0.06	7.22		50.54	0.37	0.41	0.03	99.80
	rx30	90.95	8.54	0.51		41.39	0.04	0.05	8.23		49.14	0.38			99.23
	rx30	87.44	11.74	0.61		40.98	0.09	0.82	11.01	0.19	45.98	0.45			99.51
34	rx30	91.40	8.08	0.52		41.49	0.03	0.04	7.79		49.45	0.39			99.19
	rx31	91.61	7.93	0.46		41.26	0.04	0.05	7.72		50.01	0.35			99.43
	rx31	90.09	9.33	0.58		41.88	0.02	0.04	9.12		49.41	0.44			100.91
	rx31	90.09	9.33	0.58		41.89	0.02	0.04	9.12		49.41	0.44			100.92
	rx31	88.75	10.56	0.53		39.95	0.05		10.27	0.16	48.41	0.40			99.24
35	rx31	91.93	7.36	0.57		41.00	0.12	0.66	6.97	0.13	48.86	0.42			98.16
36	rx31	91.48	7.52	0.43		40.44		0.04	7.35	0.15	50.15	0.33	0.38	0.04	98.88
	rx32	91.14	8.08	0.62		41.35	0.08	0.65	7.76	0.15	49.04	0.47	0.00	0.00	99.50
37	rx32	91.66	7.42	0.46		40.89	0.00	0.03	7.32	0.10	50.73	0.35	0.42	0.05	99.90
38	rx32	90.78	8.77	0.45		41.27	0.06	0.05	8.46		49.15	0.34			99.33
	rx33	91.47	7.72	0.66		41.46	0.08	0.49	7.45	0.14	49.47	0.50			99.58
39	rx33	91.44	7.75	0.67		41.42	0.08	0.44	7.47	0.14	49.45	0.50			99.50

Таблица 2.11. Расчет условий равновесности для пикритовых расплавов оливинов с модельными расплавами. (ТС – температура равновесия в град.С; метод: low-подход снизу (низкомагнезиальный расплав или оливин); high - подход сверху (высокомагнезиальный расплав или оливин);расчетные величины Kd: kd_recal – реальное по составу оливина и расплава с учетом соотношения двух и трех валентного железа согласно используемой фугитивности кислорода; Kd_calc – рассчитанное равновесное значение по модели Топлеса для заданной температуры ТС и состава расплава без разделения железа и давления 0.5 GPa; err- разница между ними умноженная на 1000; H2O в расчете содержание воды в вес%; фугитивность кислорода в десятичных логарифмах принятая в расчете - fO2 и полученная по шпинелевому геотермометру для того же образца - Spl_fO2. Содержания (вес%) в оливине железа – Ol-Fe магния Ol-Mg и в расплаве соответственно om-Fe, om-Mg, Fe2OMwt – пересчитанная по фугитивности и температуре содержание в расплаве двухвалентного железа, магнезиальность соответственно в расплаве и оливине -Liq-Mgz, Ol-Mgz.

N расчета	Sample	TC	метод	kd_recal	Kd_calc	err	H2O	fO2	Spl_fO2	Ol-Fe	Ol-Mg	om-Fe	om-Mg	Fe2OMwt	Liq-Mgz	Ol-Mgz
1	7865	1410	low	0.31	0.31	-6.08	5	-6.41		10.12	47.77	12.97	17.81	12.07	0.72	0.89
1	7865	1420	high	0.31	0.31	0.58	6	-6.31		10.12	47.77	12.96	17.79	12.02	0.73	0.89
2	85_43	1150	low	0.26	0.26	6.94	0	-9.22		13.83	46.16	14.82	12.22	14.32	0.60	0.86
2	85_43	1150	low	0.26	0.26	6.94	0	-9.22		13.83	46.16	14.82	12.22	14.32	0.60	0.86
3	85_47	1400	low	0.30	0.30	-2.26	3	-6.52		10.76	48.40	13.51	16.90	12.61	0.70	0.89
3	85_47	1420	high	0.32	0.32	-1.94	6	-6.31		10.76	48.40	12.81	17.07	11.89	0.72	0.89
4	87_223	1330	low	0.28	0.28	-4.57	0	-6.61	-6.61	11.84	46.31	14.52	14.48	13.16	0.66	0.87
4	87_223	1310	low	0.27	0.27	5.45	0	-6.61	-6.61	11.18	46.59	14.52	14.48	12.96	0.67	0.88
5	87_224	1540	high	0.32	0.32	-4.13	9	-4.77	-4.77	6.37	51.03	11.69	25.49	9.83	0.82	0.93
5	87_224	1540	high	0.32	0.32	-4.13	9	-4.77	-4.77	6.37	51.03	11.69	25.49	9.83	0.82	0.93
6	872_27	1350	low	0.34	0.34	0.78	9	-7.06		13.85	45.68	13.72	14.60	12.98	0.67	0.86
7	9612	1450	high	0.29	0.28	-4.71	0	-5.78	-5.78	9.10	47.85	12.02	16.50	10.84	0.73	0.90
8	9612	1440	high	0.34	0.34	-4.84	8	-5.78	-5.78	10.48	47.14	12.02	16.50	10.78	0.73	0.89
9	9765	1420	low	0.29	0.29	2.79	2	-6.26	-6.26	9.52	48.49	13.04	17.57	12.06	0.72	0.90
10	9765	1520	high	0.31	0.31	-4.94	7	-6.20	-6.20	6.48	50.42	10.75	24.93	10.23	0.81	0.93
11	9771	1520	low	0.35	0.35	-1.92	10	-5.75	-5.75	7.07	50.68	8.40	19.62	7.80	0.82	0.93
12	гх29	1340	high	0.29	0.28	-6.80	0	-7.17		12.82	46.40	13.53	13.50	12.83	0.65	0.87
13	гх34	1330	high	0.27	0.27	7.08	0	-7.28		10.61	48.12	13.75	15.70	13.04	0.68	0.89
14	гх38	1220	low	0.29	0.28	-6.56	0	-8.47		13.88	44.11	11.94	10.57	11.50	0.62	0.85
14	гх38	1210	low	0.29	0.28	-5.17	0	-8.57		13.88	44.11	11.34	10.04	10.93	0.62	0.85

Таблица 2.12. Расчет условий равновесности для меймечитов оливинов с модельными расплавами. (Объяснение обозначений см. в Табл. 2.11.)

N расчета	Sample	TC	метод	kd_recal	Kd_calc	err	H2O	fO2	Spl_fO2	Ol-Fe	Ol-Mg	om-Fe	om-Mg	Fe2OMwt	Liq-Mgz	Ol-Mgz
15	251_2	1610	high	0.32	0.32	-1.77	8	-4.01	-4.01	6.82	51.25	13.19	25.00	10.34	0.81	0.93
15	251_2	1580	high	0.33	0.33	-2.14	9	-3.70	-3.70	6.82	51.25	13.16	22.93	9.19	0.82	0.93
16	50C	1530	low	0.29	0.30	5.08	0	-4.12		7.75	49.83	10.77	15.01	7.96	0.77	0.92
17	8313	1400	low	0.28	0.28	-1.90	4	-5.52		7.52	50.24	13.80	21.78	11.49	0.77	0.92
18	85_19	1520	low	0.34	0.33	-4.42	10	-4.23		7.38	48.02	13.64	22.13	10.09	0.80	0.92
18	85_19	1470	high	0.32	0.31	-5.53	7	-5.68	-5.68	8.73	49.23	12.98	21.06	11.70	0.76	0.91
19	85_22	1460	high	0.27	0.28	4.72	2	-5.75	-5.75	7.49	49.82	13.64	22.13	12.30	0.76	0.92
20	85_27	1520	high	0.31	0.31	6.82	8	-5.22	-5.22	7.50	50.09	13.60	24.50	12.01	0.78	0.92
20	85_27	1500	low	0.32	0.31	-6.87	8	-5.22	-5.22	7.91	49.40	13.33	23.33	11.61	0.78	0.92
21	85_38	1650	high	0.31	0.31	-5.18	8	-4.33	-4.33	4.92	42.95	12.79	29.93	10.93	0.83	0.94
22	85_38	1640	low	0.32	0.32	2.85	8	-4.33	-4.33	4.92	42.95	11.58	27.09	9.84	0.83	0.94
23	87_195	1420	low	0.25	0.26	1.67	0	-4.12	-4.12	7.50	49.64	19.67	19.70	11.70	0.75	0.92
24	87_199	1620	low	0.32	0.32	1.32	6	-4.07	-4.07	7.00	50.54	11.41	21.34	9.19	0.81	0.93
25	87_201	1580	high	0.35	0.34	-7.62	10	-5.20	-5.20	8.35	50.09	12.28	23.27	11.19	0.79	0.91
26	87_202	1540	high	0.31	0.32	5.82	8	-4.80	-4.80	7.60	50.12	13.27	23.25	11.26	0.79	0.92
27	87_202	1580	low	0.33	0.33	2.57	8	-5.05	-5.05	6.76	45.03	10.74	21.32	9.66	0.80	0.92
28	87_204	1620	low	0.33	0.33	-4.06	6	-4.41	-4.41	5.13	35.39	10.45	20.44	8.92	0.80	0.92
29	87_207	1730	high	0.32	0.32	-2.63	9	-3.13	-3.13	4.79	44.60	14.32	30.71	10.31	0.84	0.94
30	87_209	1820	high	0.26	0.26	1.54	0	-3.32	-3.32	2.50	46.25	8.27	32.68	6.71	0.90	0.97
31	87_215	1690	high	0.32	0.31	-7.26	8	-3.58	-3.58	4.40	46.09	11.70	30.12	8.99	0.86	0.95
32	87_216	1540	high	0.34	0.34	-1.27	9	-4.55	-4.55	7.82	49.81	11.27	19.97	9.19	0.79	0.92
32	87_216	1540	low	0.34	0.34	-2.61	9	-4.55	-4.55	7.88	49.99	11.27	19.97	9.19	0.79	0.92
33	mc	1540	high	0.32	0.32	-3.99	10	-4.60	-4.60	7.22	50.54	14.11	26.24	11.54	0.80	0.93
34	rx30	1480	high	0.32	0.33	2.54	10	-4.77	-4.77	7.79	49.45	13.75	22.49	10.93	0.79	0.92
35	rx31	1570	high	0.33	0.33	-1.31	10	-4.62	-4.62	6.97	48.86	13.37	25.90	11.28	0.80	0.93
36	rx31	1560	low	0.34	0.33	-6.57	10	-4.62	-4.62	7.35	50.15	12.45	24.12	10.43	0.80	0.92
38	rx32	1400	low	0.27	0.28	2.79	0	-5.15	-5.15	8.46	49.15	13.42	16.61	10.49	0.74	0.91
37	rx32	1620	high	0.34	0.33	-6.24	10	-5.15	-5.15	7.32	50.73	12.21	26.39	11.25	0.81	0.93
39	rx33	1500	low	0.30	0.30	-4.74	4	-4.46	-4.46	7.47	49.45	13.02	20.06	9.95	0.78	0.92

В результате долгой дискуссии о постоянстве величины Kd в магматических равновесиях Топлиса [Toplis 2005] была создана наиболее разработанная модель, учитывающая изменение состава расплава, давление, температуру равновесия и влияние содержания воды в расплаве (формула 2.1).

$$Kd_{Ol-Liq}^{Mg-Fe}=\exp\left(\left[\frac{-6766}{RT}-\frac{7.34}{R}\right]+\ln\left[-.036\%SiO_2\#-0.22\right]+\left[\frac{3000(1-2X_{Fo})}{RT}\right]+\left[\frac{0.035*(P-1)}{RT}\right]\right) \quad \textbf{(2.1)}$$

%SiO2# отражает обобщенный параметр влияния состава расплава на коэффициент сокристаллизации, P – давление в кбар (при расчетах принято 0.5 GPa для всех составов), T – температура в градусах Кельвина, R –газовая постоянная, 8.314472 Дж/(К·моль).

При проверке мы использовали данное уравнение, по которому проверялась степень равновесности изученных пар оливин - основная масса. Алгоритм проверки заключался в следующем. Задавалась начальная температура равновесия и с шагом в 10 градусов рассчитывалась величина Kd оливина. При наличии для образца оценок, по составу шпинелей, фугитивности кислорода использовались эти цифры, при отсутствии - расчет для буферов NNO QFM для меймечитов и пикритов соответственно. Расчетное значение для оливина сравнивалась с расчетным значением, полученным по формуле 2.1. При различии прямых оценок Kd с рассчитанными по модели Топлиса в пределах ±0.007 расчет прекращался, в противном случае проводилась следующая итерация. Давление для всех расчетов принималось одинаковым, поскольку его влияние на Kd незначительно, а оценить величину представляется крайне сложным, поскольку, по сути, тогда приходилось бы ответить на вопрос о скорости и реологических свойствах расплава поднимающихся с глубин нескольких сот километров от области плавления мантии. Существенным образом на величину Kd сказывается содержание воды в расплаве. Этот вопрос будет рассмотрен ниже, а пока укажем, что в расчетах содержания воды минимизировались, и вода включалась в расчеты только в случаях невозможности получения равновесных Kd. В алгоритме минимизировались также температуры равновесия. Составы используемых оливинов приведены в табл. 2.9-2.10. В этих же таблицах указан номер расчета из табл. 2.11-2.12, в которых приведены параметры рассчитанных равновесий оливин-расплав и величины Kd - реальные и расчетные.

Выделенные серым в табл. 2.9-2.10 составы удалось, в пределах установленной точности, рассчитать как равновесные с модельными расплавами, остальные составы не отвечают равновесной модели. Графически результаты расчетов представлены на рисунках 2.17-2.18, где отображены соотношения пар оливин-расплав относительно расчетной температуры равновесия в зависимости от магнезиальности. Эти диаграммы как бы моделируют сечение бинарной диаграммы оливин-расплав в координатах T-xMg. Надо сказать, что из-за слабого изменения

состава оливинов линия «псевдо солидуса» и для пикритов и для меймечитов выглядит почти вертикальной, и ее рисовка сделана весьма условно. Поэтому на диаграммах нанесены две линии ограничивающие области низкомагнезиальных и высокомагнезиальных составов. Аналогичная картина наблюдается для меймечитовых расплавов. Очень незначительная разница в магнезиальности (0.1) при очень больших разбросах по температуре не позволяет нарисовать линию зависимости T-Mg#, поэтому на Рис. 2.18 мы нарисовали область составов расплавов меймечитов ограниченную двумя линиями высоко и низко магнезиальными ассоциациями.

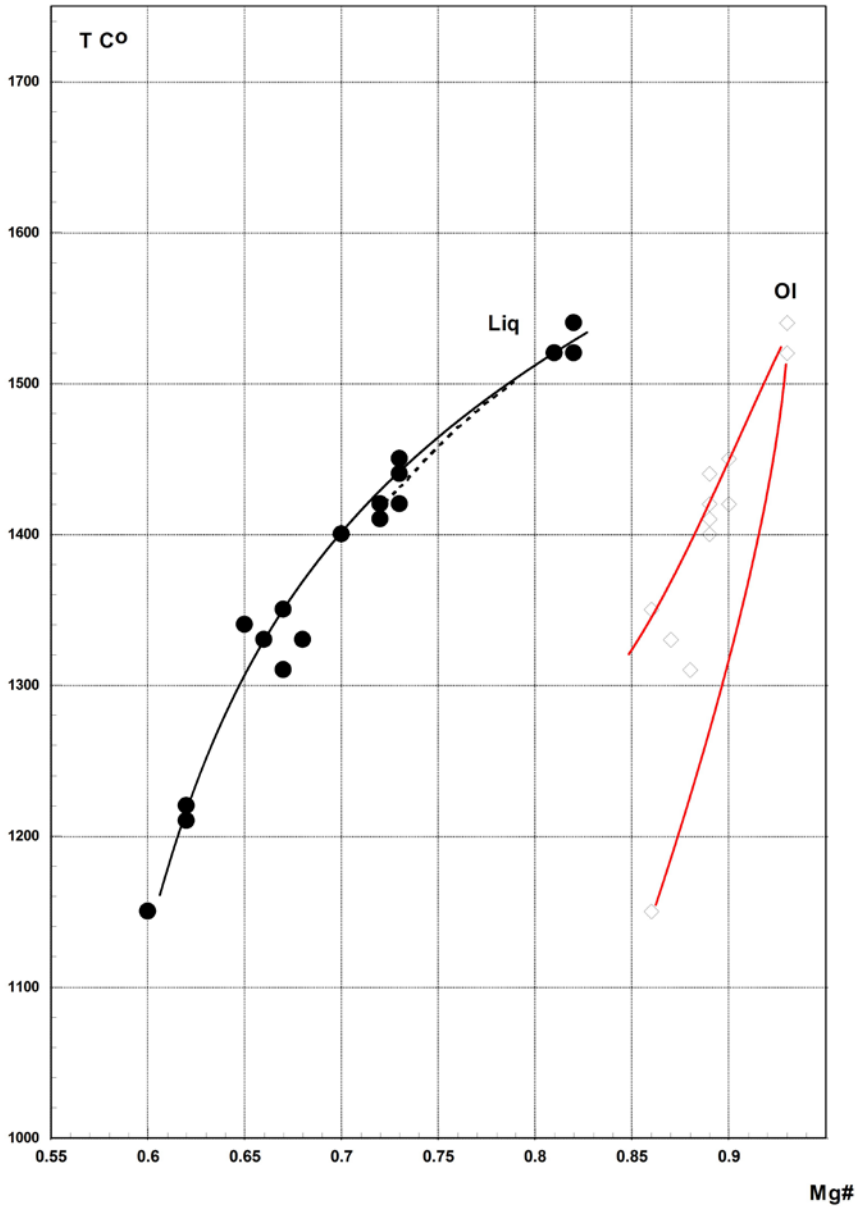


Рисунок 2.17. Температуры равновесия (в град. С) оливин-расплав для пикритовых расплавов. Черные кружки – составы расплавов, не залитые ромбы – составы оливинов. Mg# - ось магнезиальности рассчитанная как отношение мольных долей Mg/(Mg+Fe).

Для улучшения наглядности на диаграммы не наносились составы неравновесных оливинов, но из таблиц составов оливинов достаточно ясно, что большинство удачных расчетов

получено с высокомагнезиальными оливинами не ниже 90% Fo минала (90.5-94.5). Это довольно неожиданный результат, поскольку исследователи в качестве ксеногенных оливиновых вкрапленников в ультраосновных вулканитах обычно рассматривают именно высокомагнезиальные разновидности, с высоким содержанием форстеритового минала.

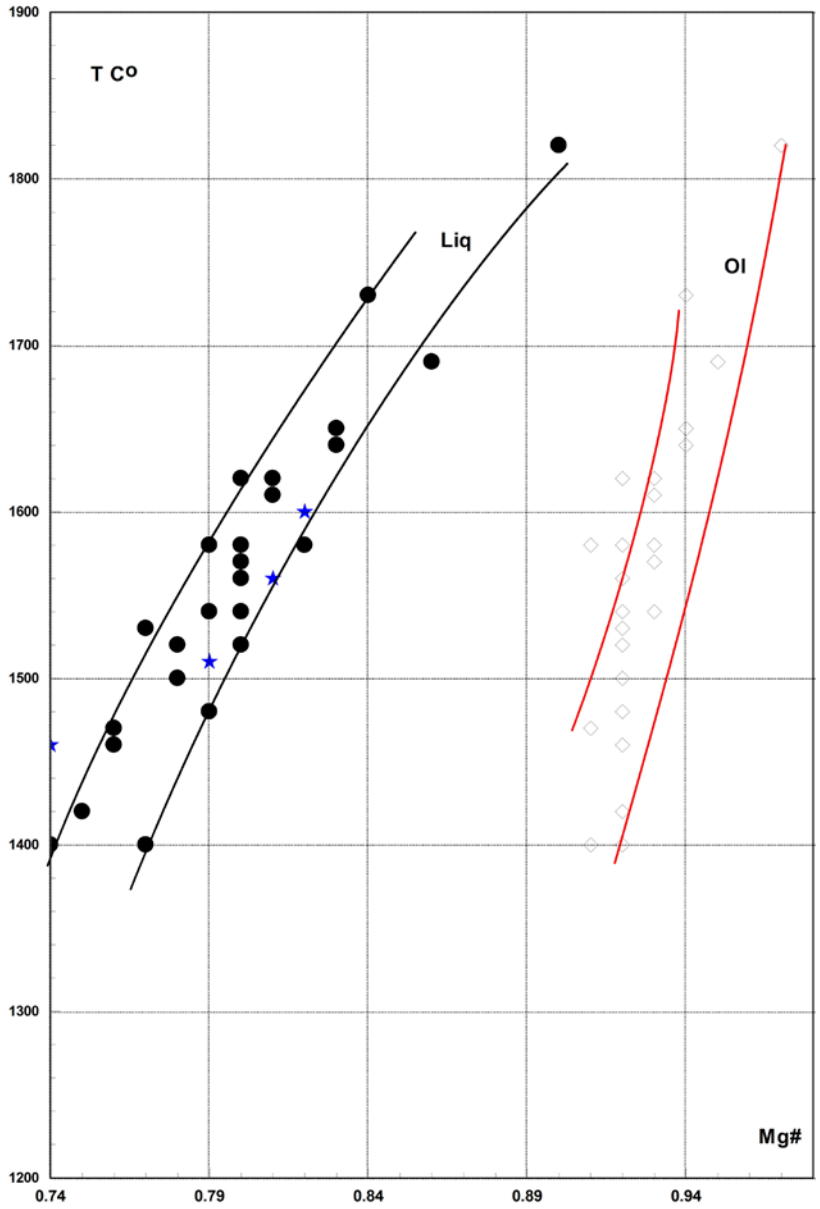


Рисунок 2.18. Температуры равновесия (в град. С) оливин-расплав для меймечитовых расплавов. Черные кружки – составы расплавов, не залитые ромбы – составы оливинов. Mg# - ось магнезиальности рассчитанная как отношение мольных долей Mg/(Mg+Fe). Синие звездочки расчеты проведенные для стекол из работы [Соболев и др., 1991].

Для проверки правильности расчетов и оценки правильности методики мы также рассчитали составы стекол из включений в меймечитовых оливинов, приведенных в работе [Соболев и др., 1991]. К сожалению там не приводятся составы оливина-хозяина, поэтому мы взяли содержания FeO MgO из наиболее близких по температуре и содержаниям Fo компонента

оливинов из табл. 2.10, фугитивность кислорода взята по буферу QFM. Сопоставление ТС из нашего расчета и величин Трас, Тгом С° показывает хорошее совпадение, что подтверждает правильность расчетов. Интересно отметить, что для высокотемпературных составов, так же как и для наших образцов для удачного расчета пришлось ввести содержание воды. Сумма анализа стекол от 98 до 100 не позволяет говорить о реально высоком содержании воды в расплаве. Хотя специальных исследований на эту тему и оценки измерений на микрозонде водосодержащих стекол авторы не использовали. Составы хорошо ложатся и на общий тренд на рисунке 2.18. Расчет по экспериментальной работе [Elkins-Tanton et al., 2007] также позволил получить неплохие результаты (см. Табл.2.13). При этом надо учитывать неопределенность в оценке окислительных условий в проводимых экспериментах (мы проводили расчеты для QFM буфера, но сами авторы об этом не пишут). Кроме того некоторые анализы оливина в высокотемпературных опытах давали очень высокие Kd (0.41-0.36), что указывает на неравновесный характер их кристаллизации. Расчет для них было невозможно выполнить ни при каких условиях, и в этом случае пришлось использовать составы оливинов из более высокотемпературных опытов (смотри выделенные серым в Табл.2.14 ячейки и их соседние столбцы).

Таблица 2.13 Расчет равновесия для гомогенизированных стекол из работы [Соболев и др., 1991]. Температуры Трас – полное расплавление включения, Тгом С° - температура гомогенизации. Остальные обозначения как в Табл. 2.11

Образец	SK2	SK3	SK4	SK5	Sk6	Sk7
fO2	-4.7	-4.8	-5.4	-5.8	-6.2	-6.8
Ol-Fe	6.48	6.63	7.72	9.21	10.76	11.84
O-lMg	50.48	48.02	50.1	47.93	48.4	46.31
om-Fe	6.37	6.63	7.72	9.21	10.76	11.84
om-Mg	51.03	48.02	50.1	47.93	48.4	46.31
Fe2OMwt	12.98	13.27	12.02	13.69	14.89	14.01
fO2	28.29	26.91	23.26	19.42	16.02	13.29
Ol-Fe	11.29	11.39	10.76	12.43	13.41	12.46
kd_recal	0.3216	0.3262	0.3332	0.3002	0.2655	0.2727
Kd_calc	0.3201	0.3201	0.3283	0.2957	0.2720	0.2716
Метод	high	High	High	High	high	high
TC	1600	1560	1510	1460	1380	1280
Liq-Mgz	0.82	0.81	0.79	0.74	0.68	0.66
H2O	10	10	10	4	0	0
P	1	1	1	1	1	1
Ol-Mgz	0.93	0.93	0.92	0.90	0.89	0.87
T гом C°	1600	1560	1510	1445	1400	1300
T рас, C°	1593	1568	1512	1455	1400	1332

Интересно отметить, что в этой работе содержание растворенной воды указывается не менее 1 %, а в более ранней работе тех же авторов [Draper et al 2004] предполагается около 2%

H2O. Интересно, также что точки составов не согласуются с общим трендом природных меймечитов. Они образуют более пологую линию практически параллельную линии, рассчитанной нами для пикритов, но выше природной примерно на 250 градусов. Это еще раз подтверждает выше высказанную точку зрения (см. выше раздел 2.5. петрохимия), что в работе Линды Элкон-Тантон и др. исследовались не меймечиты, а пикриты.

Во всех наших расчетах меймечитовых и пикритовых равновесий от 1500 и выше вводилась поправка на содержание воды в расплаве. По видимому, это является недостатком указанной методики, вызванный чрезмерно большим коэффициентом, принятым в модели Топлиса для этого параметра. Например, Ульмер [Ulmer, 1989] указывает, что в интервале 1.98-3.28% H2O в коматиитовом расплаве влияние на Kd незначительно. Оценка содержания воды в ультраосновных расплавах является все еще нерешенной проблемой. Ряд авторов считает, что расплавы были сухими [Arndt et al., 2007; Рябчиков и др. 2009]. Другие авторы говорят о возможности значительных содержаний воды от 0.5-1% [Kamenetsky et al., 2003; Shimizu et al., 2001; Shimizu et al., 2009; Hupert & Sparks, 1984], или до 2-5% [Stone et al., 1997; Stone & Stone, 2000; Parman et al., 1997; Соболев и др., 2002; Parman et al., 1997] в ультраосновных расплавах. Независимо от этих оценок, очевидно, что уровень растворимости воды в ультраосновных расплавах может быть очень высокий.

Таблица 2.14 Расчет равновесия расплав-оливин по экспериментальным данным работы [Elkins-Tanton et al., 2007]. Температуры Тэксп – температура опыта. Остальные обозначения как в Табл. 2.11.

Образец	A182	A145	A147	A147	A32	A33	A33	A34	A34	A30	A30
fO2	-3.2	-3.4	-3.4	-3.4	-4	-3.9	-3.9	-4.6	-4.6	-5.6	-5.6
Ol-Fe	6.8	6.8	6.8	9.52	9.9	12.89	10.77	13.37	10.77	13.81	14.89
O-lMg	52	52	52	49.07	49.24	45.87	48.35	45.96	48.35	46.28	45.17
om-Fe	13.08	13.58	13.79	13.79	14.1	17.1	17.1	16.98	16.98	17.34	17.34
om-Mg	24.34	25.65	23.01	23.01	20.36	18.24	18.24	17.26	17.26	15.01	15.01
Fe2OMwt	10.20	10.74	10.86	10.86	12.18	14.24	14.24	14.81	14.81	15.89	15.89
kd_recal	0.3120	0.3122	0.2770	0.4110	0.3360	0.3600	0.2854	0.3390	0.2895	0.2818	0.3113
Kd_calc	0.3154	0.3078	0.2809	0.2839	0.3386	0.2925	0.2898	0.3365	0.2875	0.2871	0.3148
TC	1780	1750	1740	1740	1720	1680	1680	1600	1600	1500	1500
Liq-Mgz	0.81	0.81	0.79	0.79	0.75	0.70	0.70	0.68	0.68	0.63	0.63
H2O	5	5	0	0	7	0	0	7	0	0	4
P	60	35	50	50	35	45	45	35	35	35	35
Ol-Mgz	0.93	0.93	0.93	0.90	0.90	0.86	0.89	0.86	0.88	0.86	0.84
Тэксп	1775	1750	1750	1750	1700	1700	1700	1600	1600	1500	1500

Опираясь на оценки содержания воды в экспериментах, из двух пересчитанных работ, следует рассматривать принятые при расчетах величины, скорее всего как поправочные коэффициенты модели, а не реальные содержания. Во всяком случае, эти значения надо делить не

менее чем на 5, чтобы перейти к реальному содержанию воды в расплаве. Мы рассматриваем эти значения только как качественное указание на возможность повышенных содержаний воды в расплавах. Еще одним фактом, указывающим на повышенное содержание воды в ультраосновных расплавах, является большое количество флогопита в основных массах в пикритах. А в ряде случаев слюда отмечается и в основных массах меймечитах. Для оценки этого факта необходимо проведение специальных исследований, не являющихся темой нашей работы, но некоторые дополнительные данные по этому факту нам хотелось бы здесь привести. В табл. 2.15 приведены неполные составы проанализированных на микрозонде слюд из меймечитов и пикритов. Не анализировались F, Cl, Ba, Mn, Ni. Хотя, судя по анализам валовых составов пикритов [Бутакова & Егоров, 1962; Васильев & Золотухин, 1975; Ryabchikov et al., 2009], содержания фтора в породе достигает 0.5% и довольно часто встречаются первые десятые процента, что позволяет предполагать, что в слюдах их содержание будет достаточно высоким.

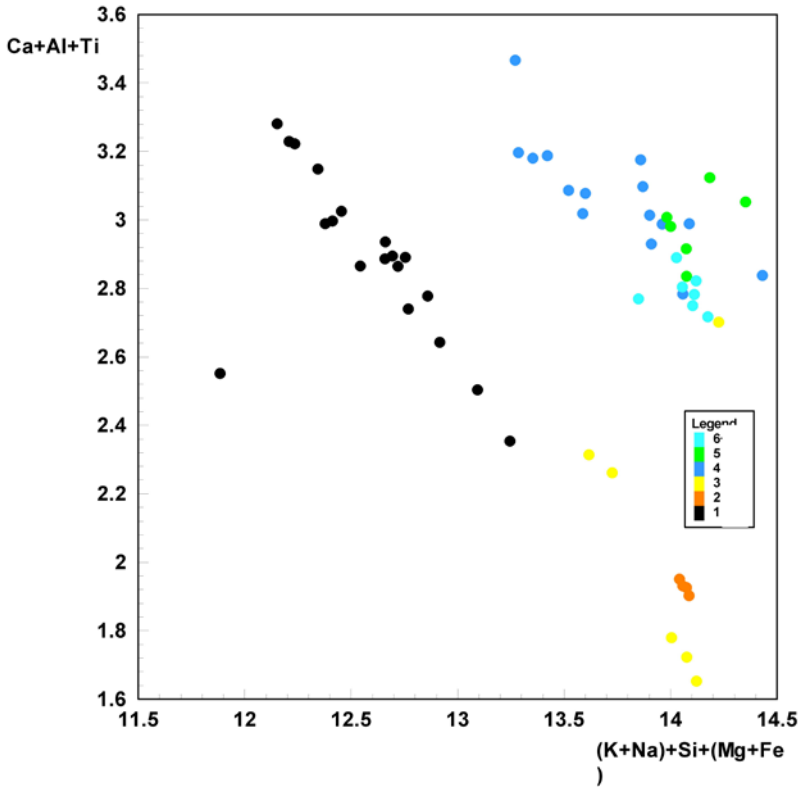


Рисунок 2.19. Составы слюд 1 – наши данные; 2- экспериментальные данные по плавлению мантийной ассоциации [Konzett & Fei 2000], 3 - экспериментальные данные по плавлению флогопита [Sato et al., 1997], 4-6 данные [Righter & Carmichael, 1996] по равновесиям в 4 - пироксеновых лампроитах, 5 - оливиновых лампроитах, 6 –лейцитовых магмах с высоким содержанием воды до 3-4%.

Полученные составы сравнивались с составами флогопитов из высокотемпературных опытов по плавлению водосодержащих мантийных материалов около 1-5% H2O и 1.3% F [Konzett & Fei 2000; Sato et al., 1997] и равновесий в лампроитовых магмах с высоким содержанием воды до 3-4% [Righter & Carmichael, 1996].

Таблица 2.15. Составы слюд из пикритов и меймечитов. Пересчет на формульные единицы выполнен на 22 кислорода; H2O* вес% расчетное содержание воды по формульной величине OH. Recal Sum H2O – пересчитанная сумма анализа с добавлением расчетного значения по содержанию воды. Содержания окислов в вес.%, расчет в формульных единицах.

N обр.	9771	87_199	87_199	87_207	87_199	87_199	87_207	87_199	87_223	87_202	87_219	87_202	9612	87_202	87_202	87_219	85_27	87_199
SiO2	39.09	37.6	38.03	36.77	37.12	37.43	36.9	36.26	36.76	36.87	36.73	35.95	36.99	33.74	34.81	29.95	34.79	39.11
TiO2	5.35	5.96	4.74	7.86	6.84	5.54	7.45	7.54	5.1	5.95	4.9	7.21	7.11	2.08	3.15		4.98	
Al2O3	12.79	12.51	10.91	13.82	12.75	12.87	13.69	13.39	13.19	10.35	13.01	11.57	12.15	13.15	9.72	13.68	10.59	13.46
FeO	4.90	9.73	13.77	7.34	9.91	9.32	7.02	9.28	11.50	10.90	7.83	10.83	5.84	17.43	13.87	28.18	8.17	8.85
MgO	21.98	18.17	17.17	17.83	16.88	18.05	18.13	16.61	16.82	16.65	19.01	15.23	18.78	18.38	21.53	12.63	18.38	18.39
Na2O	1.61	0.67	0.69	1.72	0.53	0.75	1.70	0.50	1.11	0.44	0.37	0.56	0.56	0.16	0.22		0.95	
K2O	7.86	8.92	7.90	7.40	9.03	8.81	7.46	8.96	7.85	8.14	9.18	8.46	8.28	3.31	3.64		6.69	
CaO	0.13	0.02	0.11	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	1.89	0.02	0.14	0.01	0.14	0.95	0.37	0.01	0.00
H20*	4.33	4.31	4.43	4.23	4.32	4.32	4.25	4.24	4.29	4.40	4.28	4.37	4.39	4.16	4.25	4.05	4.37	5.23
Сумма	93.90	93.73	93.71	93.36	93.23	92.92	92.85	92.72	92.59	91.36	91.17	90.10	89.95	88.63	88.23	84.93	84.76	79.98
Recal Sum H2O	98.04	97.89	97.75	96.97	97.39	97.09	96.61	96.79	96.62	95.59	95.33	94.32	94.11	92.55	92.14	88.86	88.93	85.04
O_Sum	2.54	2.46	2.42	2.48	2.44	2.45	2.47	2.43	2.42	2.37	2.41	2.35	2.41	2.30	2.31	2.11	2.25	2.28
Cat_Sum	15.64	15.58	15.60	15.43	15.48	15.59	15.46	15.44	15.60	15.55	15.65	15.41	15.37	15.51	15.60	15.41	15.56	14.44
OH	3.76	3.73	3.84	3.62	3.71	3.73	3.64	3.64	3.71	3.79	3.72	3.74	3.74	3.58	3.68	3.46	3.77	4.19
Si	5.64	5.59	5.75	5.43	5.56	5.60	5.47	5.45	5.57	5.69	5.57	5.61	5.62	5.37	5.52	5.19	5.66	6.29
Al4	2.18	2.19	1.95	2.41	2.25	2.27	2.39	2.37	2.35	1.88	2.33	2.13	2.17	2.47	1.82	2.80	2.03	1.71
Al6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.84
Ti	0.58	0.67	0.54	0.87	0.77	0.62	0.83	0.85	0.58	0.69	0.56	0.85	0.81	0.25	0.38	0.00	0.61	0.00
Fe	0.59	1.21	1.74	0.91	1.24	1.17	0.87	1.17	1.46	1.41	0.99	1.41	0.74	2.32	1.84	4.09	1.11	1.19
Mg	4.73	4.03	3.87	3.93	3.77	4.03	4.00	3.72	3.80	3.83	4.30	3.54	4.25	4.36	5.09	3.26	4.46	4.41
Ca	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00	0.02	0.00	0.02	0.16	0.07	0.00	0.00
Na	0.45	0.19	0.20	0.49	0.15	0.22	0.49	0.15	0.33	0.13	0.11	0.17	0.16	0.05	0.07	0.00	0.30	0.00
K	1.45	1.69	1.52	1.39	1.73	1.68	1.41	1.72	1.52	1.60	1.78	1.68	1.60	0.67	0.74	0.00	1.39	0.00

Составы слюд сильно различаются (см. Рис. 2.19-2.20), только отдельные точки выборки попадают в общие поля. Вместе с тем, наша выборка образует тренд продолжающий тренд мантийных слюд.

Совпадение с трендом (Рис.2.20) мантийной выборки и высокая магнезиальность наших составов подтверждают высокотемпературные условия образования слюд. В наших расплавах содержания летучих были более высокие чем в лампроитовых. По нашим предположениям данные демонстрируют содержание воды в расплаве до 3-4%. Все эти наблюдения позволяют нам поддержать вторую точку зрения о повышенных (до 2-3%) содержаниях воды в ультраосновных расплавах, существовавших на этапе высокотемпературной, глубинной эволюции. В качестве доказательства этого предположения можно рассматривать необходимость введения в модель расчетов равновесий значительных поправок на содержание воды в расплаве. Стабильность флогопита ограничена в зависимости от давления в мантийных выплавках примерно 1300-1400 С° [Harlow & Davies 2004]. При более низких температурах слюда кристаллизуется и осушает расплав, что и отражается в снижении величин содержания воды в расчетах.

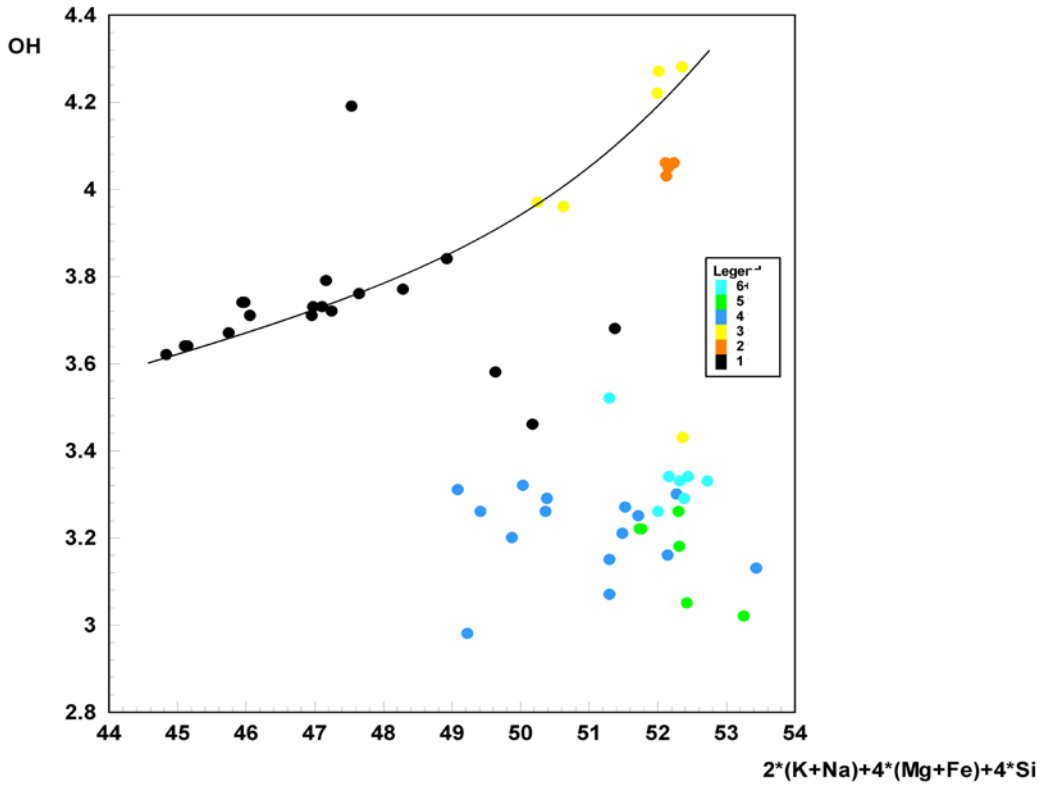


Рисунок 2.20. Составы слюд. Условные обозначение см. Рис. 2.19.

На Рис. 2.21 представлена обобщенная диаграмма lg(fO2)-T для равновесий оливин-расплав в пикритовых и меймечитовых расплавах. Она близка полученным данным для равновесий шпинель–расплав, но все-таки отличается, более

восстановленными условиями и более широким температурным интервалом условий равновесия.

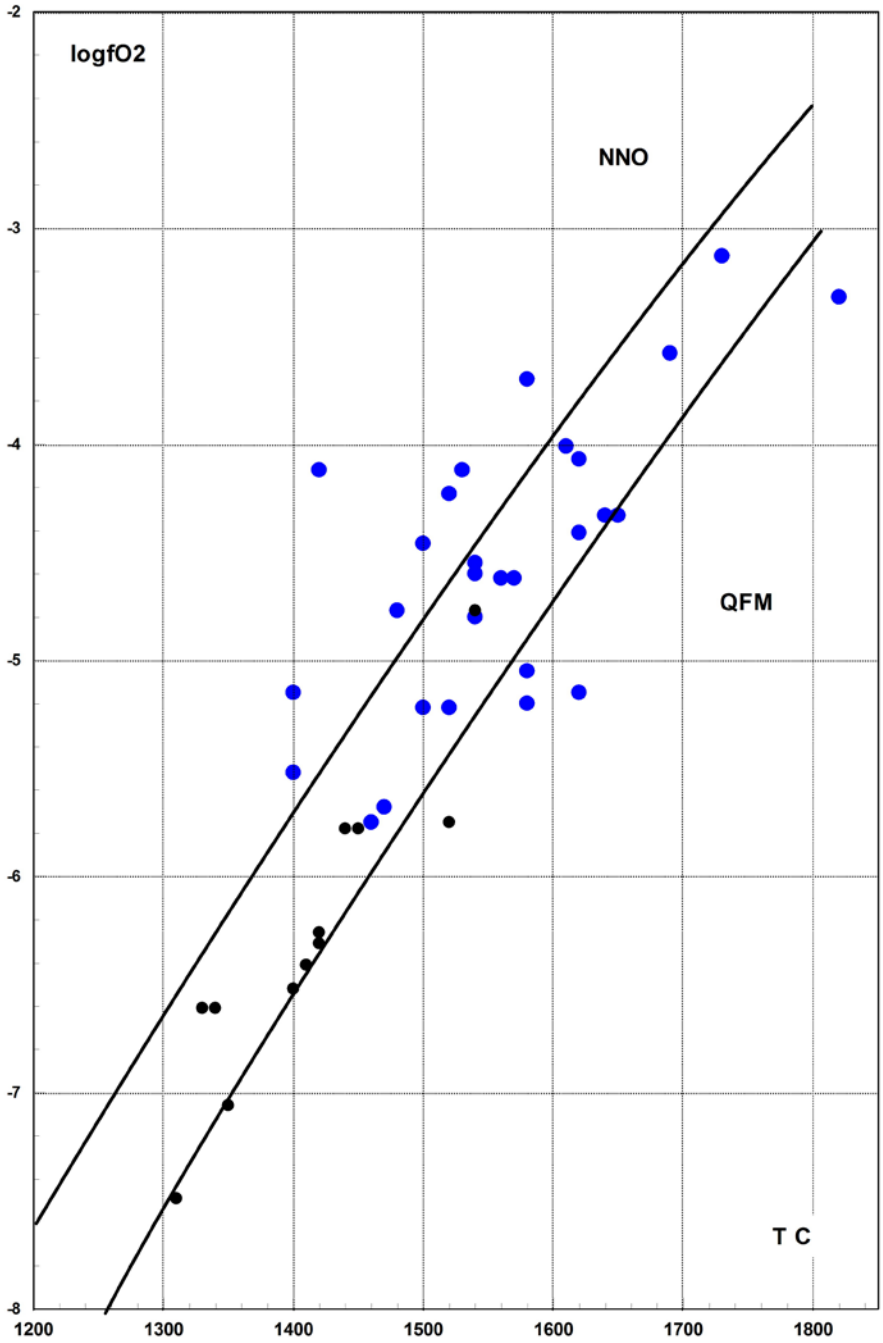


Рисунок 2.21. Фугитивности кислорода (Табл. 2.11-2.12) в равновесиях оливин-расплав для пикритовых (черные точки) и меймечитовых (синие кружки) расплавов.

Сохраняется отличие пикритовых и меймечитовых расплавов. Пикритовые точки почти все лежат на линии QFM буфера, а интервал окислительных условий меймечитов намного шире. В меймечитах довольно много составов, попадающих даже выше NNO буфера, но есть и составы, более восстановленные, чем QFM буфер. Более окисленные

условия, по-видимому, возникают при эволюции расплавов, при приближении к поверхности. Об этом также говорит обнаружение гематитовых каемок вокруг магнетита и необычных гематитовых шариков (см. Рис.2.21). Внутри шарики полые, или заполненные материалом основной массы. В составе гематита повышенные содержания титана и хрома (Табл. 2.16), что указывают на его формирование при преобразовании титаномагнетита и шпинели в расплаве при окислении железа. Минералогических подтверждений более восстановленных условий, чем QFM в меймечитах нами не найдено, однако вполне вероятно, что они существуют.

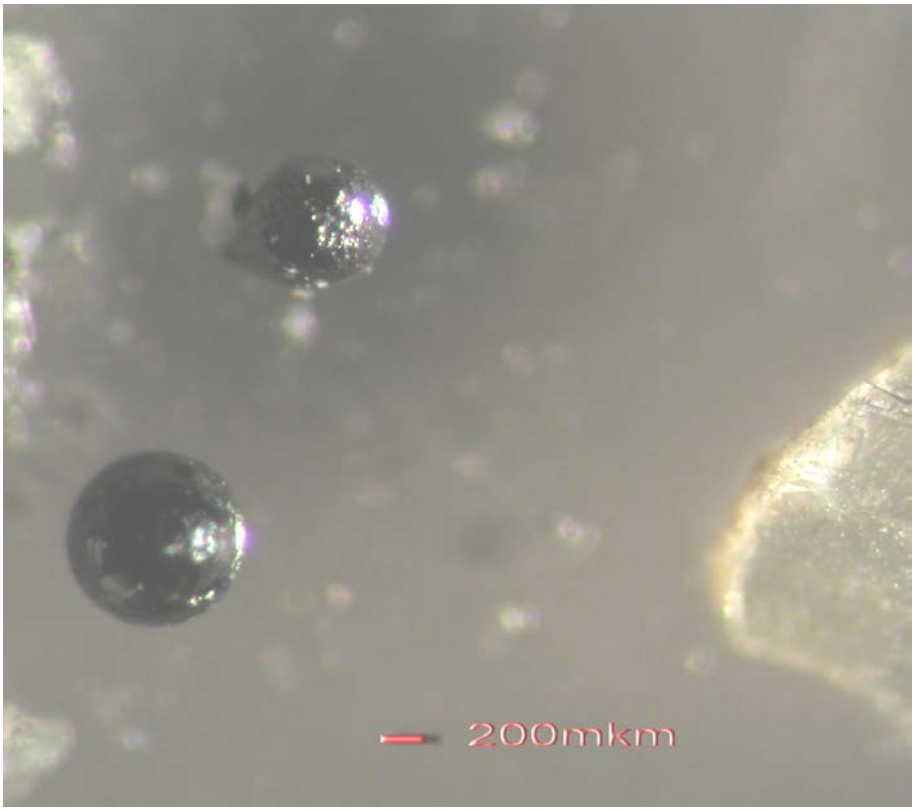


Рисунок 2.22. Фото гематитовые шарики из протолочки меймечитовой пробы справа край зерно оливина

Таблица 2.16 Составы гематита и меймечитов (вес%).

N Обр.	85_27	87_209	87_209	87_209	87_209	87_209	87_216	87_224	87_224	9612	9771
SiO2	0.5	0.04	0.02	0.35	0	0.13	0.27	2.93	3.82	0.78	0.08
TiO2	6.13	0	7.36	0.1	0.07	0.2	0.11	9.05	8.21	3.17	4.18
Al2O3	0.1	0	2.64	0.46	0.66	0.26	0.13	1.11	1.93	0.17	0.13
F2O3	79.22	91.31	80.33	84.13	80.44	86.93	92.78	76.07	74.96	84.51	79.53
MnO	1.17	0.34	1.24	0.19	0.45	0.25	0.06	1.08	1.34	0.45	0.71
MgO	0.33	0	2.27	1.37	6.22	1.67	0.25	2.11	2.02	0.35	1.83
NiO	0.35	0.59	0.06	1.21	0.98	1.01	0.08	0.08	0.11	0.3	0.3
Cr2O3	2.27	0.02	0.07	1.77	0.42	0.41	0.03	0.06	0.58	2.1	8.6
CoO	0.08						0.07	0.11	0.1	0.08	0.11
Сумма	94.99	101.41	101.51	95.80	96.37	98.83	103.75	99.64	99.19	98.28	94.50

Главный вывод из проведенных работ - это подтверждение установленного Соболевым А.В. и его соавторами представления о меймечитовых и пикритовых

расплавах как о высокотемпературных магмах, эволюционирующими в равновесии с оливиновыми вкрапленниками с высоким содержанием форстеритового компонента.

Длительный период эволюции меймечитовых расплавов, их формирование на больших глубинах (200-300 км) подтверждается очень широким (около 300 градусов) температурным интервалом кристаллизации оливина в равновесии с расплавом. В пикритах интервал меньше, но тоже составляет около 200 градусов.

Значительное изменение условий кристаллизации оливина при этой эволюции должно привести к большим вариациям Кр в расплаве для всех кристаллизующихся фаз.

Оценка вариаций Кр в исследуемых природных ультраосновных расплавах позволяет смоделировать поведение редких элементов в плюме, который поднимается из зоны генерации первичных расплавов, до уровня литосферных магматических очагов. Пока еще механизм этого подъема и химических взаимодействий остается предметом многочисленных дискуссий [Hanson, 1977; McKenzie & O'Nions, 1998; Asimov & Stolper, 1999; Zhong & Watts 2002; Pirajno 2004; Hewitt & Fowler 2008; Schmerr et al., 2010; White 2010]. Все эти теоретические работы в своем большинстве, основаны на физических и гидродинамических моделях строения Земли, геофизических данных и не имеют конкретного природного объекта для тестирования.

В этом плане, полученные данные по термометрии ультраосновного вулканизма Маймеча-Котуйской провинции позволяют провести прямые измерения температурного режима поднимающегося плюма, оценить изменение состава расплавов, окислительный режим. Нами показано пересечение двух буферных линий при эволюции меймечитовых расплавов, тогда как расплавы повышенной щелочность остаются на уровне буфера QFM. Установлено, что разделение (или генерация) магмы на щелочную – пикритовую, и меймечитовую, происходит на ранних стадиях, когда крутая ликвидусная линия оливин-расплав меняет наклон на более пологий. Причина этого явления требует дальнейшего рассмотрения, но скорее всего, это связано с изменением режима летучих компонентов в меймечитах, в результате чего происходит окисление расплава. Проведенная термометрии минералов вкрапленников позволила выделить 14 равновесных ассоциаций оливин-расплав в пикритовых расплавах и 25 равновесий в меймечитовых. Часть из них проанализирована на содержания редких элементов и там оценены величины Кр. Это позволило получить представительный материал для оценки вариаций величин Кр в одной из наиболее близких к наиболее высокотемпературным и глубинным мантийным выплавкам на Земле ассоциациям ультраосновных расплавов.

2.7. Аналитические методы, используемые для оценки содержаний редких элементов и расчета величины Кр

Для оценки Кр мы использовали традиционную методику изучения распределения редких элементов в природных равновесиях минерал-расплав для образцов порфировидных вулканитов [Nagasawa & Schnetzler, 1971; Антипин и др., 1984]. Она заключается в тщательном разделении минералогических проб вулканических пород в тяжелых жидкостях. После чего под микроскопом проводится отборка монофракций минералов вкрапленников - оливина, пироксена, и основной массы. В целях получения более чистых минеральных проб монофракции, полученные при первой отборке, дробились и проводилась повторная отборка. Это позволило свести к минимуму содержание в пробе включений других фаз, обычно присутствующих в порфировых выделениях. Как показали исследования ряда авторов [Kazuhira, 1981], для получения точных значений Кр необходимо учитывать эффект адсорбции микропримесей на поверхностной пленке порфировых кристаллов. Для снятия этих эффектов мы проводили обработку проб в 3%-ном растворе соляной кислоты, а затем очистку в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне на приборе ПДО-10.

В качестве основного метода анализа на редкие элементы монофракций минералов вкрапленников и основной массы порфировидных вулканитов использовался метод искровой масс-спектрометрии (ИМС или SMS – Spark Mass Spectrometry), по методике разработанной в институте ГЕОХИ РАН [Чупахин и др., 1972; Золотов и др., 1978; Ramendik et al., 1985] (Аналитики – Крючкова О.И., Тюрин Д.А., Гайворонская Т.Г.). Отличительной особенностью данной методики является использование для анализа очень малой навески вещества (10мг), высокая чувствительность определения содержания элементов (до 10^{-6}-10^{-7} мас.%), одновременное измерение более 30 концентраций редких элементов.

Благодаря малому объему навески удалось проводить до 3-4 независимых измерений по одной монофракции (обычно навеска мономинеральных проб составляла 200-300 мг, а основных масс 400-500 мг.). Кроме того использование специальных моделей КОЧ сигналов [Рамендик и др., 1989; Манучари и др. 2007] позволяет снять влияние матричного эффекта и обойтись без эталонной модели расчета концентраций. При этом расчет содержаний в пробе проводится по внутреннему стандарту – введенному в пробу Lu. Полученные таким образом цифры позволили получить данные для оценки сходимости метода и рассчитывать относительную ошибку определения содержаний элементов (Sr) и воспроизводимость метода (Табл. 2.17). Из рисунков 2.23-2.24 и табл. 2.17 видно, что воспроизводимость анализа и ошибка определения концентраций не

связана ни с уровнем концентрации, ни с видом определяемого элемента или видом минерала в пробе. Расчет ошибки определения величины Кр проводили по нескольким независимых определениям содержаний элементов в монофракциях минералов и основной массе. Расчет ошибки определения величины Кр (KSr) осуществлялся по формуле как частное от деления двух случайных величин с собственными ошибками определения Sr:

$$KSr=Cx_{мин}/Cx_{ом} * \sqrt{(Sr^2/Cx^2_{мин} + Sr^2/Cx^2_{мин})} \qquad (2.2)$$

Таблица 2.17. Средние ошибки определения Кр для разных минералов и элементов ИМС методом.

Элем.	Ошибка определения Кр (Sr отн.%) для отдельных минералов SMS методом					Количество измерений по фазам Минералы					
	Cpx	Mgt	Pl	Ol		Cpx	Mgt	Pl	Ol	om	Итого
Y	10.48	8.70	10.83	2.95		33	12	20	23	32	120
La	9.68	8.50	11.65	4.79		30	12	25	12	30	109
Ce	7.18	8.95	11.87	4.90		33	13	27	14	28	115
Nd	9.82	16.80	15.10	3.57		31	13	20	13	29	106
Sm	9.24	11.00	12.32	6.29		30	8	13	12	25	88
Eu	9.58	9.40	9.23	1.00		26	6	15	11	24	82
Gd	13.86	11.40	12.77	7.47		29	10	13	12	25	89
Dy	12.95	17.65	10.67	4.63		29	11	13	10	25	88
Er	11.98	0.00	15.12	3.73		30	6	13	14	28	91
Pr	6.02	16.10	12.63	4.90		31	12	23	14	30	110
Yb	6.27	13.95	10.05	6.80		29	6	16	14	28	93
Sr	8.46	9.40	9.00	4.99		47	19	33	17	38	154
Rb	11.32	20.00	17.45	0.30		35	10	21	17	29	112
Ba	9.03	12.50	12.76	2.06		35	22	32	17	47	153
Sc	15.14	10.00	10.00	4.97		23	11	11	17	22	73
Zr	8.28	11.35	12.50	4.77		31	15	35	14	27	122
Hf	12.26	15.45	8.07	2.90		31	12	17	13	35	108
Pb	9.06	18.10	15.63	7.00		29	16	21	13	25	104
Nb	9.88	14.40	10.67	6.65		32	10	20	17	30	109
Th	6.08	19.40	12.90	4.87		28	11	17	12	26	94
U	7.60	5.40	5.65	2.63		25	8	14	11	25	83
Sn	15.30	12.45	16.45	8.83		35	15	16	17	31	114
Средн. Ошибка для всех элементов отн.%	**10**	**12**	**12**	**5**	Итого измерений	**682**	**258**	**424**	**314**	**639**	**2317**

Незначительные систематические отличия связаны, прежде всего, с чистотой отбора монофракций. Чистота отборки для непрозрачных минералов магнетит и пироксен, в общем хуже, чем для прозрачных оливин и плагиоклаз. Средние ошибки определения содержаний находятся в пределах 5-10 относительных %. Расчет величины KSr приведен в табл.2.17 и представлен на Рис.2.23. Из графиков видно, что ошибки носят случайный характер и в среднем составляют 5-12 отн. %, редко выходя за пределы 20 отн.%. для TR, а для остальных элементов всегда меньше 20 отн.%.

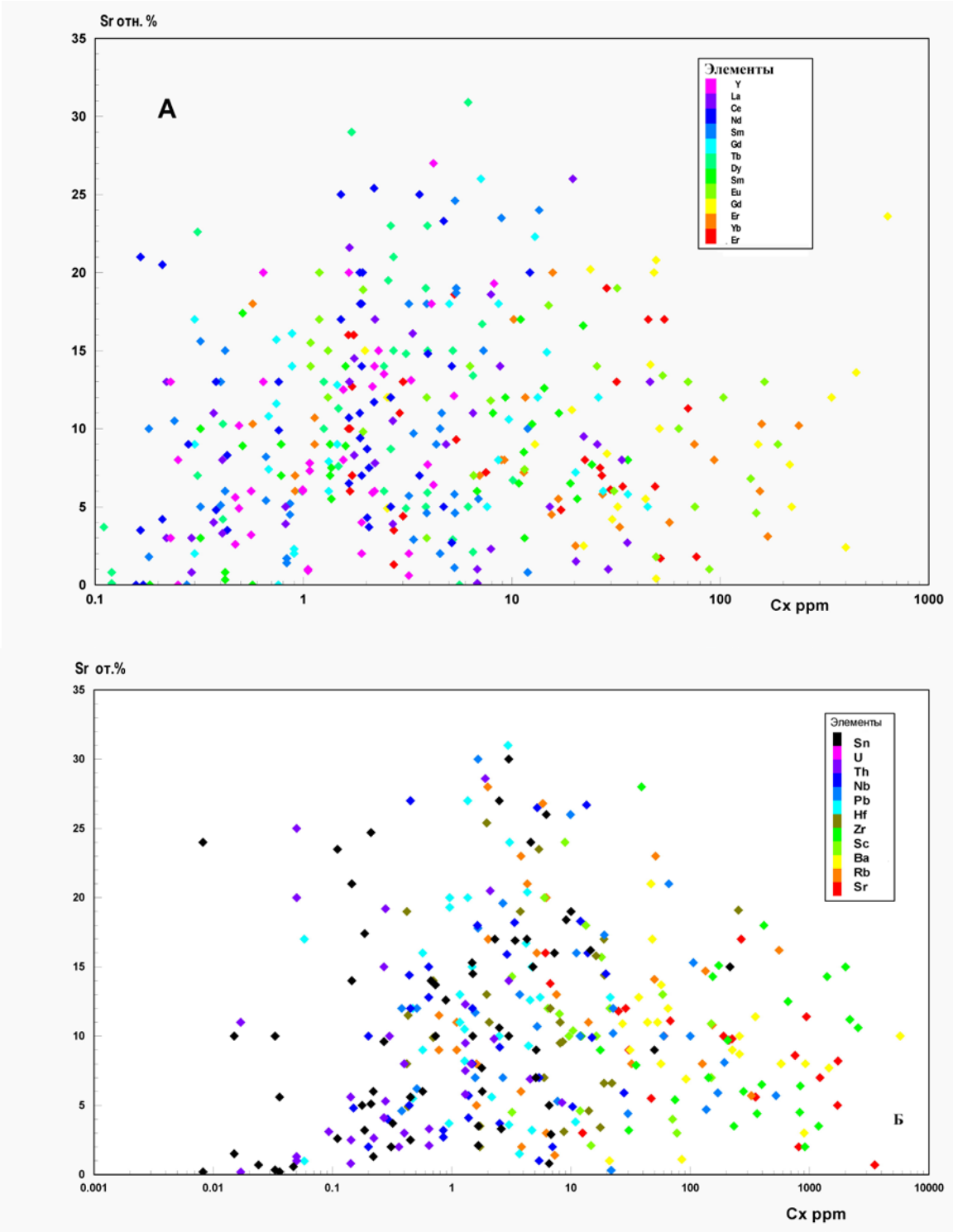


Рисунок 2.23 Относительная ошибка определения (Sr) содержаний редких элементов ИМС методом. По горизонтальной логарифмической оси (Cx) отложены содержания в монофракциях (Cx) в 10^{-4} мас.%. Цветом показаны различные элементы А – редкоземельная группа; Б – остальные редкие элементы.

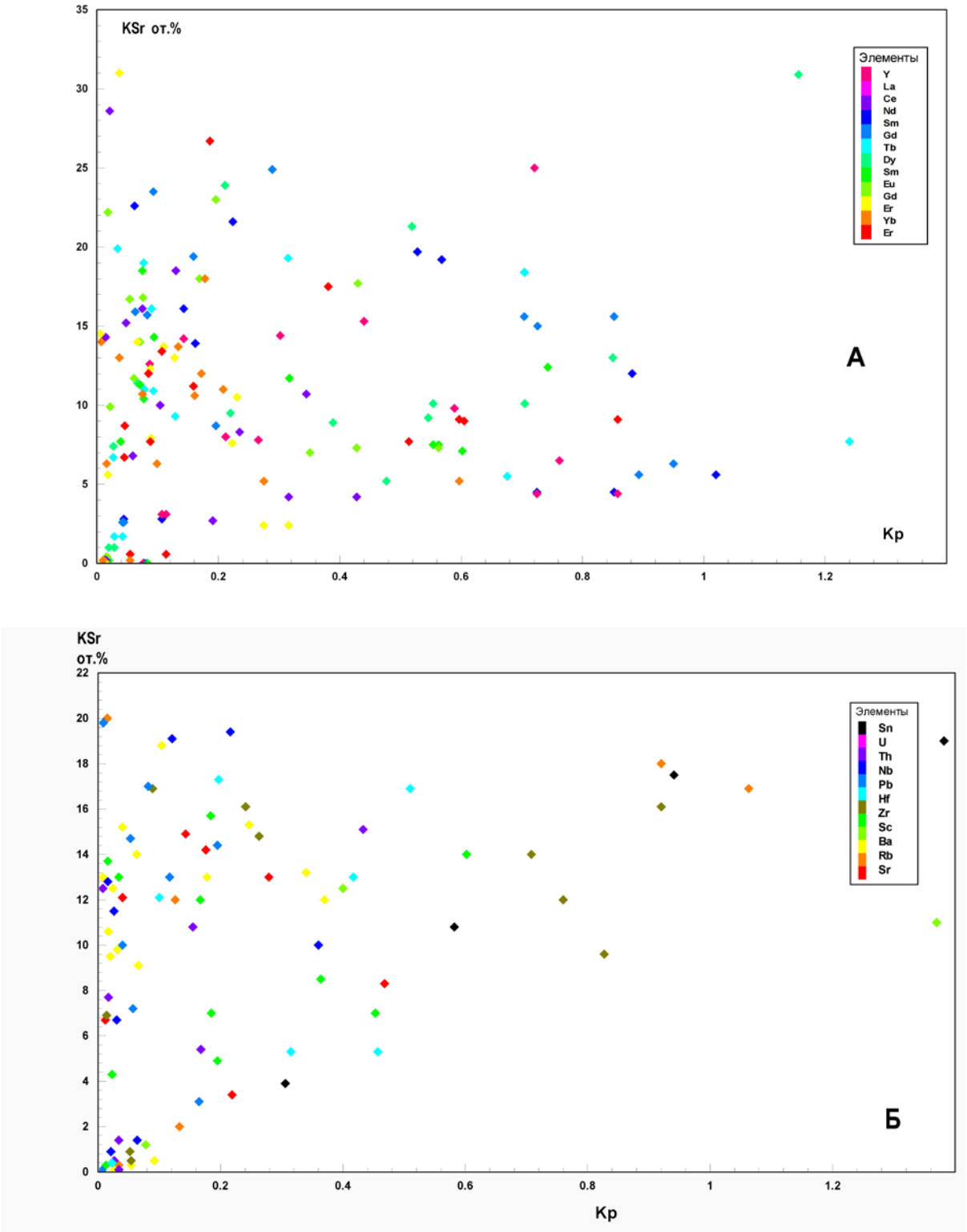


Рисунок 2.24 Относительная ошибка определения (KSr) коэффициентов распределения редких элементов ИМС методом. По горизонтальной оси отложена величина Kp по вертикальной оси рассчитанная по нескольким независимым измерениям величина KSr отн.%. Цветом показаны различные элементы А – редкоземельная группа; Б – остальные редкие элементы.

Также элементы группы железа (Cr, V, Ni, Co, Cu) в монофракциях анализировались эмиссионным спектральным методом с фотоэлектрической регистрацией спектра на

квантометре ARI (КЭС квантометрическим эмиссионно спектральным методом) в ЦЛАВ ГЕОХИ [Лактионова и др., 1971] (аналитики - А. И. Черногорова, С. М. Коровкина).

На рис. 2.25 приведен график оценки точности анализа КЭС методом из работы [Лактионова и др., 1971]. Как видно из графиков, относительное стандартное отклонение результатов анализа составляло 10 -20 отн. %, в зависимости от определяемого элемента и уровня его нахождения в пробе.

Спектр возбуждали в дуге постоянного тока (16 ампер). Результат анализа представляли собой среднее из трех параллельных определений. Правильность определения микропримесей в образцах контролировали одновременным анализом этих элементов в стандартном образце BCR, СМБ. Ниже приведены данные по определению элементов группы железа в международном стандарте СМБ. Предел обнаружения составлял 7 ppm, ванадия - 15 ppm.

Таблица 2.18.
Ошибки определения содержаний в стандарте С.М.Б КЭС методом.

	Аттестованное значение. 10^{-4}%	Результаты КЭС анализа. 10^{-4}%	Станд Откл. Сред.
Cr	450	440±10	10
V	250	220±30	15
Ni	150	150±25	10
Co	44	46±5	10
Cu	150	160±15	10
Ba	260	230±30	15
Sr	270	240±30	15

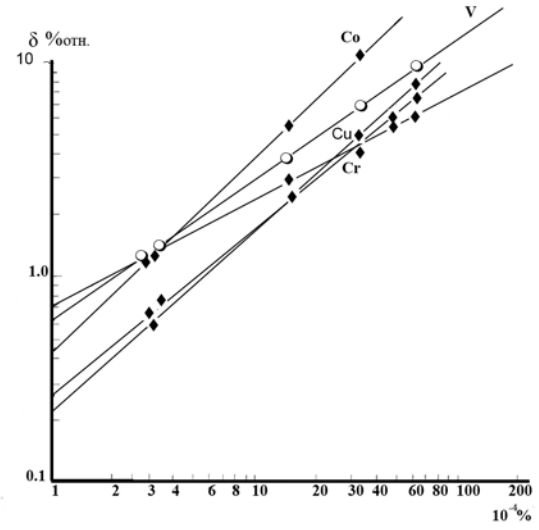


Рисунок 2.25. Рис.2 из работы [Лактионова и др., 1971]. Ошибки определения КЭС методом содержаний элементов.

Для большинства образцов содержания были близки к стандарту, что позволило работать в оптимальной части калибровочной кривой. В среднем, относительная квадратичная ошибка определения К -Ni, Co, Cu, составляла 10 отн.%, а для Sr, Ba, V около 15%.

Ряд проб повторно анализировался методами нейтронно-активационного анализа (ИННА). Это позволило проконтролировать качество анализа TR, Zr, Hf, Th, U. Дополнительно были получены данные по Ta, Cs, Lu. Навески проб, эталонов и образцов сравнения (стандартные образцы состава: KH, ST-1, SGD-1, FFA, RUS-1, Allende, BCR и др.) для анализа составляли 15-25 мг. Облучение образцов происходило в тепловом канале ядерного реактора (МИФИ; поток $2{,}8.10^{13}$ н/см^2.с) в течение 15-20 ч. Образцы измерялись

2-3 раза (5-7й и 15-30й день после облучения) в течение 1000-5000 сек на германиевых детекторах (”ORTEC” и рижский), снабженных 4096-канальными высокоразрешающими анализаторами импульсов LP-4900 (“Nokia”, Finland) и NUC-8192 (EMG, Hungary) . Интерпретация спектров и расчет содержаний элементов проводятся по спектрам стандартных образцов с помощью компьютерных программ “ASPRO” и ”NINA”, разработанных в ГЕОХИ [Колесов и др. 2001] (аналитики Колесов Г.М., Сапожников Д. Ю., Лоренц А.Г., Коровайков В.А.). Воспроизводимость метода составляет 5-10 отн. %.

Кроме того, проба анализировалась методом рентгенофлуоресцентного анализа на главные компоненты. Это позволило оценить качество отборки и представительность пробы. Состав минералогической пробы из монофракции сопоставлялся с данными микрозондового анализа вкрапленников из тех же пород. Все эти исследования показали чистоту отборки и ее представительность.

Параллельный анализ проб разными методами показал высокую точность анализа. Все выбранные методики для исследования распределения редких элементов между фазами характеризуются низким пределом обнаружения, используют малые навески вещества (что позволяет проводить параллельные определения из одной навески и оценивать воспроизводимость анализа). Одновременно измеряли содержания большого количества редких элементов, при этом методики отличались невысокими величинами ошибок определения содержаний. Весь комплекс аналитических методов позволяет, по нашим оценкам, достаточно надежно, с точностью менее 20-25 отн. % определять величины Кр.

2.8. Распределение редких элементов в ультраосновных расплавах и вариации коэффициентов распределения

Полученные данные по распределению редких элементов представлены в табл. 2.18-2.20. На полный спектр редких элементов проанализировано 10 основных масс меймечитов и один пикрит. Кроме того микрозондом оценены содержания окислов Ni, Co, Cr, Mn (пересчитанные в табл. 2.19 на элементы) во включениях из оливина и шпинели, как валовый состав включения. Квантометрическим методом (КЭС) оценены содержания тех же элементов (кроме того - Cu, V, Sr, Ba). Всего 27 образцов меймечитов и 10 пикритов. Соответственно определены содержания редких элементов в 19 монофракциях оливиновых вкрапленников и получено около 200 микрозондовых определений NiO, CoO, MnO в оливине (см. ранее табл. 2.9-2.10). В образцах 7865 и 8313 отобраны монофракции клинопироксена из основной массы, проанализированные искровой масс-спектрометрией (ИМС).

Таблица 2.19. Содержание редких элементов в основных массах и стеклах из микровключений.

N обр.	7865	7865	50C	50C	8313	8313	87_199	87_202	251_2	251_2	87_215	87_215	87_209	87_210	87_207	87_207	87_213	87_213
Sc	29.6	31	27	27	66	41	43.5		38	17.4	21	22	15.3		15.7		18.9	
U	2.8	3.06	1.26	1.58	1.67	1.67	3.98		1.03	1.27	2.77	2.77	2.1		3.73		0.86	
Th	16	21.1	7.22	7.1	8.5	7.6	13.7		5.6	4.9	3.5	1.64	4.5		1.3		1.2	
Y	15.3	15.7	11.9	11.9	11.5	11.5	18.18	20	21	10.9	30	30	10		20	8	30	
Zr	310	310	243	235	226	226	140	630	296	231	110	250	134	80	60	78	250	
Hf	10.5	10.5	9.7	9.7	11.8	11.8			10.4	7.8								
La	73	66	36	37	85	90.7	122	31	42	43	34	36.2	24.9	14.9	7	0.5	35.7	33.9
Ce	149	135	69	87	223	159	201	42.1	94	93	68	68	47	25.2	13.8	2	68	55
Pr	18	17.6	12.3	12.2	23	22.6	20.6	7.25	11.4	9.5	7.9	7.9	5.5	3.3	1.6	0.47	7.28	7.41
Nd	85.5	85	56.5	56.5	80.1	80.1	69.7	29.9	50.5	45.5	32.3	32.3	22.2	12.8	6.7	3.81	27.3	29.8
Sm	13.7	13.7	10.8	10.6	9.2	9.8	15.1	7.68	8.1	10.2	8.3	8.3	5.61	3.26	1.79	1.99	6.55	7.24
Eu	2.63	2.8	2.8	2.7	2.7	2.72	4.7	1.25	2.7	2.7	1.2	2.86	1.53	0.76	0.24	0.16	1.08	0.74
Gd	3.5	9.6	5.97	6	4	4	12.8	6.5	6.6	9.4	7.35	7.35	5.77	2.85	1.89	1.79	5.88	7.22
Tb							1.51	0.8			0.91	0.91	0.78	0.32	0.25	0.22	0.72	0.96
Dy	2.37	3.9	3.98	4.1	1.65	1.65	7.02	3.86	4.3	4.2	4.38	4.38	4.1	1.45	1.29	1.08	3.6	4.9
Ho							1.22	0.66			0.78	0.78	0.78	0.23	0.25	0.19	0.63	0.95
Er	1.8	1.8	1.7	1.7	0.75	0.75	2.6		2	1.6	1.73	1.73	1.87		0.6		1.41	
Tm							0.3				0.2	0.2	0.25		0.08		0.17	
Yb	1.23	1.3	0.96	1.2	0.55	0.55	1.25		1.5	1.4	0.9	0.9	1.17		0.37		0.76	
Lu							0.16				0.12	0.12	0.17		0.05		0.1	
Sr	1160	510	222	210	439	475	790	810	340	298	690	170	274	80	140	143	255	
Ba	475	290	200	201	199	218	205		195	272	560	1345	140		105	163	185	
Pb	12.4	5.4	5.4	6.5	12.4	6.1			4.5	4.9								
Sn	1.64		2			2.6												
Rb	52	69.6	4.2	4.2	14.7	12.7			8.6	9								
Cs	0.24		0.15			0.2												
Nb	284		58			75												

Таблица 2.19. Содержание редких элементов в основных массах и стеклах из микровключений (MnO вес.% остальные элементы в ppm). В примечание указан вид анализа, все включения анализировались на микрозонде. Вид: основная масса - om анализ валового состава расплавного включения – Liq.В ряде случаев указан размер растра, которым анализировалось включение - x50 (50 микрон). Указан также минерал хозяин включения – оливин (Ol), шпинель (Spl).

№ образца	Вид	Примечание	MnO	Ni	Co	Cr	Cu	Sr	Ba	V
Меймечиты										
251_2	om			1100	115	2200	180	570	445	250
251_2	om	ИМС	0.155	354	38	445	97	298	272	134
251_2	om		0.181	2500	105	790	11	7	54	18
251_2	om	ИМС	0.129	318	40	513	83	340	195	160
50C	om	ИМС	0.121	564	30	1057	221	222	200	167
50C	om	ИМС	0.155	567	30	308	125	210	201	106
50C	om		0.209	2500	145	640	13	7	80	20
50C	om	КЭС	0.243	1075	105	1550	195	280	310	210
8313	om		0.103	440	83	1600	155	660	250	180
8313	om	ИМС	0.147	426	73	1744	178	475	218	182
8313	om	ИМС	0.155	426	72	616	244	439	199	155
85_19	om	КЭС	0.21	840	92	1800	290	580	440	210
85_19	om		0.215	551	90	500	209	798		431
85_27	Liq	вкл. В Ol (x20)	0.09	393	236	34				
85_27	Liq	вкл. В Ol	0.1	471	157	308				
85_38	om		0.22	1200	92	1700	270	310	250	200
85_43	om	КЭС	0.26	320	64	820	280	760	860	240
85_44	om		0.21	1500	135		230			
85_44	om	КЭС	0.41	1500	135	2500	230	560	280	210
85_46	om	КЭС	0.21	1500	145	2500	160	300	250	160
85_50	Liq	вкл. В Ol	0.18	1179		205				
87_195	Liq	включ в Ол (x50)	0.14	550	79	1882				
87_195	Liq		0.15	550	157	445				
87_199	Liq		0.09	943	80	800		790	205	200
87_202	om		0.13	1100	236	34	100	810		
87_202	Liq		0.17	707	393	34				
87_202	Liq		0.21	1179	236	34				
87_203	Liq		0.252	841		907				
87_203	Liq		0.409	1242		1345				
87_203	Liq		0.412	629		1560				
87_204	Liq	вкл. в Spl	0.09	629	236	103				
87_207	om		0.204	3000	106	609	90	140	105	
87_207	om		0.237	1774	171	1201	187	143	163	62
87_209	Liq		0.07	2200		582				
87_209	Liq		0.08	1572		239				
87_209	Liq		0.1	786		342				
87_209	Liq	(x100)	0.16	3850		342				
87_209	om		0.165	1805	68	2243	115	1420	60	118
87_209	om		0.166	1160	161	530	111	220	140	24
87_209	Liq		0.18	1650		342				
87_209	om		0.206	778		1338				
87_209	Liq		0.337	912		1406				
87_210	om			2000				80		
87_213	om			1300			30	340		
87_213	om			940	73	898		255	185	

Таблица 2.19. Продолжение.

87_215	Liq		0.18	1022		2087		170		
87_215	om		0.224	1790	86	13158		690	560	
87_216	Liq		0.18	786	79	1950				
87_217	om		0.183			1249				
872_29	om		0.219	256	56	480	190	1000	590	270
ГХ27	om	КЭС	0.2	1150	110	2550	220	480	300	210
ГХ30	om	КЭС	0.2	840	100	1950	220	530	380	250
ГХ31	om	КЭС	0.37	950	100	1700	240	450	300	170
ГХ32	om	КЭС	0.21	670	96	1500	285	880	570	320
гх33	om		0.2	2600	130	690	9	7	25	23
гх33	om		0.2	1600	145	2500	145	180	130	120
ГХ33	om	КЭС	0.2	1500	135	2500	280	180	130	210
Пикриты										
гх34	om		0.22	490	81	920	230	860	660	320
ГХ38	om	КЭС	0.19	256	56	480	190	1000	590	270
7865	om	ИМС	0.1147	182	85	838	170	1160	475	161
7865	om	ИМС	0.142	162	84	274	145	510	290	135
7865	om		0.18	182	85	1147	190			838
7865	om		0.19	290	66	840	200	1220	500	150
7865	om	КЭС	0.19	195	58	820	190	1100	490	160
85_47	om	КЭС	0.19	360	64	1600	500	1050	670	190
87_224	Liq	вкл. В Ol	0.09	1414		239				
87_224	Liq	вкл. в-Ol	0.14	629						
872_27	om		0.21			431				
9765	Liq	вкл. в-Ol	0.07	157		171				
9765	Liq	вкл. в-Ol	0.11	786	157	103				
9765	Liq	вкл. в-Ol	0.11	314	236	205				
9771	Liq	вкл. в-Ol	0.04	629	315	34				
гх29	om		0.21	440	84	1100	350	1250	820	290
87_201	Liq		0.1	314	315	1608				
87_201	Liq	Вкл. в Spl	0.11	314	236	3900				
87_201	Liq	вкл. в-Ol	0.12	314	79					
87_201	Liq	Вкл. в Spl	0.15	236	157	4892				

Анализ этих монофракций дают возможность получить ориентировочные цифры по Кр клинопироксена для низкотемпературных стадий эволюции ультраосновных расплавов.

Распределение редких элементов в проанализированных основных массах несколько отличается от ранее опубликованных данных [Arndt et al., 1995; Arndt et al., 1998; Fedorenko & Czamanske, 1997; Kogarko & Ryabchikov 2000; Рябчиков и др. 2009; Соболев и др. 2009] по распределению редких элементов в меймечитах. Наши данные позволяют говорить о более широком спектре содержаний редких элементов (см. Рис. 2.25-2.31). Возможно, это объясняется более широким спектром составов меймечитов и пикритов, которые мы использовали. Для некоторых образцов меймечитов выявлена довольно значительная отрицательная европиевая аномалия, которая отсутствует в

пикритах. Интересно отметить, что аномалия европия (правда положительная) установлена в стеклах в работе [Рябчиков и др. 2009].

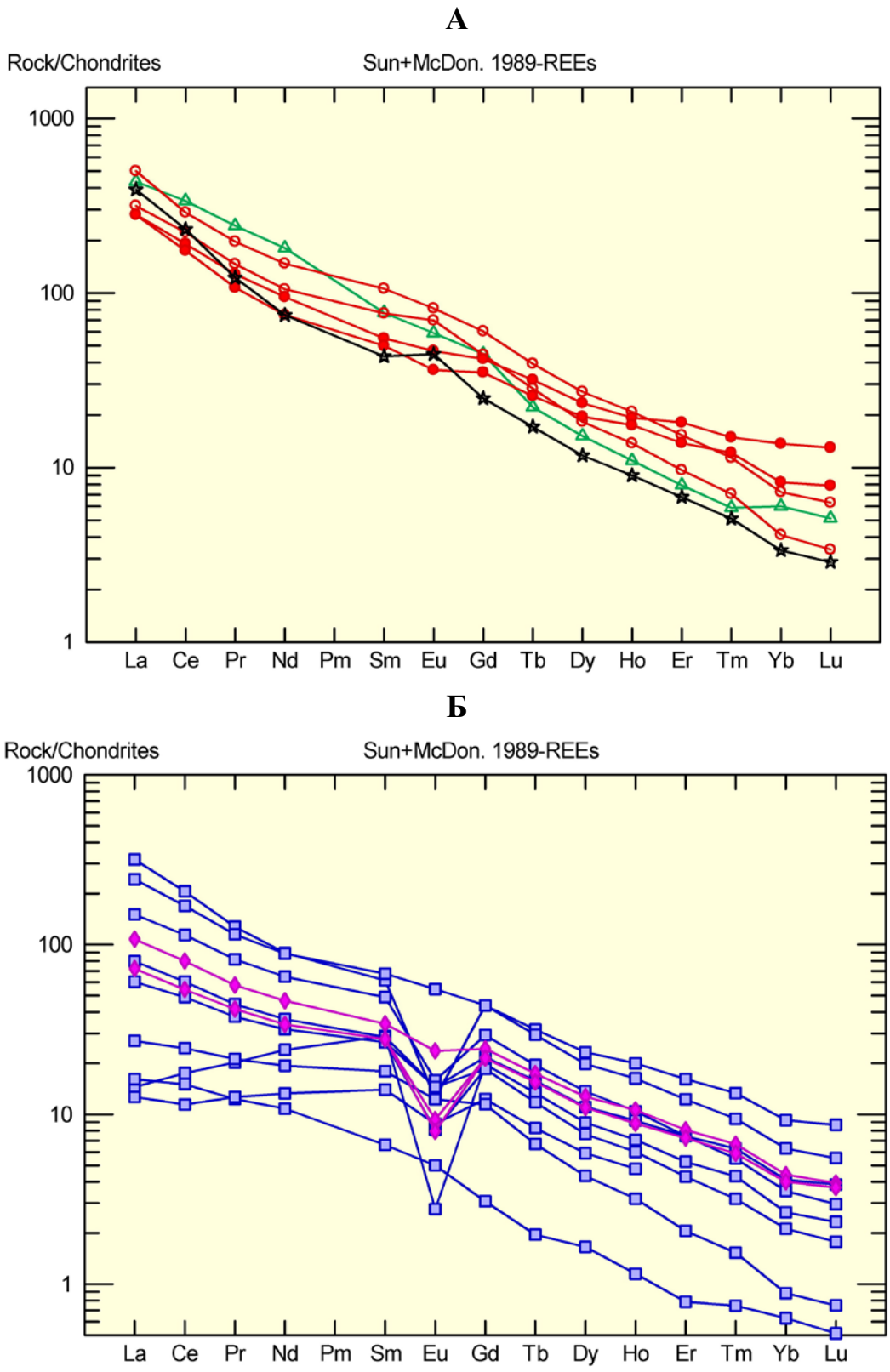


Рисунок 2.26. Распределение редкоземельных элементов (нормировано к хондритовому содержанию по [Sun & McDonough, 1989]) в пикритах – **А** и меймечитах - **Б**

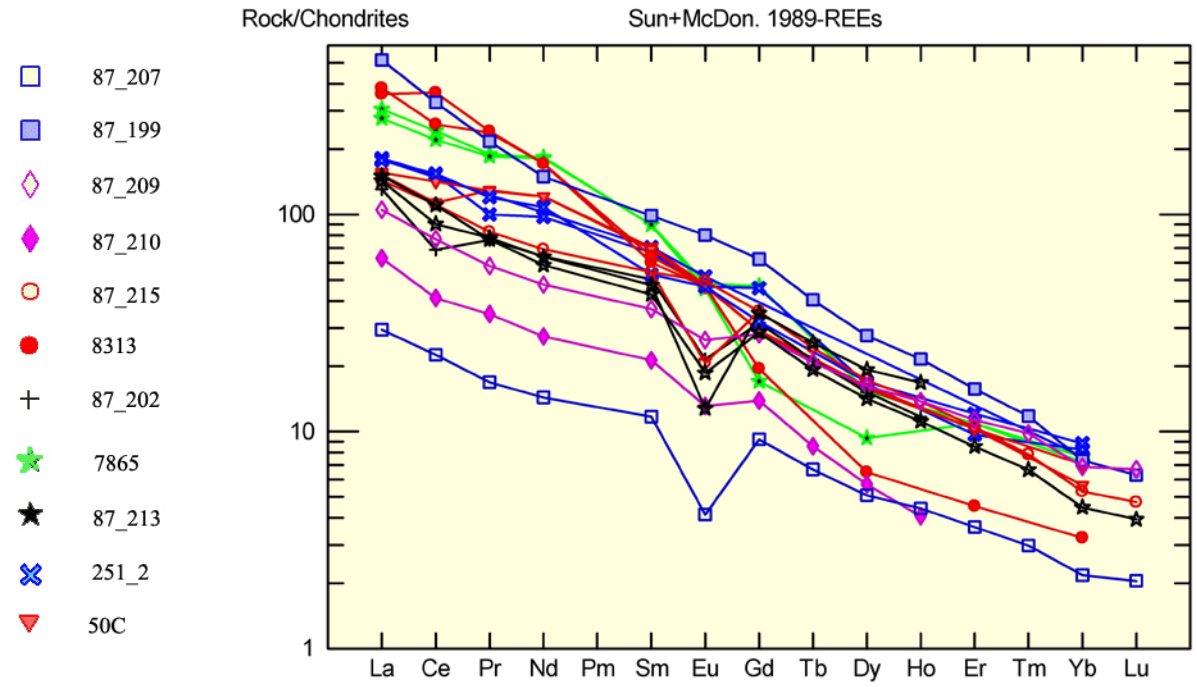


Рисунок 2.27. Распределение редкоземельных элементов (нормировано к хондритовому содержанию по [Sun & McDonough, 1989]) в основных массах.

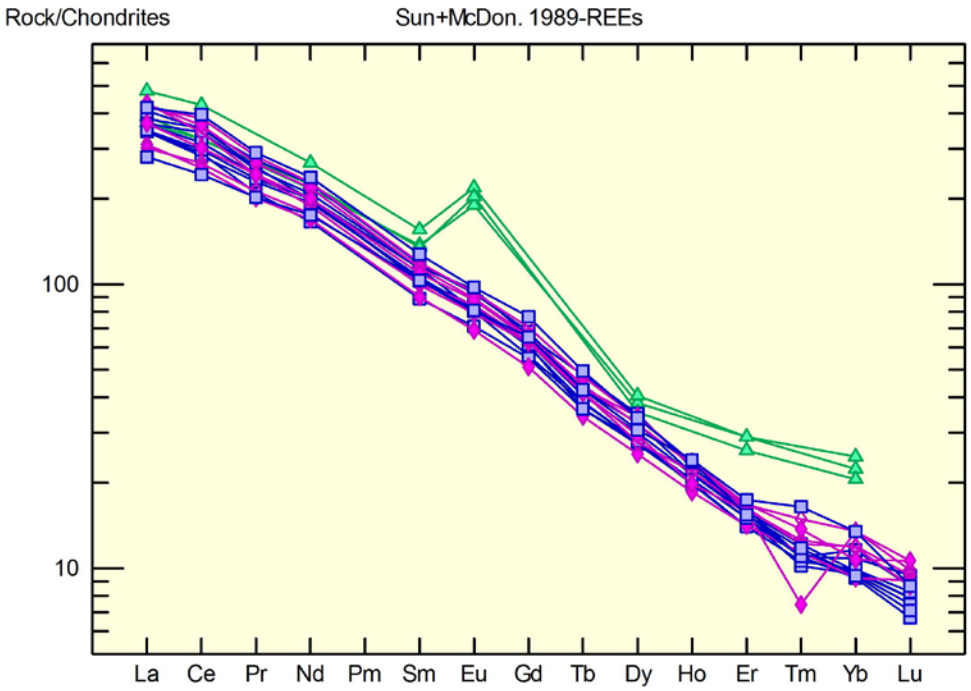


Рисунок 2.28. Распределение редкоземельных элементов (нормировано к хондритовому содержанию по данным работ [Sun & McDonough, 1989]) в стеклах из включений по данным из работ: зеленые линии – [Рябчиков и др. 2009], сини и фиолетовые – [Соболев и др. 2009].

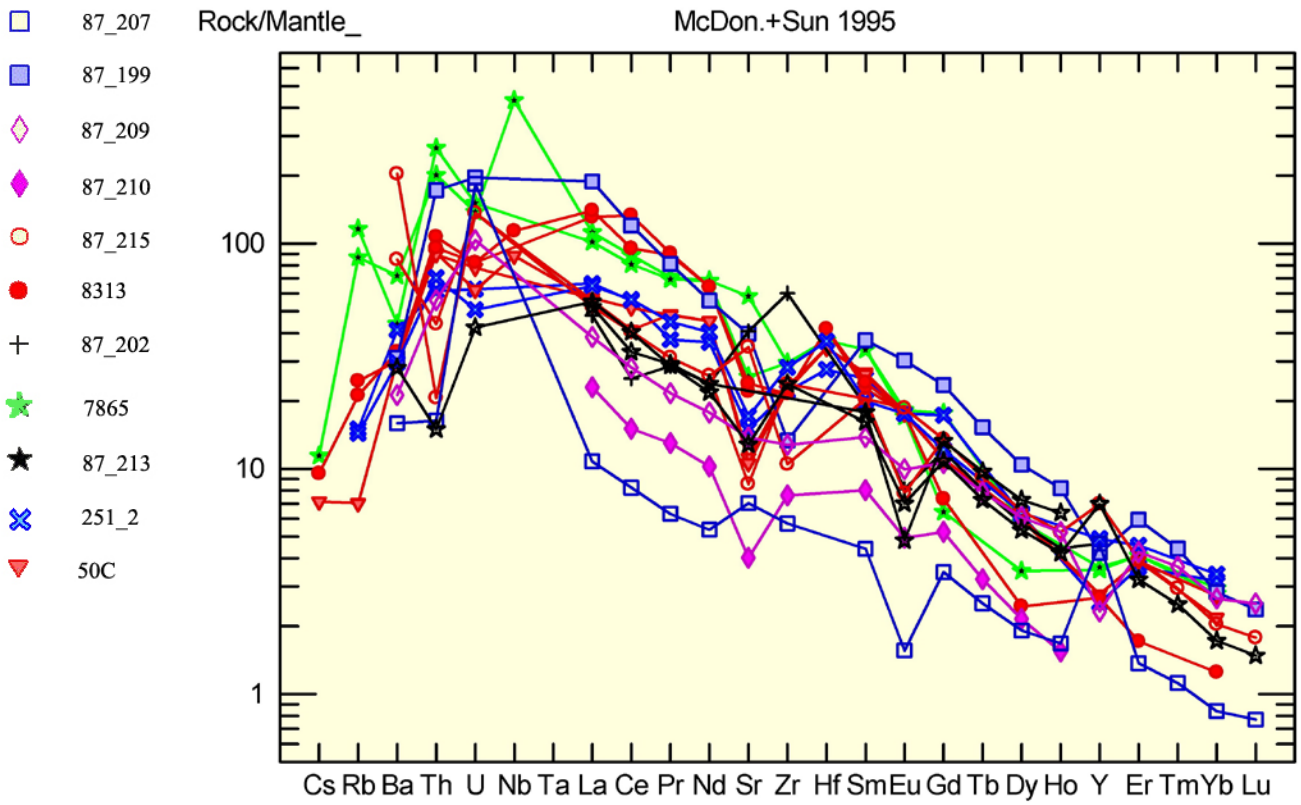


Рисунок 2.29. Распределение редких элементов (нормировано к средне мантийному содержанию по [McDonough & Sun, 1995]) в основных массах.

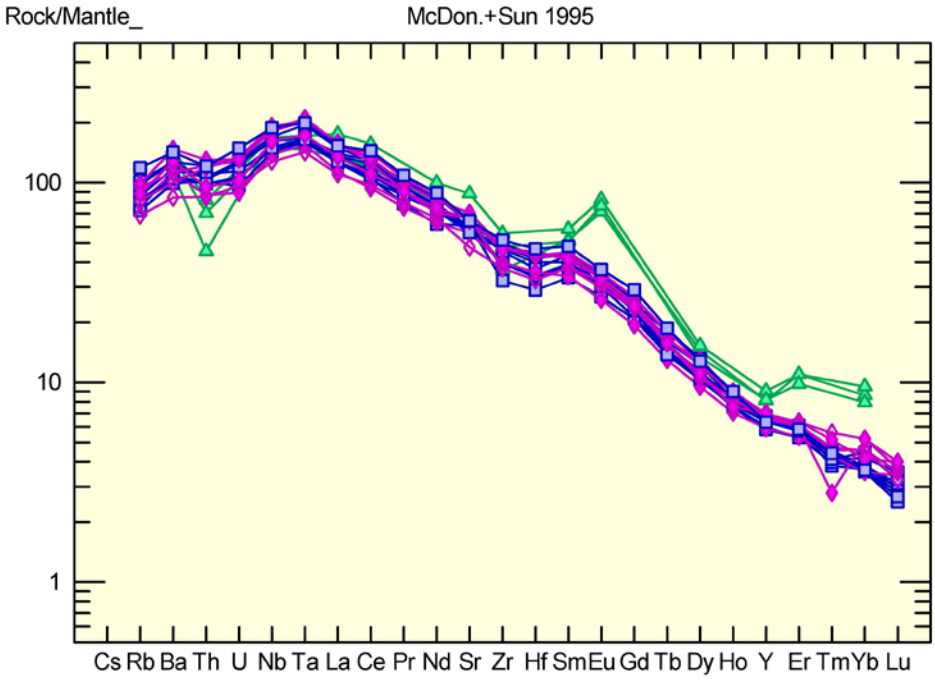
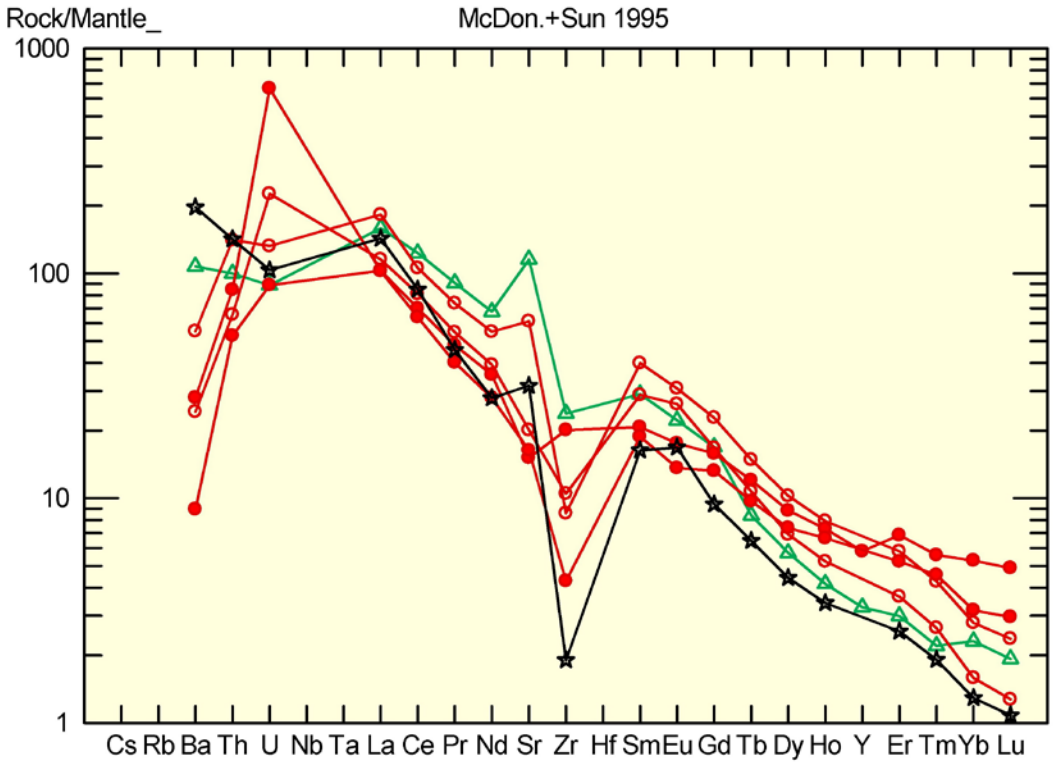


Рисунок 2.30. Распределение редких элементов (нормировано к средне мантийному содержанию по [McDonough & Sun, 1995]) в стеклах из включений по данным из работ: зеленые линии – [Рябчиков и др. 2009], сини и фиолетовые – [Соболев и др. 2009].

А



Б

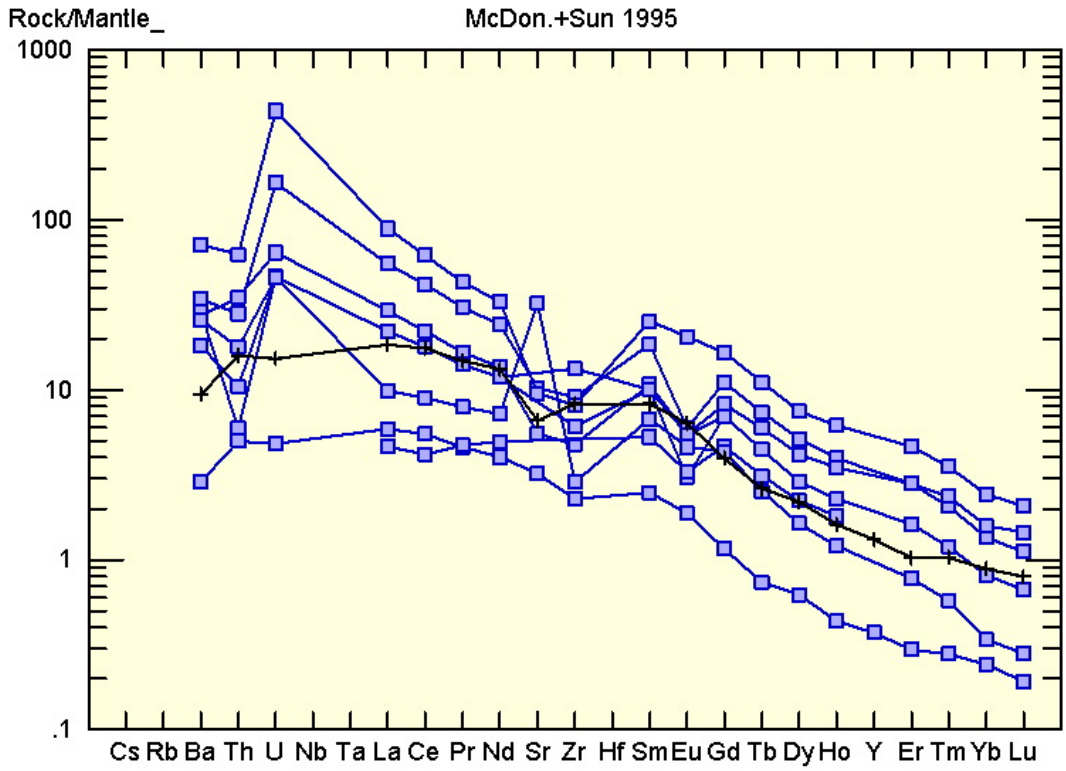


Рисунок 2.31. Распределение редких элементов (нормировано к средне мантийному содержанию по [McDonough & Sun, 1995]) в пикритах – **А** и меймечитах - **Б**

Уровень концентраций редких элементов в пикритах и меймечитах, как и указывался в работах других авторов, близок. Вместе с тем, по нашим данным, как по

породе в целом, так и в основных массах содержание TR и других редких элементов в пикритах выше, чем в меймечитах. В наших образцах меймечитов также хорошо проявлена, установленная еще в работах Арндта, положительная стронциевая аномалия. Для ряда образцов пикритов отмечается хорошо выраженное обеднение цирконием. Общий спектр редкоземельных элементов обогащен легким редкоземельными элементами, причем для пикритов это обогащение более выражено, чем для меймечитов. Как и в других работах, на наших спайдер диаграммах отмечено относительное уменьшение содержаний K, Th, Rb, Cs, Ba. Для некоторых образцов это может выглядеть очень заметно.

Колебания реперных отношений редких элементов – Zr/Hf, Zr/Nb, La/Yb, Th/U и др. в выборке достаточно значительные от образца к образцу. Систематических различий между пикритами и меймечитами по этим параметрам нами не выявлено.

Наряду с высокими содержаниями редкоземельных и литофильных элементов характерной особенностью рассматриваемых пород является их обогащенность редкими элементами группы железа – Ni, Co, Cr, в ряде образцов достаточно высоки содержания V.

Таблица 2.20. Содержание редких элементов (ppm) в монофракциях оливина и пироксена по данным – ИМС искровой масс-спектрометрии и ИННА - нейтронной активации.

N образца	251_2	251_2	50C	7865	7865	8313	8313	8313	7865	7865
Минерал	Ol							Cpx		
Метод	INNA	ИМС	ИМС	INNA	ИМС	INNA	ИМС	ИМС	INNA	ИМС
Y		2.1	1.7		2.1		2	1.4		7.6
La	0.11	0.69	0.9	0.5	0.76	1.1	1.2	7.6	24.5	29.6
Ce		1.81	2.35		3.03		3.78	15.3		70.1
Pr		0.21	0.24		0.24		0.48	2.3		110.4
Nd		1.16	0.9		1.02		2.4	8.2		43.6
Sm		0.27	0.22	0.32	0.22		0.81	1	5.8	7.1
Eu		0.07	0.08		0.075					2.45
Gd		0.26	0.23		0.22		1.4	2.8		10.2
Dy		0.2	0.2		0.19		1.5	0.9		3.1
Er		0.08	0.099		0.091		0.7	0.4		0.7
Yb		0.06	0.07		0.065			0.57		0.85
Rb		1.9	1.5		2.2		1.4	2.75		6.2
Cs		0.009	0.009		0.018		0.34	0.25		0.1
Sr		3.8	3.1		26.1		3.7	171		991
Ba		56.3	62.3		53.5		69.6	37.7		89.4
Sc	3.4	3.8	4.3	4.5	4.6	4.9	5.2	22.8	100	103.7
Zr		8.2	7.4		10		7.7	29		244
Hf		0.34	0.31		0.34		0.41	1.9		6.6
Nb					0.3					
Th			0.18			0.3	0.34	0.6		2.56
U			0.085				0.16	0.3		0.37
Pb		12	17		14.9		10.6	5.8		8.5
Sn		2.3	1.6		2.1		3.2	8.9		4.2

Таблица 2.21. Содержание редких элементов в монофракциях оливина по данным эмиссионно спектрального метода – КЭС.

Sample	Sr	Ba	Cr	Co	Ni	Cu
8313	7	80	270	165	2200	13
7865	26	70	460	145	2200	13
85_19	14	69	826	136	2627	41
85_44	9	67	797	139	2627	13
85_47	16	67	486	150	2017	17
85_46	11	57	695	152	2254	16
251_2	7	51	740	135	2500	12
гх34	7	51	700	135	2550	72
гх29	8	42	721	141	2438	18
гх32	7	34	750	120	2550	13
85_38	7	33	807	148	2631	13
гх30	7	32	790	125	2500	11
гх33	7	25	690	130	2700	9
87_210	70	0	0	0	2800	

Содержания меди в основных массах и в породах также достаточно велики до 300-500 ppm, что подтверждает отсутствие равновесий ультраосновных и сульфидных расплавов на ранних этапах магматизма. Интересно отметить в этой связи, что Cu/V отношение меняется довольно сильно 0.2-2, а Ni/Co более постоянно 1.5-4.

Широкий интервал полученных концентраций редких элементов, как в основных массах, так и в оливинах приводит к большим вариациям Кр. Поскольку мы предварительно оценили, какие именно оливины являются равновесными с расплавом, то при расчетах Кр (Табл. 2.22) выборка делилась на равновесные ассоциации (отмечены в таблице знаком -$), так и неопределенные по степени равновесности. Например, на Рис.2.31 наряду с рассчитанными равновесными ассоциациями серыми точками показаны Кр, определенные для оливинов, которые либо не оценивались на равновесность, либо являлись заведомо неравновесными (детально это обсуждалось в предыдущих разделах). Высокотемпературные ассоциации меймечитов оливин-расплав на рисунке образовали отдельную серию точек, лежащих на нижних линиях, с очень низкими величинами Кр никеля. Большинство точек имеют значение ниже 1. Более низкотемпературные ассоциации образовали с оливинами из пикритов единый тренд. Но в целом также характеризуются очень низкими величинами Кр. Неравновесные величины Кр в основном характеризуются завышенными значениями. Это связано с тем, что они рассчитаны по низкотемпературным - закалочным оливинам из основной массы, обогащенным никелем. При этом, из-за общего невысокого значения Кр расплав слабо обедняется никелем за счет фракционирования высокотемпературных вкрапленников. Рисунки 2.32-2.33, представляющие вариации Кр Mn, Co выполнены аналогично.

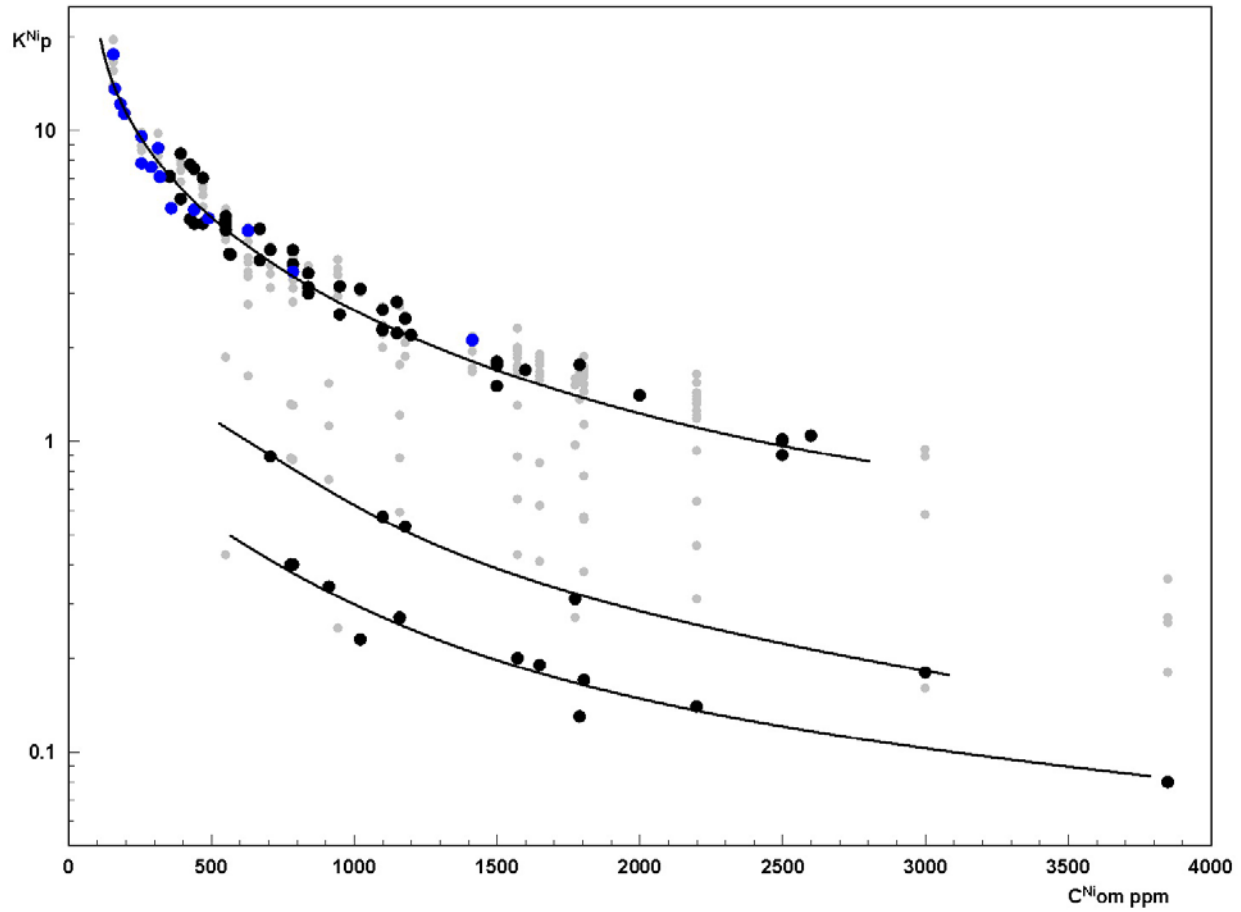


Рисунок 2.32. Вариации коэффициентов распределения никеля для оливина в пикритах – синие точки и меймечитах – черные точки. Серым - показаны значения Кр в неравновесных ассоциациях.

Таблица 2.22. Расчет Кр оливина в пикритах и меймечитах (содержания Ni,Co,Cr Cu по данным эмиссионно спектрального метода и микрозонда, данные по содержанию Mn в основных массах, см. Табл. 2.7-2.8).

Образец	Примечание	Ni	Co	Cr	Cu	Ni	Co	Mn
		Содержание элементов в ом (ppm)				Коэффициенты распределения		
		Меймечиты						
251_2		354	38	445	97			0.95
251_2		354	38	445	97			0.94
251_2		354	38	445	97			0.93
251_2		2500	105	790	11			0.82
251_2		2500	105	790	11			0.81
251_2		2500	105	790	11			0.80
251_2	$	354	38	445	97	7.10	2.07	0.71
251_2	$	2500	105	790	11	1.01	0.75	0.61
251_2	$	1100	115	2200	180	2.27	1.17	
251_2	$	1100	115	2200	180	2.29	0.68	
251_2	$	2500	105	790	11	1.00	1.29	
251_2	$	354	38	445	97	7.06	3.55	
50C		564	30	1057	221			1.10
50C		567	30	308	125			0.86
50C		2500	145	640	13			0.64
50C	$	567	30	308	125	3.97	4.83	
8313	$	426	72	616	244	5.16	2.29	
8313	$	426	73	1744	178	7.75	4.31	
8313	$	426	73	1744	178	5.16	2.26	
8313		426	73	1744	178	7.56	3.23	
8313	$	426	72	616	244	7.75	4.37	
8313		426	72	616	244	7.56	3.28	
8313	$	440	83	1600	155	7.50	3.79	
8313		440	83	1600	155	7.32	2.84	
8313	$	440	83	1600	155	5.00	1.99	
85_19	$. огром. кр-л.	840	92	1800	290	3.46	1.71	0.76
85_19	$. огром. кр-л.	551	90	500	209	5.28	1.76	0.74
85_19		840	92	1800	290			0.62
85_19		551	90	500	209			0.61
85_19		840	92	1800	290	3.65	0.85	0.52

Таблица 2.22. Продолжение

85_19		551	90	500	209	5.57	0.88	0.51
85_19	$	840	92	1800	290	3.13	1.48	
85_19	$	551	90	500	209	4.77	1.52	
85_27		393	236	34		7.80	0.33	1.67
85_27	$	393	236	34		6.00	1.33	1.56
85_27		393	236	34		6.80	0.67	1.56
85_27		471	157	308		6.50	0.50	1.50
85_27		471	157	308		5.67	1.00	1.40
85_27	$	471	157	308		5.00	2.00	1.40
85_27	в ом кр-л.	393	236	34		7.40	1.00	1.33
85_27	в ом кр-л.	471	157	308		6.17	1.50	1.20
85_27	с микро вкл Liq	393	236	34		8.00	0.33	1.11
85_27		393	236	34		8.00	1.33	1.00
85_27	с микро вкл Liq	471	157	308		6.67	0.50	1.00
85_27		471	157	308		6.67	2.00	0.90
85_27	$	393	236	34		8.40	1.33	0.89
85_27	$	471	157	308		7.00	2.00	0.80
85_38		1200	92	1700	270			0.64
85_38		1200	92	1700	270			0.59
85_38	$	1200	92	1700	270	2.19	1.61	
87_195	крупн вкрапл	550	79	1882		4.57	5.00	1.57
87_195	крупн вкрапл	550	157	445		4.57	2.50	1.47
87_195		550	79	1882		4.71	4.00	1.43
87_195		550	157	445		4.71	2.00	1.33
87_195		550	79	1882		4.71	5.00	1.29
87_195		550	79	1882		4.43	5.00	1.21
87_195	$	550	79	1882		5.00	3.00	1.21
87_195	норм	550	157	445		4.71	2.50	1.20
87_195	в ценре резорбиров зерна	550	79	1882		4.86	4.00	1.14
87_195		550	157	445		4.43	2.50	1.13
87_195	$	550	157	445		5.00	1.50	1.13
87_195		550	79	1882		5.29	4.00	1.07
87_195	в ценре резорбиров зерна	550	157	445		4.86	2.00	1.07
87_195		550	157	445		5.29	2.00	1.00
87_195	изм.	550	79	1882		1.86	3.00	0.71
87_195	изм.	550	157	445		1.86	1.50	0.67
87_195	$	550	79	1882		5.14	6.00	
87_195		550	79	1882		5.14	4.00	
87_195		550	79	1882		4.71	5.00	
87_195		550	79	1882		5.00	4.00	
87_195		550	79	1882		5.00		
87_195		550	157	445		5.00		
87_195		550	157	445		5.29	3.50	
87_195		550	157	445		5.00	2.00	
87_195		550	157	445		4.71	2.50	
87_195	$	550	157	445		5.14	3.00	
87_195		550	157	445		5.14	2.00	
87_195		550	79	1882		5.29	7.00	
87_199		943	80	800		2.92	1.97	1.67
87_199		943	80	800		3.08	5.90	1.56
87_199		943	80	800		3.42	1.97	1.33
87_199		943	80	800		3.83	2.95	1.11
87_199		943	80	800		3.58		0.78
87_201	$	314	315	1608				1.40
87_201	$	314	236	3900				1.27
87_201	$	314	79					1.17
87_201	$	236	157	4892				0.93
87_202		707	393	34		3.67	1.20	1.41
87_202	с крист. Spl	1100	236	34	100	2.21	1.67	1.38
87_202		1100	236	34	100	2.71		1.23
87_202		1100	236	34	100	2.64		1.15
87_202		1179	236	34		2.20	2.00	1.14
87_202	с крист. Spl	707	393	34		3.45	1.00	1.06
87_202	с крист. Spl	1179	236	34		1.87	0.33	0.90
87_202		707	393	34		4.11		0.88
87_202	с крист. Spl	1179	236	34		2.07	1.67	0.86
87_202		1179	236	34		2.53		0.76
87_202		1179	236	34		2.47		0.71
87_204	крупн	629	236	103		3.75	1.33	2.00
87_204	из ом	629	236	103		3.88	1.33	1.89
87_204	остатки оливина	629	236	103		3.38	1.33	1.78
87_204	в силно изм серпентине большой кр-л.	629	236	103		2.75	0.33	1.22
87_207		1774	171	1201	187	1.51	0.92	0.51
87_207		1774	171	1201	187	1.59	2.76	0.46
87_207		1774	171	1201	187	0.97		0.30
87_209		2200		582		1.18		3.14
87_209		2200		582		1.25		3.14
87_209		2200		582		1.39		2.86
87_209		2200		582		1.54		2.86
87_209		2200		582		1.43		2.86
87_209		2200		582		1.18		2.86
87_209		1572		239		1.75		2.75
87_209		1572		239		1.65		2.75
87_209		2200		582		1.39		2.71

Таблица 2.22. Продолжение

87_209		2200		582		1.36		2.71
87_209		2200		582		1.32		2.57
87_209		1572		239		1.95		2.50
87_209		786		342		1.30		2.46
87_209		2200		582		1.43		2.43
87_209		1572		239		1.90		2.37
87_209		1572		239		1.95		2.37
87_209		1572		239		1.85		2.25
87_209	в ом. (x20)*	2200		582		0.93		2.14
87_209		1572		239		2.00		2.13
87_209		786		342		1.78		2.00
87_209	в ом. (x20)	1572		239		1.30		1.88
87_209		786		342		3.70		1.80
87_209		2200		582		1.21		1.71
87_209		2200		582		1.64		1.71
87_209		786		342		0.87		1.63
87_209		2200		582		1.36		1.57
87_209	в ом. (x20)	786		342		2.60		1.50
87_209		1572		239		1.70		1.50
87_209		1572		239		2.30		1.50
87_209		1805	68	2243	115	0.56		1.49
87_209		1160	161	530	111	0.88		1.48
87_209	край кр-ла(x20)	1572		239		0.65		1.37
87_209		1572		239		1.90		1.37
87_209		1805	68	2243	115	1.44		1.33
87_209		1805	68	2243	115	1.52		1.33
87_209		1160	161	530	111	2.24		1.33
87_209		1160	161	530	111	2.37		1.33
87_209		1650		342		1.67		1.22
87_209		1650		342		1.57		1.22
87_209		1805	68	2243	115	1.87		1.21
87_209		1805	68	2243	115	1.74		1.21
87_209		1805	68	2243	115	1.44		1.21
87_209		1160	161	530	111	2.24		1.20
87_209		1160	161	530	111	2.71		1.20
87_209		1160	161	530	111	2.64		1.20
87_209		1160	161	530	111	2.91		1.20
87_209		1160	161	530	111	1.21		1.20
87_209		1805	68	2243	115	1.70		1.15
87_209		1805	68	2243	115	1.65		1.15
87_209		1160	161	530	111	2.57		1.14
87_209		1160	161	530	111	2.64		1.14
87_209		1650		342		1.90		1.11
87_209		1650		342		1.57		1.11
87_209	край кр-ла(x20)	786		342		1.30		1.10
87_209		1805	68	2243	115	1.61		1.09
87_209		1160	161	530	111	2.51		1.08
87_209		1650		342		1.81		1.06
87_209		1650		342		1.86		1.06
87_209		1805	68	2243	115	1.74		1.03
87_209		1160	161	530	111	2.71		1.02
87_209	в ом. (x20)	1805	68	2243	115	1.13		0.91
87_209	в ом. (x20)	1160	161	530	111	1.76		0.90
87_209	в ом. (x20)	1650		342		1.24		0.83
87_209		912		1406		1.12		0.73
87_209	в ом. (x20)	778		1338		2.63		0.73
87_209		1805	68	2243	115	1.48		0.73
87_209		1805	68	2243	115	2.00		0.73
87_209		1160	161	530	111	3.12		0.72
87_209		1160	161	530	111	2.30		0.72
87_209		1805	68	2243	115	1.65		0.67
87_209		1650		342		1.62		0.67
87_209		1650		342		2.19		0.67
87_209	край кр-ла(x20)	1160	161	530	111	0.88		0.66
87_209		1160	161	530	111	2.57		0.66
87_209		912		1406		1.53		0.59
87_209	край кр-ла(x20)	778		1338		1.31		0.53
87_209	$	1572		239		0.20		0.50
87_209	в ом. (x20)	912		1406		2.24		0.45
87_209	$	786		342		0.40		0.40
87_209		912		1406		2.93		0.36
87_209	край кр-ла(x20)	912		1406		1.12		0.33
87_209	$	1160	161	530	111	0.27	0.98	0.24
87_209	$	1650		342		0.19		0.22
87_210	$	2000				1.40		
87_215	в кр-ле Spl	1022		2087		2.38		0.89
87_215	host-Spl	1790	86	13158		1.36	3.64	0.71
87_215		1790	86	13158		1.58	3.64	
87_215		1790	86	13158		1.54		
87_215		1790	86	13158		1.67	0.91	
87_215	$	1790	86	13158		1.76	0.91	
87_215		1790	86	13158		1.71	2.73	
87_215		1022		2087		2.77		
87_215		1022		2087		2.77		

Таблица 2.22. Продолжение

87_215		1790	86	13158		1.58	2.73	
87_215		1022		2087		2.69		
87_216		786	79	1950		3.40	4.00	0.78
87_216	$	786	79	1950		3.70	5.00	0.72
87_216		786	79	1950		3.70	3.00	0.72
87_216		786	79	1950		3.70	1.00	0.72
ГХ27	$	1150	110	2550	220			0.68
ГХ27	$	1150	110	2550	220	2.22	1.32	
ГХ27	$	1150	110	2550	220	2.80		
ГХ30		840	100	1950	220			0.86
ГХ30	$	840	100	1950	220	2.98	1.25	
ГХ31		950	100	1700	240			0.43
ГХ31	$	950	100	1700	240	3.14	3.15	0.41
ГХ31	$	950	100	1700	240			0.36
ГХ31	$	950	100	1700	240	2.55	1.29	
ГХ32		670	96	1500	285			0.67
ГХ32	$	670	96	1500	285	3.81	1.25	
ГХ32	$	670	96	1500	285	4.81	4.10	
гх33	$	1600	145	2500	145			0.70
гх33	$	2600	130	690	9			0.70
ГХ33	$	1500	135	2500	280			0.70
ГХ33		1500	135	2500	280			0.69
гх33		1600	145	2500	145			0.69
гх33		2600	130	690	9			0.69
ГХ33	$	1500	135	2500	280	1.80	0.96	
гх33	$	1600	145	2500	145	1.69	0.90	
гх33	$	2600	130	690	9	1.04	1.00	
гх34		490	81	920	230			0.75
гх34		490	81	920	230			0.74
гх34		490	81	920	230			0.73
гх34	$	490	81	920	230	5.20	1.67	
ГХ38		256	56	480	190	8.90	5.62	
ГХ38		256	56	480	190	9.52	7.02	
ГХ38	$	256	56	480	190	7.81	2.41	
ГХ38		256	56	480	190	8.59	4.21	
ГХ38		256	56	480	190	9.82	2.81	
ГХ38	$	256	56	480	190	9.52	5.62	
гх29		440	84	1100	350			1.33
гх29	$	440	84	1100	350			0.95
гх29		440	84	1100	350			0.72
гх29	$	440	84	1100	350	5.54	1.68	
87_224		1414		239		2.06		
87_224		629				3.88		
87_224	$	629				4.75		
87_224		629				3.75		
87_224		1414		239		1.72		
87_224	$	1414		239		2.11		
87_224		1414		239		1.67		
87_224		1414		239		2.17		
87_224		1414		239		1.94		
87_224		629				4.87		
9765		157		171				2.86
9765		157		171				2.00
9765	изм.	157		171		19.50		2.00
9765		786	157	103				1.82
9765		314	236	205				1.82
9765	изм.	786	157	103		3.90	2.50	1.27
9765		314	236	205				1.27
9765		786	157	103				1.27
9765	изм.	314	236	205		9.75	1.67	1.27
9765		314	236	205		7.00	2.00	
9765		314	236	205		7.75	1.00	
9765		314	236	205		8.25	1.33	
9765		157		171		14.00		
9765		786	157	103		3.30	2.00	
9765		786	157	103		3.10	1.50	
9765		786	157	103		2.80	3.00	
9765	$	157		171		17.50		
9765		157		171		16.50		
9765		157		171		15.50		
9765	$	314	236	205		8.75	1.00	
9765	$	786	157	103		3.50	1.50	
9771		629	315	34		1.62		8.25
9771	$	629	315	34		4.75	1.00	2.00
9771		629	315	34		3.50	1.50	
9771	изм.	629	315	34		3.38	1.00	
85_43	$	320	64	820	280			0.73
85_43		320	64	820	280			0.69
85_43		320	64	820	280			0.56
85_43		320	64	820	280			0.56
85_43		320	64	820	280			0.55
85_43		320	64	820	280			0.54
85_43	$	320	64	820	280	7.06	2.03	
85_44	$	1500	135		230	1.75	1.03	

Таблица 2.22. Окончание

85_44	$	1500	135	2500	230	1.75	1.03	
85_46	$	1500	145	2500	160	1.50	1.05	
85_47	$	360	64	1600	500	5.60	2.34	
7865		182	85	838	170			1.16
7865		182	85	838	170			1.15
7865		162	84	274	145			0.94
7865		162	84	274	145			0.93
7865		182	85	1147	190			0.74
7865		182	85	1147	190			0.73
7865		290	66	840	200			0.70
7865		195	58	820	190			0.70
7865		290	66	840	200			0.69
7865		195	58	820	190			0.69
7865	$	182	85	838	170	12.09	1.71	
7865	$	182	85	1147	190	12.09	1.71	
7865	$	290	66	840	200	7.59	2.20	
7865	$	195	58	820	190	11.28	2.50	
7865	$	162	84	274	145	13.58	1.73	

*Указывает на анализ микрозондом с расфокусированным пучком диаметром 20 мкм.

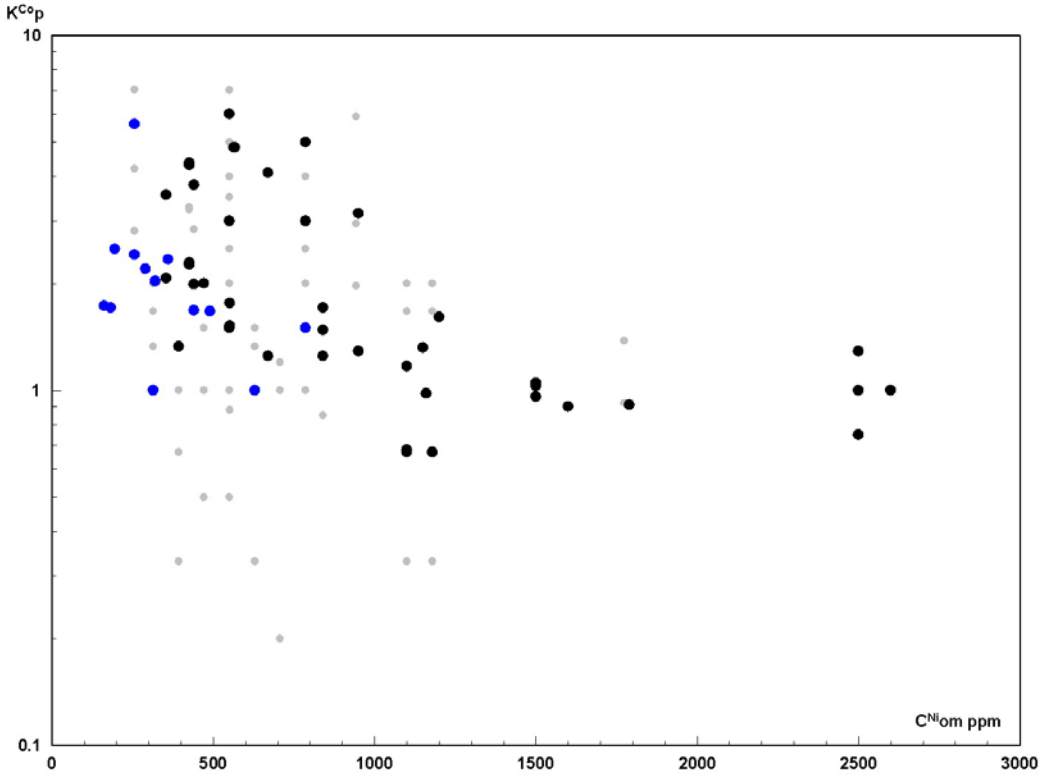


Рисунок 2.33. Вариации коэффициентов распределения кобальта для оливина в пикритах – синие точки, и меймечитах – черные точки. Серым - показаны значения Кр в неравновесных ассоциациях.

Для этих элементов, подобной четкой закономерности – разделяющей высоко- и низкотемпературные ассоциации не выявлено. Тем не менее, полученные значения также очень низки, а колебания величин в выборке достаточно значительные. Для кобальта от почти порядок величин 0.7 до 7, хотя большинство минимальных значений несколько выше 1. Для марганца колебания несколько меньше 0.2-1.8, но большинство значений Кр значительно меньше 1. Кр в пикритовых расплавах не отличаются от меймечитовых, хотя большинство значений характеризуются более низкими температурами равновесия. Неравновесные величины Кр марганца, в основном, больше равновесных Кр. Для

марганца, как и для никеля, действует тот же механизм обогащения закалочных оливинов марганцем.

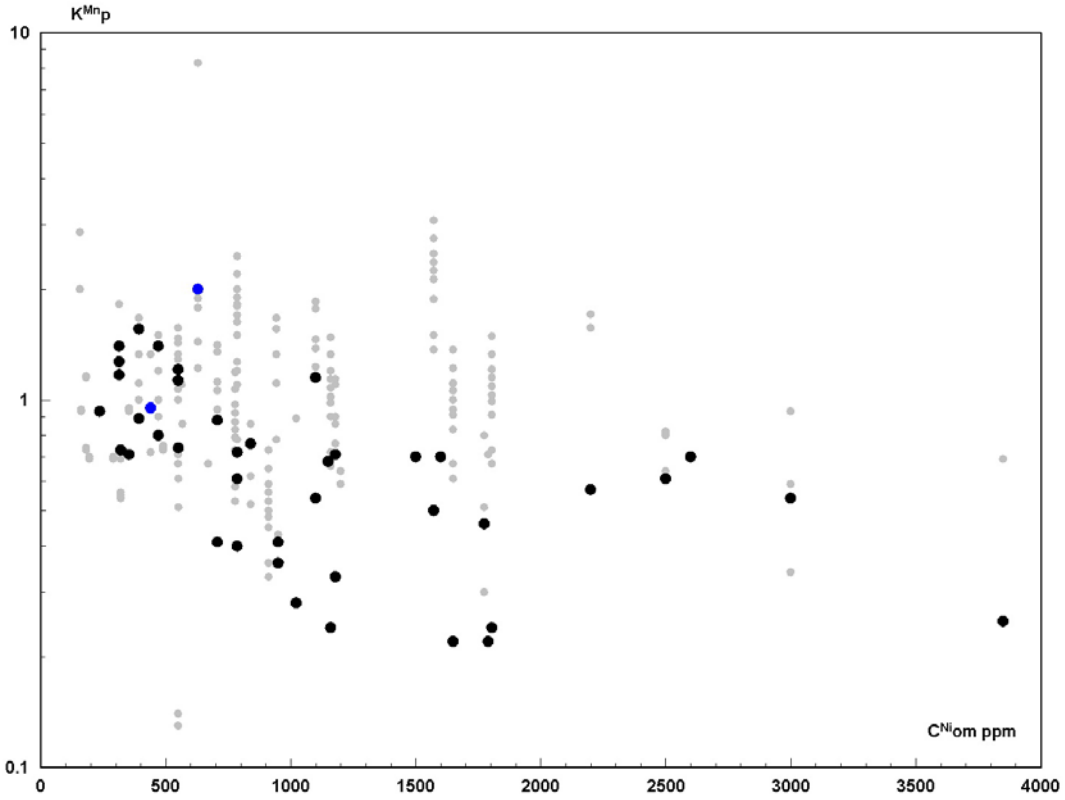


Рисунок 2.34. Вариации коэффициентов распределения марганца для оливина в пикритах – синие точки и меймечитах – черные точки. Серым - показаны значения Кр в неравновесных ассоциациях.

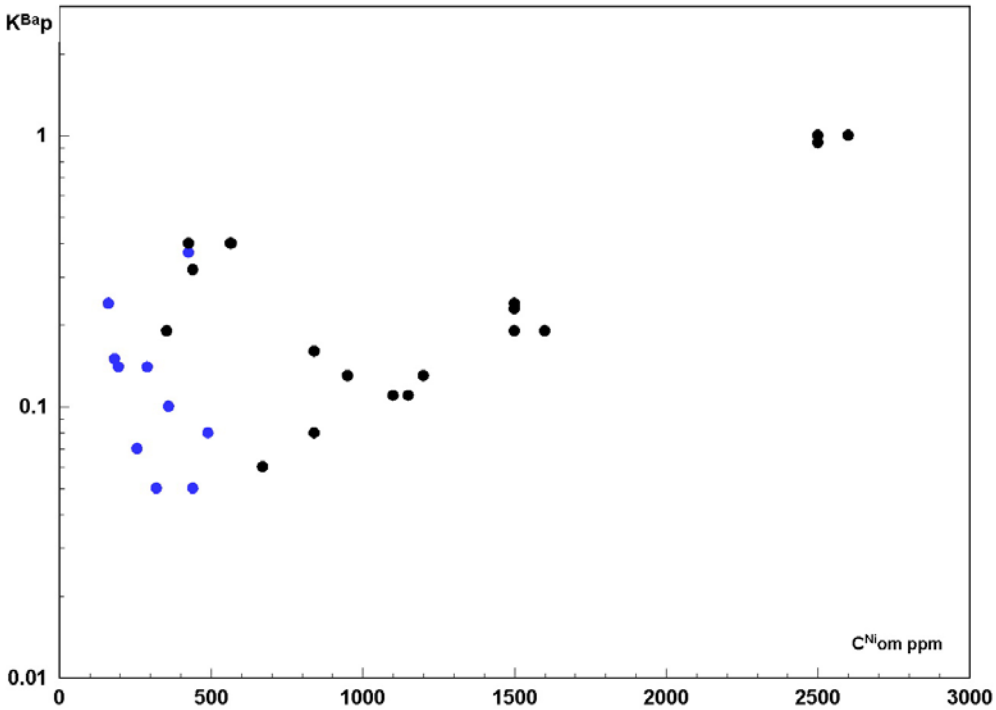


Рисунок 2.35. Вариации коэффициентов распределения бария для оливина в пикритах – синие точки и меймечитах – черные точки.

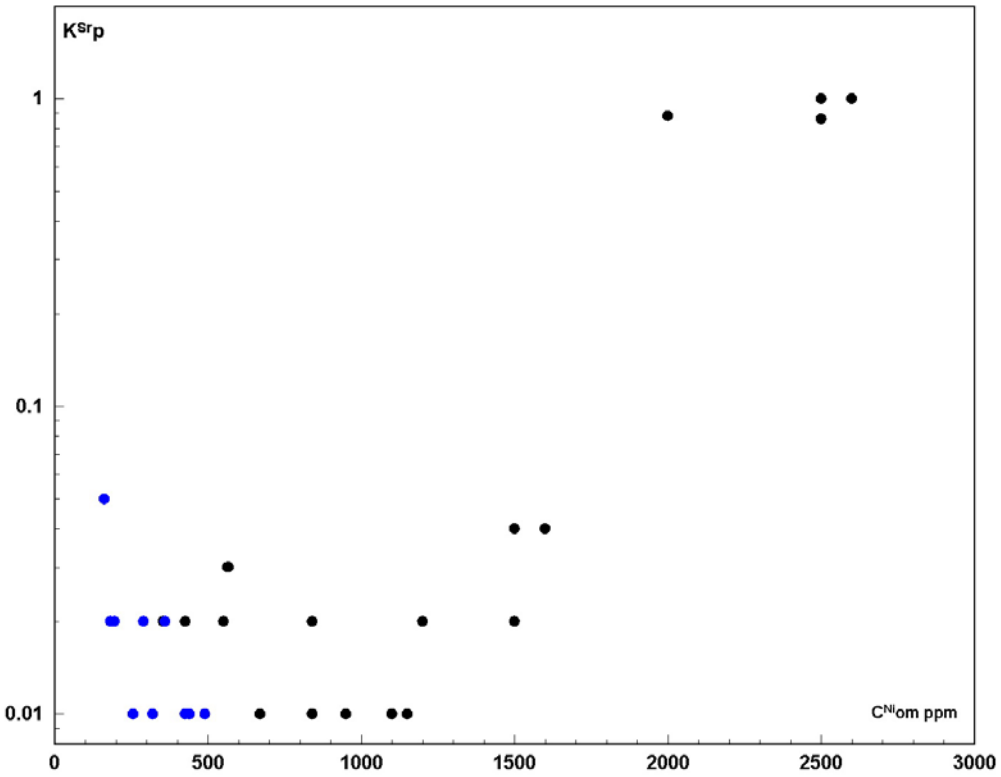


Рисунок 2.36. Вариации коэффициентов распределения стронция для оливина в пикритах – синие точки и меймечитах – черные точки.

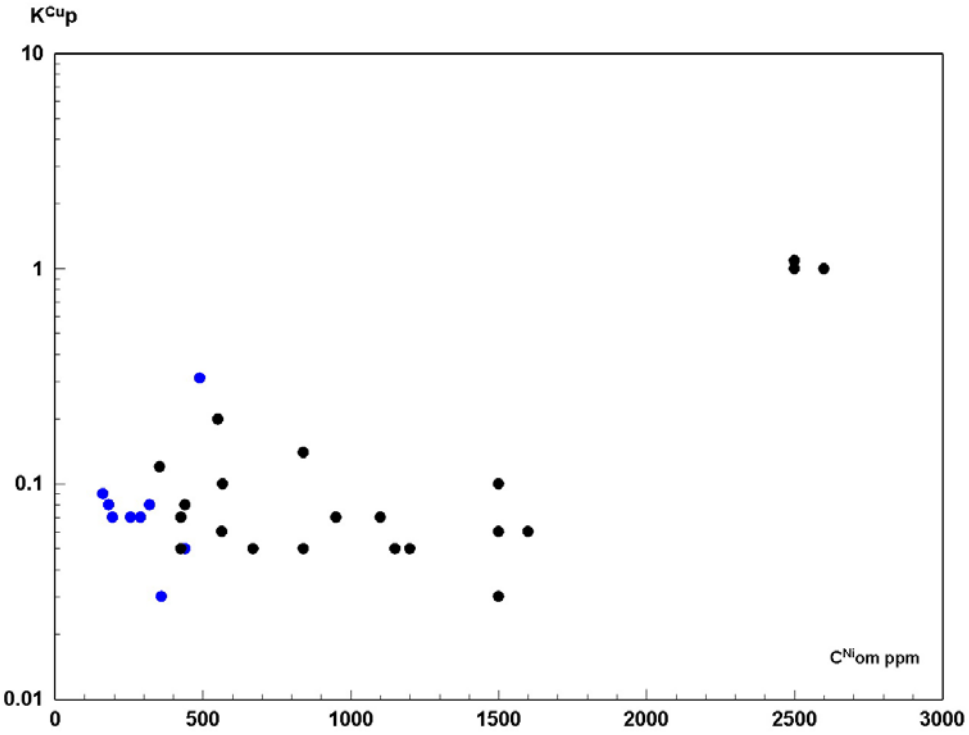


Рисунок 2.37. Вариации коэффициентов распределения меди для оливина в пикритах – синие точки и меймечитах – черные точки.

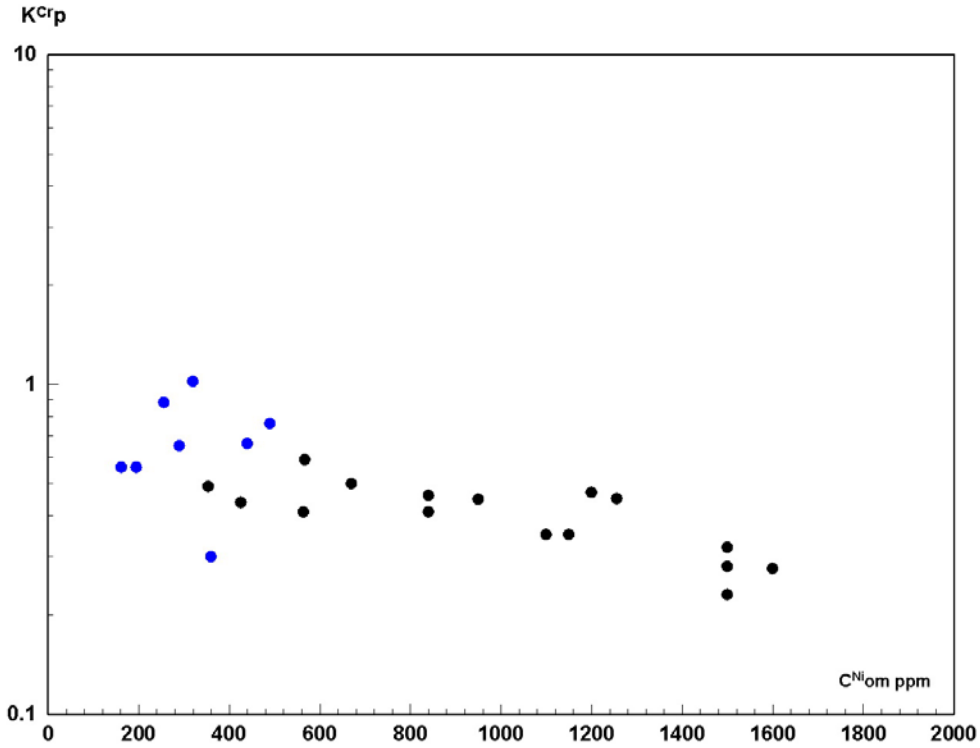


Рисунок 2.38. Вариации коэффициентов распределения хрома для оливина в пикритах – синие точки и меймечитах – черные точки.

Для кобальта отличия менее заметны, наблюдается большой разброс точек на рисунке. Вариации Кр для меймечитовых и пикритовых расплавов одного порядка.

Данных по вариациям Кр Sr, Ba не много, и в основном они оценены по низкотемпературным равновесиям. По имеющимся данным наблюдается обратная закономерность – снижения величин Кр в ходе эволюции ультраосновных расплавов. В высокотемпературных равновесиях Кр этих элементов близко к 1, возможно, это отражает высокие содержания кальция в оливинах из меймечитов. Затем величины падают до десятых и сотых. Таким образом, вариации Кр Sr и Ba значительны, составляют порядок величин. Разница между пикритовыми и меймечитовыми расплавами заключается в отсутствии среди пикритовых равновесий высоких величин Кр. Возможно, это связано с тем, что в наиболее высокотемпературных пикритах Кр Sr не измерены.

При этом тренд уменьшения Кр от низкотемпературных равновесий к высокотемпературным сохраняется. Из-за более узкого интервала концентраций никеля в основных массах он на рисунках выглядит более крутым. Вариации Кр меди не позволяют выявить определенного тренда и не связаны с температурным режимом равновесия. В основном величины меняются в интервале 0.05-0.15. В трех случаях для меймечитов определены более высокие (1-1.1) величины Кр. Очевидно, что данных недостаточно и необходимы дополнительные исследования.

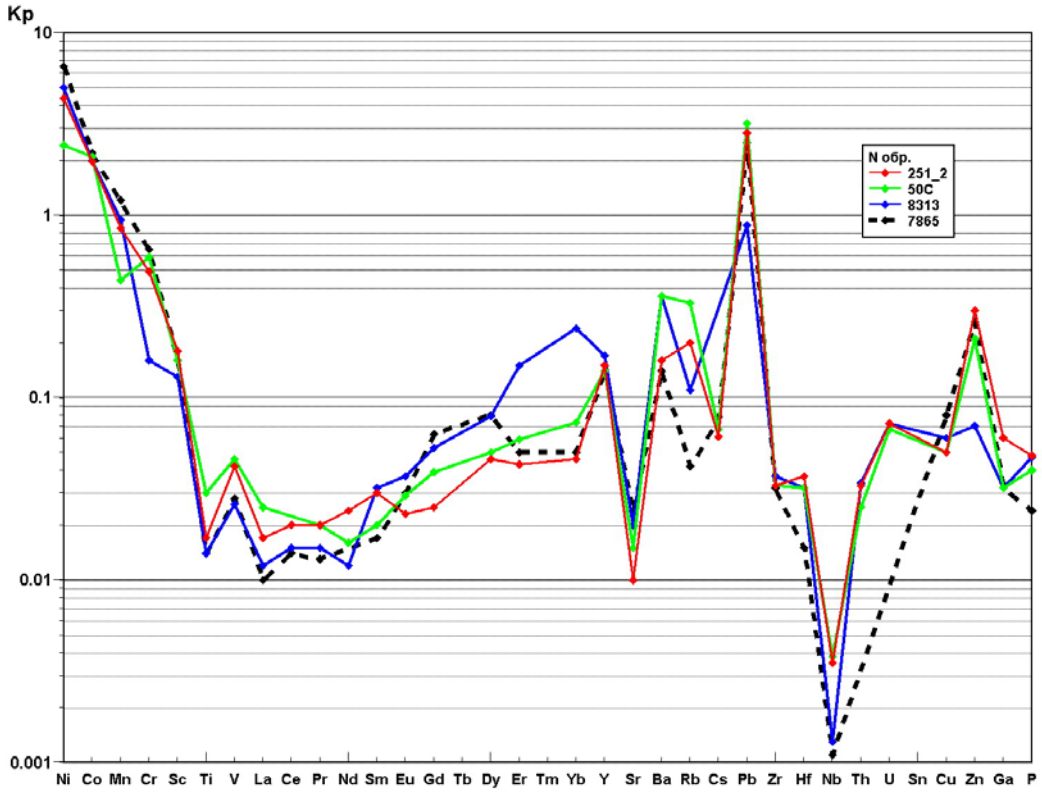


Рисунок 2.39. Коэффициенты распределения редких элементов оливина в пикритах (обр. 7865 черный пунктир) и меймечитах (обр. 251_2, 50C, 8313).

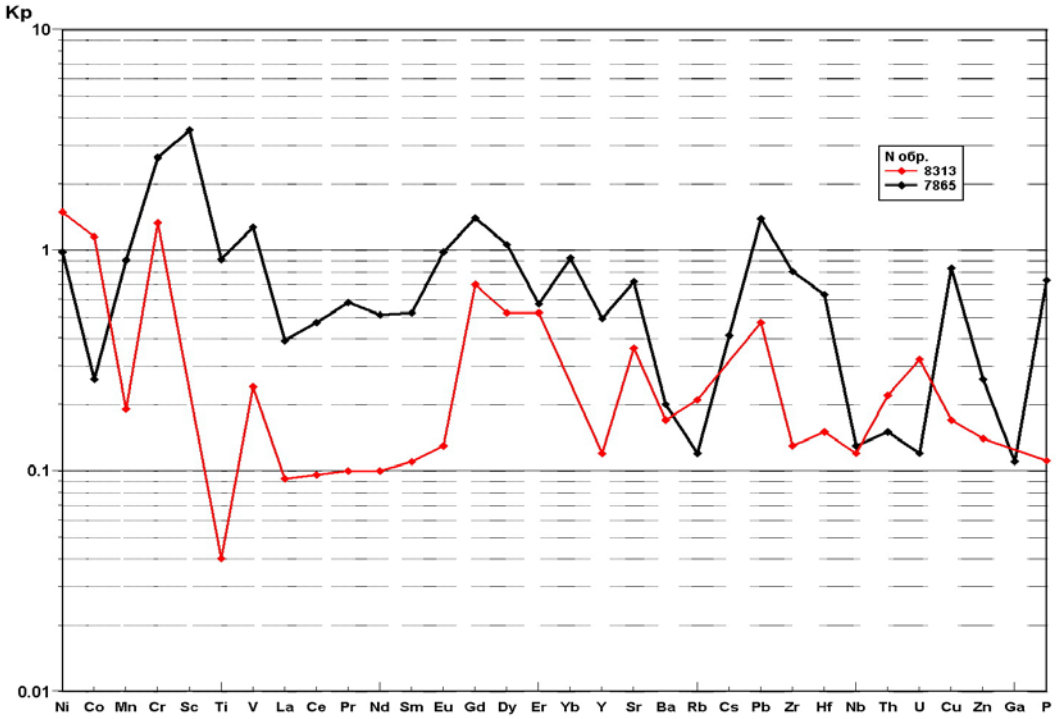


Рисунок 2.40. Коэффициенты распределения редких элементов пироксенах из основной массы в пикритах (обр. 7865 черная линия) и меймечите (обр. 8313 красная линия).

Изменение Kp хрома оливина формируют отчетливый тренд от низких величин (0.2-0.4) в начале до величин близких или превышающих 1 в пикритах. Таким образом, хотя вариации и незначительны по сравнению с другими элементами, но направление

изменения достаточно ясные, отличие пикритовых расплавов от меймечитовых значительны. Более высокие величины Кр хрома в пикритовых расплавах могут также быть связаны с более низкой фугитивностью кислорода в них. При этом равновесие Cr^{2+}/Cr^{3+} должно сместиться в сторону двухвалентного хрома, чей изоморфизм в структуру оливина предпочтительнее.

Данные по Кр редких элементов, рассчитанные по результатам анализа ИМС (Табл.2.23) монофракций оливинов и пироксенов, представлены на Рис.2.39-2.40. Полученные значения Кр заметно отличаются от соответствующих величин в более дифференцированных расплавах (базальты, андезиты и т.п.), что, по-видимому, отражает высокотемпературный характер рассмотренных первичных магм. Зависимость Кр исследованных оливинов от температуры также проявляется в незначительном возрастании коэффициентов распределения Ni, Co, Mn, тяжелых редких земель (HTR) и некоторых других элементов от меймечитов к пикритам. Низкотемпературные ассоциации (обр. 7865 и 8313) меймечитов и пикритов показывают близкие спектры Кр TR с высокотемпературными равновесиями (обр. 50С и 251_2). Интересным и неожиданным результатом являются сравнительно высокие величины Кр в оливинах Rb, Pb, Ba. Установлены также относительно высокие Кр Na (0,01—0,1). Подобные значения приводятся также в [Бармина и др., 1974]. В целом для оливинов характерен очень низкий Кр для редких литофильных элементов, в особенности Zr, Hf, Th, U, La, Ce и др.; вследствие этого кристаллизация оливинов, имеющих очень широкие фазовые поля в ультраосновных магмах, вызовет накопление редких элементов в более поздних продуктах дифференциации. Проведенные исследования показали, что в оливинах Кр тяжелых редких земель в 2-3 раза выше чем легких редких земель, кроме того Ba > Sr, Cs > Zr, Hf, Th. Соотношения величин коэффициентов распределения определяют соотношения редких элементов в расплаве в процессах фракционирования оливина или частичного плавления.

Соотношением величин Кр HTR > LTR можно объяснить, например высокие La/Yb отношения в меймечитовом и пикритовом расплавах.

Представленные на Рис.2.40 данные по Кр клинопироксенов, как уже говорилось выше, носят ориентировочный характер. Клинопироксены неравновесны с модельными расплавами и являются закалочными фазами. Состав главных компонентов пироксенов представлен в Табл. 2.24. Видно, что он достаточно сильно меняется даже в пределах одного образца.

Таблица 2.23. Коэффициенты распределения оливин-расплав (Ol) и оценочные величины Кр клинопироксен-расплав (Cpx) по данным ИМС.

N. Обр.	251_2	50C	8313	7865	8313	7865
Минерал	Ol				Cpx	
Ni	4.38	2.42	5	6.54	1.49	0.98
Co	1.97	2.09	1.99	2.19	1.15	0.26
Mn	0.85	0.44	0.94	1.21	0.19	0.9
Cr	0.49	0.59	0.16	0.65	1.33	2.63
Sc	0.18	0.16	0.13	0.16		3.5
Ti	0.017	0.03	0.014	0.014	0.04	0.91
V	0.042	0.046	0.026	0.028	0.24	1.27
La	0.017	0.025	0.012	0.01	0.092	0.39
Ce	0.02		0.015	0.014	0.096	0.47
Pr	0.02	0.02	0.015	0.013	0.1	0.58
Nd	0.024	0.016	0.012		0.1	0.51
Sm	0.03	0.02	0.032	0.017	0.11	0.52
Eu	0.023	0.029	0.037	0.03	0.13	0.98
Gd	0.025	0.039	0.053	0.063	0.7	1.4
Dy	0.046	0.05	0.079	0.08	0.52	1.06
Er	0.043	0.059	0.15	0.05	0.52	0.57
Yb	0.046	0.073	0.24	0.05		0.92
Y	0.15	0.14	0.17	0.14	0.12	0.49
Sr	0.01	0.015	0.02	0.024	0.36	0.72
Ba	0.16	0.36	0.36	0.14	0.17	0.2
Rb	0.2	0.33	0.11	0.042	0.21	0.12
Cs	0.061	0.067		0.078		0.41
Pb	2.82	3.19	0.88	2.49	0.47	1.39
Zr	0.033	0.033	0.037	0.032	0.13	0.8
Hf	0.037	0.032	0.032	0.015	0.15	0.63
Nb	0.0035	0.0038	0.0013	0.0011	0.12	0.13
Th	0.033	0.025	0.034		0.22	0.15
U	0.072	0.067	0.072		0.32	0.12
Cu	0.05	0.05	0.06	0.08	0.17	0.83
Zn	0.3	0.21	0.07	0.26	0.14	0.26
Ga	0.06	0.032	0.032	0.032		0.11
P	0.048	0.04	0.047	0.024	0.111	0.73

Происходит увеличение содержания ферросилитовой составляющей, соотношение эгиринового и титанового минала меняется хаотически. Разницы в макро составе пикритовых и меймечитовых пироксенов не выявлено.

Исследованные пироксены в целом имеют более высокие по сравнению с оливинами Кр редких литофильных элементов, редкоземельных элементов, бария. Вместе с тем Кр этих элементов значительно меньше единицы, что отличает изученные пироксены от кристаллизующихся в более дифференцированных расплавах. Больше единицы Кр Cr, Co, Sc, Y пироксенов только в пикритах.

Интересно отметить, что даже в двух исследованных образцах, разница в Кр очень значительна, для некоторых элементов она достигает порядка величин. Величины Кр в пикритах для большинства элементов намного больше чем в меймечите.

Таблица 2.24. Составы закалочных пироксенов и пересчет на миналы (Aeg –эгириновый; Wo –волостонитовый ; En – энстатитовый ; Fs ферросиллитовый).

N обр.	SiO2	TiO2	Cr2O3	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	Aeg	CaAl2SiO6	Wo	En	Fs	CaTiAl3O6
87_209	49.99	2.69	0.15	2.91	5.76	0.17	14.60	22.38	1.32	0.02	0.094	-0.011	0.410	0.400	0.044	
87_209	46.42	3.77	0.01	3.67	9.30	0.16	12.77	23.27	0.63	0.00	0.046	-0.025	0.427	0.357	0.125	0.106
87_209	49.36	1.95	0.07	3.63	6.30	0.16	15.21	22.14	1.14	0.00	0.081	0.025	0.396	0.416	0.059	0.054
87_209	49.34	2.16	0.00	3.25	6.07	0.13	14.99	22.61	1.31	0.00	0.093	0.011	0.409	0.410	0.049	0.060
87_195	49.34	2.41	0.51	2.89	6.07	0.11	14.76	23.46	0.43	0.00	0.031	-0.004	0.435	0.409	0.081	0.067
87_195	51.16	1.66	0.27	1.48	5.62	0.09	15.86	23.44	0.34	0.00	0.024	-0.014	0.447	0.436	0.076	0.046
87_215	48.78	2.61	1.35	2.44	5.38	0.10	17.84	20.75	0.72	0.00	0.052	-0.019	0.384	0.491	0.059	0.072
87_201	52.02	1.53	0.57	1.15	4.63	0.07	16.84	22.81	0.31	0.00	0.022	-0.017	0.438	0.462	0.061	0.042
87_201	47.75	3.96	0.08	4.47	7.50	0.14	13.44	21.40	1.23	0.00	0.089	-0.013	0.377	0.372	0.074	0.111
87_207	50.11	1.70	0.12	2.59	5.30	0.10	18.95	20.60	0.48	0.00	0.034	0.009	0.373	0.513	0.065	0.046
87_207	50.47	2.96	0.54	3.10	2.96	0.03	15.26	23.65	1.00	0.00	0.071	-0.015	0.432	0.418	0.010	0.082
87_207	52.39	1.55	1.27	1.81	2.33	0.06	16.06	23.53	0.97	0.00	0.069	-0.004	0.444	0.440	0.020	0.043
9765	54.39	0.00	0.00	0.57	2.99	0.00	17.02	25.01	0.00	0.00		0.012	0.482	0.462	0.046	
87_224	49.51	0.00	0.00	9.40	8.04	0.00	18.09	14.92	0.00	0.00		0.201	0.189	0.489	0.122	
9771	50.34	0.00	0.00	4.32	7.14	0.00	13.92	24.27	0.00	0.00		0.094	0.434	0.384	0.110	
87_199	49.64	3.42	0.00	2.41	7.73	0.19	12.91	22.54	1.13	0.01	0.082	-0.043	0.424	0.359	0.083	0.096
87_199	51.29	2.30	0.00	1.48	5.95	0.11	14.77	23.70	0.36	0.02	0.026	-0.032	0.454	0.408	0.081	0.064
87_199	48.26	3.93	0.00	3.44	6.89	0.14	13.22	23.48	0.62	0.00	0.045	-0.035	0.431	0.368	0.087	0.110
87_199	51.02	2.24	0.01	1.61	6.43	0.10	14.59	23.56	0.39	0.02	0.028	-0.027	0.451	0.403	0.087	0.062
87_202	51.50	2.07	0.05	1.50	6.32	0.09	14.24	23.41	0.52	0.23	0.038	-0.025	0.450	0.395	0.081	0.058
87_202	47.01	4.21	0.04	3.62	8.08	0.13	14.56	21.72	0.55	0.00	0.040	-0.038	0.394	0.404	0.108	0.118
87_199	52.80	0.00	0.00	1.59	6.03	0.11	15.59	23.87	0.00	0.00		0.035	0.454	0.428	0.095	
87_199	52.54	0.00	0.00	1.82	5.99	0.07	15.70	23.85	0.00	0.00		0.039	0.450	0.431	0.093	
87_199	52.61	0.00	0.00	1.74	6.17	0.18	15.63	23.63	0.00	0.00		0.038	0.447	0.429	0.098	
87_213	50.73	0.00	0.00	5.61	7.57	0.15	13.85	22.05	0.00	0.00		0.122	0.376	0.382	0.120	
87_213	49.56	0.00	0.00	7.07	8.25	0.18	13.30	21.61	0.00	0.00		0.154	0.352	0.367	0.131	
85_22	49.78	0.00	0.00	4.69	8.34	0.12	13.44	23.60	0.00	0.00		0.103	0.418	0.372	0.131	
85_55	52.67	0.00	0.00	1.96	6.01	0.11	16.41	22.80	0.00	0.00		0.042	0.427	0.449	0.094	
85_55	52.67	0.00	0.00	1.78	6.19	0.14	16.44	22.73	0.00	0.00		0.039	0.428	0.450	0.097	
85_50	51.80	0.00	0.00	3.22	6.99	0.10	15.03	22.81	0.00	0.00		0.070	0.416	0.414	0.109	
85_50	53.26	0.00	0.00	1.90	5.34	0.08	16.70	22.66	0.00	0.00		0.041	0.424	0.456	0.083	

Со времени публикации предварительных результатов нашей работы [Когарко и др., 1988] по Кр оливина в ультраосновных расплавах прошло много времени. Тогда это были первые данные по Кр широкого круга редких элементов для главного минерала, участвующего в мантийных равновесиях. К настоящему времени выполнено значительное количество экспериментальных работ по оценке Кр оливина при высоком давлении (до 14 GPa) и в высокотемпературных условиях, соответствующих условиям плавления мантии [Dunn, 1987; Shimizu et al., 1982; Kennedy et al., 1993; Suzuki & Akaogi, 1995; Taura et al., 1998; Canil & Fedortchouk 2000; Salters et al., 2002; McDade et al., 2003; Taylor 2003; Zanetti et al., 2004; Wang &. Gaetani 2008]. Однако, данных по природным высокомагнезиальных образцам почти нет [Ishimaru & Arai 2008]. Хотя данных по Кр в более дифференцированных вулканитах появилось довольно много [Fujimaki et al., 1984; Arzamastsev et al., 2009; Foley & Jenner 2004]. Поэтому наши данные остаются одним из важных источников информации о поведении редких элементов в равновесиях оливин – расплав.

Сопоставляя наши данные с литературными Кр по природным равновесиям, и по экспериментальным данным (Рис.2.42), можно сделать несколько заключений. Во-первых, в большинстве исследованных породах величины Кр редкоземельных элементов характеризуются более низкими (1-2 порядка значений) величинами.

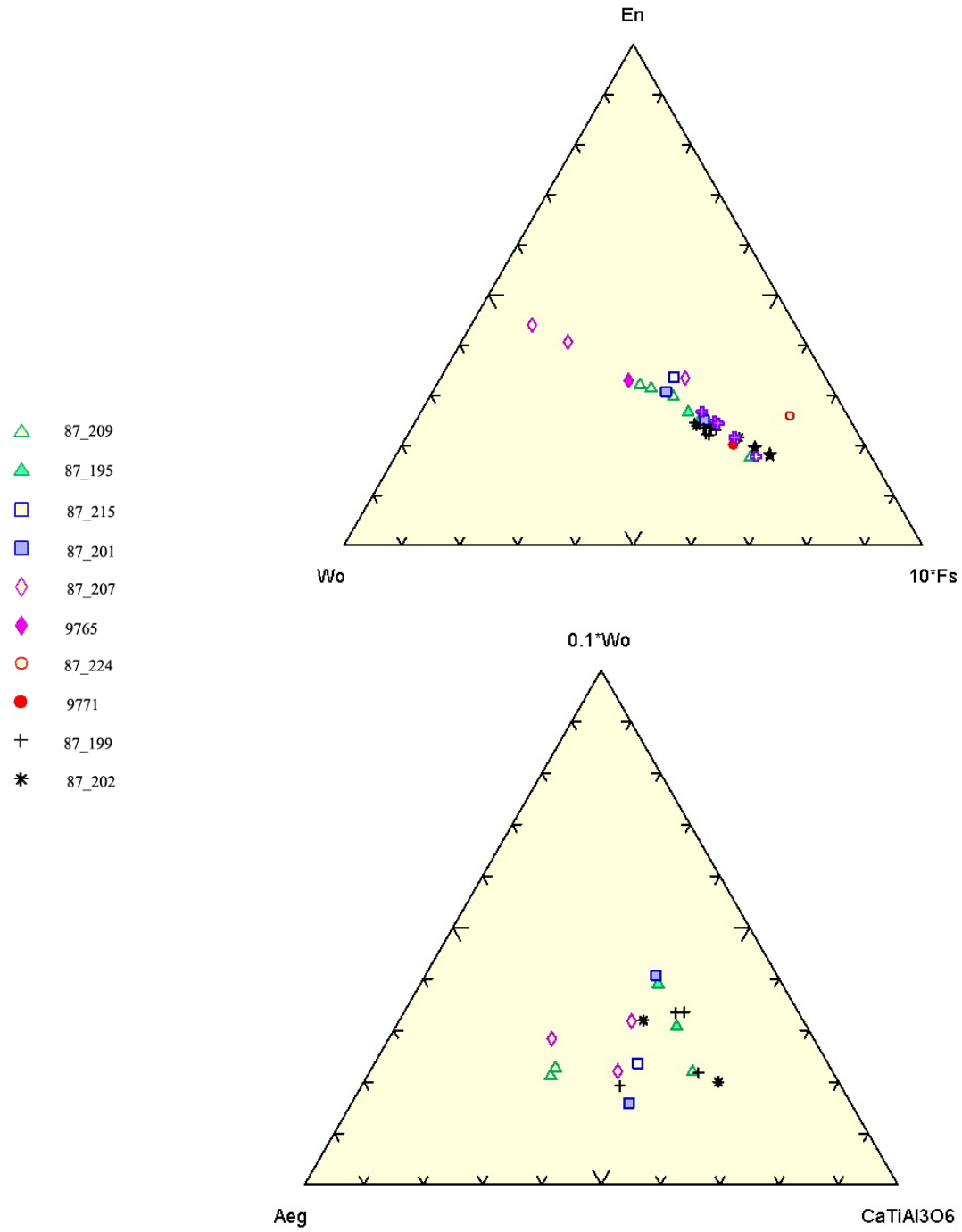


Рисунок 2.41. Составы закалочных пироксенов из основной массы в пикритах (обр. 9765, 87_224) и меймечитах.

При этом соотношение Кр HTR и LTR примерно такое же. Во-вторых, сопоставление измеренных Кр в ультраосновных расплавах разной щелочности – пикритах и меймечитах (с условиями близких температур равновесия оливин-расплав) показывает, что существенного влияния этот фактор на величину Кр не оказывает.

Вместе с тем, надо подчеркнуть, что литературные данные по высокощелочным расплавам – лейцитовым лампроитам, базанитам демонстрируют увеличение разницы между Кр HTR и LTR.

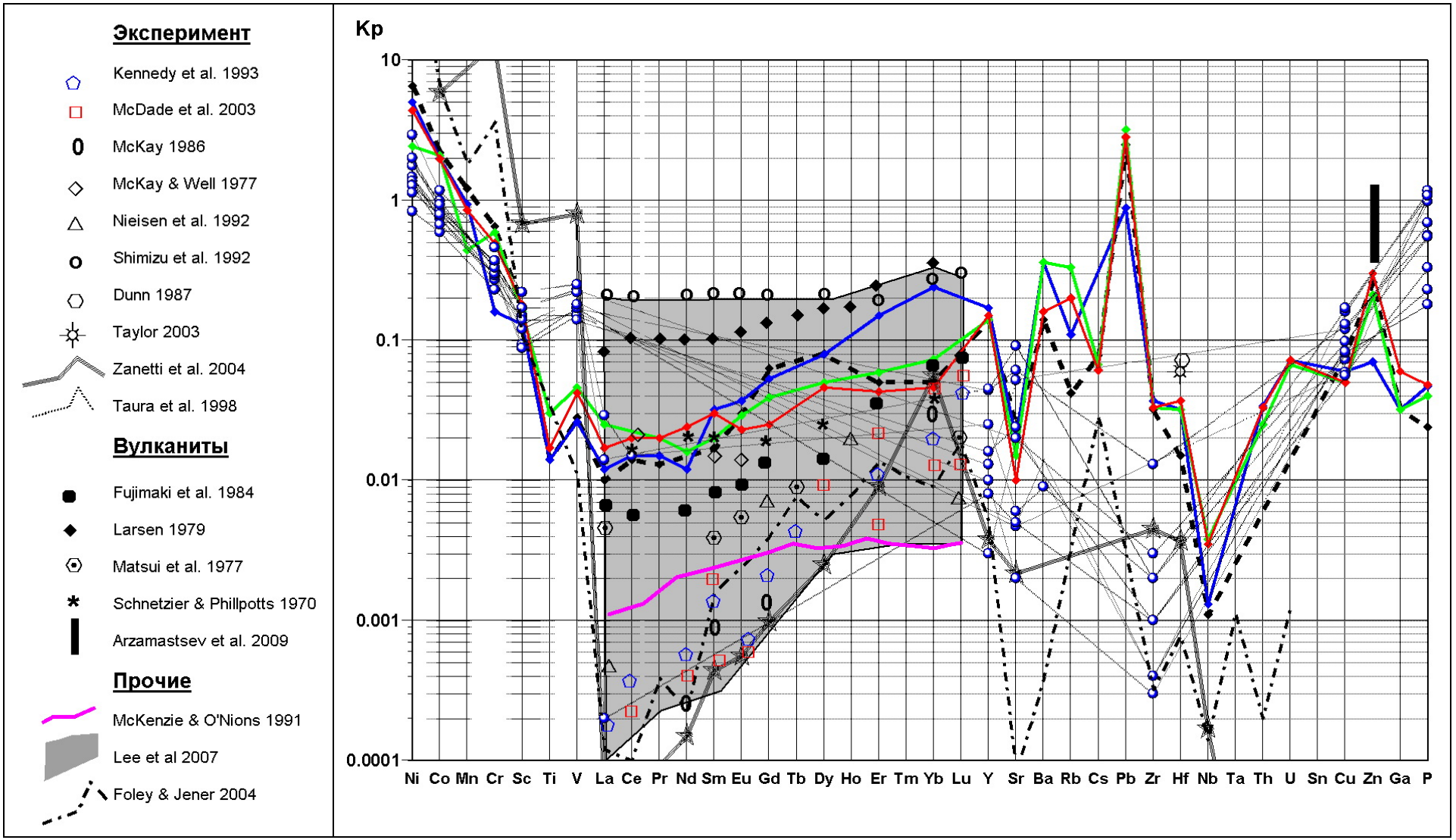


Рисунок 2.42. Сопоставление полученных значений Kp оливина с литературными данными (источники указаны на легенде к рисунку. серая область на рисунке обобщение литературных данных по Kp TR оливина [Lee et. al., 2007]).

При возрастании щелочности Кр легких редких земель снижается почти на порядок. Наклон спектра TR на Рис. 2.41 резко возрастает.

Измеренные величины и соотношение Кр редких элементов группы железа - Ni, Co, Mn, Cr,V, Sc, так же очень сходны с литературными данными. Хотя следует отметить, и это понятно в свете проведенных нами исследований о вариациях Кр этих элементов даже в однотипных расплавах, что интервалы очень широкие. Для элементов переменной валентности V и Cr активно дискутируются зависимость их Кр от окислительных условий в расплаве, поэтому значительные колебания не удивляют. Очень велики колебания Кр Sr Ba Cs. Наши результаты относятся к максимальным величинам. По цезию наши данные остаются на сегодня единственными, а совпадение величин Кр для разных образцов свидетельствует о надежности оцененных Кр. По-видимому, соотношение Кр Ba>Rb>Cs>Sr достаточно постоянно. К сожалению, данных по свинцу в литературе мы также не нашли, поэтому крайне интересный факт очень высоких величин Кр оливина остается без подтверждений. Довольно большой объем данных на сегодня накоплен по редким литофильным элементам. По соотношению парных элементов можно сказать, что существенные различия установлены для Кр Nb<<Ta и Th<U. У Zr и Hf по видимому Кр оливина близки. Для этих элементов полученные величины Кр также относятся к одним из самых высоких. Единичные измерения для Cu, Zn в литературе согласуются с нашими результатами. Для цинка Арзамасцевым с соавторами [Арзамасцев и др. 2009] даже измерены Кр >1.

2.9 Заключение.

1. Нами доказана равновесность оливиновых вкрапленников в пикритах и меймечитах с расплавом, отвечающим составу основных масс, в широком интервале температур (200-300градусов). Рассчитаны окислительно-восстановительные условия в расплавах при кристаллизации оливина и шпинелей. В меймечитовых расплавах фугитивность кислорода меняется в широких пределах от линии буфера QFM до NNO. В пикритах она была более постоянна и соответствовала буферу QFM.
2. Мы рассмотрели вариации Кр широкого круга элементов оливин-расплав. Наиболее значительные вариации Кр установлены для редких элементов группы железа (Ni, Co, Cr, Mn). Кр редкоземельных и редких литофильных элементов меняются меньше (1.5-2 раза). В несколько раз меняются Кр Sr, Ba. При этом для многих элементов в ходе эволюции реализуются принципиальный переход величины Кр через 1. К таким элементам относятся Ni, Cr, Mn, Cu, Ba, Pb.
3. Основным отличием Кр оливина в ультраосновных расплавах от более дифференцированных магм является очень низкие величины Кр редких элементов группы железа. Очень низки Кр редкоземельных элементов ультраосновных расплавов по

сравнению с магмами с высоким содержание кремнезема (андезиты, дациты трахиандезиты), однако они на 1-1.5 порядков выше, чем в щелочных расплавов средних этапов фракционирования (базальтов, муджиеритах, базанитах и т.п.). Особенно это различие заметно для Кр подгруппы легких редкоземельных элементов. По-видимому, аналогичное заключение можно сделать и для литофильных элементов, Sr и Ba.

4. Полученные данные и опубликованные литературные значение Кр показывают, что при участии оливина в равновесиях минерал-расплав возможно значительное изменение величин LTR/HTR, Th/U, Nb/Ta и слабое изменение Zr/Hf отношений. При фракционировании оливина LTR/HTR, Th/U, Nb/Ta будут возрастать, а Zr/Hf оставаться постоянным.

Проведенные исследования и выполненный анализ полученных результатов позволяют сформулировать второе защищаемое положение данной работы:

Меймечиты и пикриты с равновесным соотношением состава вкрапленников и основной массы кристаллизуются в необычайно широком (до 300°С) интервале температур, обусловившим сильные вариации Кр (в несколько раз, а для ряда элементов и на порядок величин) большинства из 30 изученных микропримесей. Это приводит к широким вариациям соотношений Th/U, Zr/Nb и LTR/HTR в равновесных расплавах, но не влияет на Zr/Hf отношение.

Глава 3
Высоко кальциевые первичные щелочные магмы

3.1. Введение

Одним из наиболее интересных, хотя и наиболее редких, представителей первичных магм являются фоидитовые ларнит нормативные расплавы. В первой главе мы выделили их как первый тип и показали, что они присутствуют на островах Триндади, Зеленого Мыса, Фернандо де Норонья, Гавайи, Гран Канария (см. литература к главе 1). островах Камерунской линии. Последнее время их даже обнаруживают на некоторых подводных горах [Chernysheva & Kharin, 2012]. Одной из фундаментальных проблем геохимии является генезис и условия формирования ‘этих расплавов. Интерес к этому типу магм обусловлен тем, что с ними связан ряд крупных редкоэлементных месторождений (Ковдор, Гулинская интрузия, Африканда). В парагенезисе с ними наблюдаются карбонатитовые комплексы (обнаруженные и на океанических островах). Алмазоносный кимберлитовый магматизм также относится к недосыщенным по кремнезему расплавам, часто с ним ассоциируют содержащие мелилит породы. Вулканиты такого состава довольно редкие породы. Наиболее известные регионы, где они широко распространены: Африканская провинция центральных рифтов [Герасимовский & Поляков, 1974; Bailey et al., 2005]; Маймеча Котуйская провинция [Жук-Почекутов и др., 1975; Бутакова & Егоров, 1962; Егоров, 1969; Rass, 2008]; Кольская провинция [Ivanikov et al., 1998; Beard et al., 1998; Dunworth & Bell, 2001; Арзамасцев и др., 2009]; Рейнский грабен [Hegner et al., 1996; Wilson et al., 1995; Dunworth & Wilson, 1998; Ulianov et al., 2007]. Определение Кр редких элементов для этих расплавов представляет значительный интерес как для понимания процессов фракционирования редких элементов, так и для оценки влияния высокой щелочности расплава на вариации Кр.

Из-за ограниченности количества выборки доступного для изучения каменного материала исследование вариаций Кр в высококальциевых расплавах в основном проводилось в экспериментальных опытах по плавлению природных и искусственных пород с добавлением переменного количества редких элементов – TR, Zr, Hf, Cr, Ni.

3.2. Петрохимия исследованных природных образцов

Исходный материал, для изучения мелилитовых пород, состоит из 13 образцов порфировидных мелилититов. Это 5 образцов мелилитовых нефеленитов из коллекции Герасимовского по восточной Африки (любезно предоставленной для исследования Л.Н. Когарко). Два образца мелилититов из Олдоньо-Ленгаи (любезно предоставленных для

исследования А.В. Зайцевым). Образец турьяита, отобран на Турьем Мысу (образцы предоставлены для исследования В.Л. Махоткиным). Кроме того 5 образцов мелилитовых нефеленитов были отобраны нами в дайковом комплексе Маймеча-Котуйской провинции. Составы образцов представлены в табл. 3.1-3.4. Исследованные образцы относятся к мелилитсодержащим вулканитам – мелилититам. Для этих пород до сих пор не принята однозначная система классификации [Dunworth & Bell, 1998; Woolley et al., 1996], что объясняется широких вариациями минерального и химического состава, большим количеством стекловатых и тонкозернистых разностей и недостаточной изученностью этих редких пород. В российской классификации [Магматические горные породы ...ч. I. 1983; Егоров, 1969] принято разделять мелилититы (вулканитов с существенным содержанием мелилита) и фоидиты – (безпироксеновые ультраосновные щелочные породы, к которым относится широкий класс лампроитовых пород и которые часто также содержат мелилит). С учетом плутонических аналогов наиболее общей схемой дифференциации считается [Егоров, 1969; Peterson, 1989; Герасимовский & Поляков, 1974; Yagi & Onuma, 1978; Rass, 2008] следующая последовательность:

1. Мелилит + оливин (кугдит, - оливиновый мелилитит)
2. Мелилит + Оливин + Клинопироксен (турьяит, ункомпагрит-)
3. Мелилит +(лейцит + нефелин) + Клинопироксен (меланефеленит, мелилитит)
4. Мелилит – лейцит – нефелин (мелилитовый нефеленит окаит)

Таким образом, для упрощенного сопоставления с литературными данными (в которых часто отсутствуют подробные петрографические данные по минералогии вкрапленников) удобнее всего разделить породы на оливиновые мелилититы, мелилититы и мелилитовые нефелиниты. На диаграмме SiO2-(Na2O+K2O) точки наших составов и литературные данные попадают в область фоидитов (Рис.3.1). Причем на этой диаграмме и на других простых диаграммах (SiO2-MgO; MgO-(Na2O+K2O)) области составов трех петрографических групп не разделяются. На этих простых диаграммах точки породы вулканических серий фоидитового состава не формируют ясных трендов фракционирования, которые могли бы быть интерпретированы как свидетельство фракционирования единых первичных магм. Сложность визуализации фракционирования мелилитовых серий объясняется наличием перитектических реакций [Schairer et al., 1962; Yoder, 1967; Gee & Sack, 1988] в фазовой системе, описывающей кристаллизацию высококальциевых недосыщенных кремнеземом магм.

мелилит ($Ca_2MgSi_2O_7$) + *оливин* (Mg_2SiO_4) + *расплав* ($NaAlSi_3O_8$) ↔ *диопсид* ($CaMgSi_2O_6$) + *нефелин* ($NaAlSiO_4$) (3.1)

нефелин ($KAlSiO_4$)+ *расплав*(SiO_2) ↔ *лейцит* ($KAlSi_2O_6$) (3.2)

мелилит ($Ca_2MgSi_2O_7$) + оливин (Mg_2SiO_4) ↔ диопсид ($CaMgSi_2O_6$) + монтичеллит ($CaMgSiO_4$) *(3.3)*

Кроме того, главные кристаллизующиеся фазы– мелилит, пироксен - характеризуются переменным составом, широкой смесимостью компонентов, что увеличивает неопределенность оценки состава остаточных расплавов при фракционировании. Кроме того, при увеличении содержания воды и других летучих, в расплаве появляется флогопит, что приводит к появлению дополнительных реакций.

Например, реакции, предложенные в работах [Yoder, 1973; Arima & Edgar, 1983; Dunworth & Wilson, 1998].

мелилит ($Ca_2MgSi_2O_7$) + оливин (Mg_2SiO_4) + лейцит ($KAlSi_2O_6$) + (H_2O) + (CO_2) ↔ диопсид ($CaMgSi_2O_6$) +флогопит ($K_2Mg6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$) +кальцит ($CaCO_3$) *(3.3)*

мелилит ($Ca_2MgSi_2O_7$) + оливин (Mg_2SiO_4) + лейцит ($KAlSi_2O_6$) + (H_2O) ↔ диопсид ($CaMgSi_2O_6$) +флогопит ($K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$) *(3.3а)*

Поэтому для визуализации трендов фракционирования в этом случае приходится применять пересчет составов на нормативный состав. Расчет проводится таким образом, чтобы спроектировать состав на плоскость изученных участков фазовых диаграмм и наиболее полно представить соотношение основных компонентов. На Рис.3.2 представлен пример такой диаграммы, использованной в работе [Peterson, 1989].

Таблица 3.1 Составы пород (val) и основных масс (ом) мелилититов Африканской провинции и Турьего мыса.

№ Обр.	11073	11073	11097	11512	11512	11511	11515	M6538 Турий мыс
Порода / основная масса	val	om	val	val	om	val	val	val
SiO2	41.14	39.22	40.62	34.86	40.53	35.8	36.31	40.58
Al2O3	9.697	8.54	8.66	7.05	9.21	6.87	7.25	9.72
TiO2	3.25	1.79	3.61	4.034	3.41	4.079	3.827	2.59
Cr2O3	0.092		0.081	0.075	0.094	0.066	0.078	0.057
FeO	10.93	13.58	10.93	12.3	11.32	12.13	11.84	11.6
MnO	0.132	0.18	0.14	0.191	0.141	0.187	0.183	0.126
MgO	9.88	16.11	10.22	15.07	9.89	14.32	15.53	10.39
CaO	11.44	14.54	12.15	16.12	11.81	16.5	15.59	14.61
Na2O	1.93	2.24	2.177	1.44	2.24	1.5	1.27	3.74
K2O	4.901	1.82	4.218	4.07	5.345	3.5	3.76	1.186
P2O5	0.96		0.98	1.028	1.147	1.014	0.986	0.28
ppp								
S	3.58		4.15	2.54	2.69	3.34	3.45	3.78
Сумма	97.93	98.02	97.94	98.78	97.83	99.31	100.07	98.66

Таблица 3.2 Составы пород (val) и основных масс (ом) мелилититов (также приведены валовые составы расплавных включений - Liq). Маймеча-Котуйская провинция

№ Обр.	87_50	87_51	87_51	87_51	87_49	87_49	87_49	87_49	87_49	87_48	87_48	87_48	87_48	87_48	87_48	87_48	87_48	0014	0014	0014
Порода / основная масса	val	val	om	om	val	val	om	Liq	Liq	val	om	om	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	om	val	val
SiO2	36.52	34.97	36.24	35.85	36.15	39	38.07	36.2	33.5	37.25	44.11	43.93	41.17	40.62	40.73	40.89	51.96	41.18	39.08	38.88
Al2O3	12.07	8.78	9.75	9.06	11.46	11.94	11.49	2.62	2.71	10.88	8.716	8.283	15.1	16.05	15.58	15.33	7.75	6.94	6.82	6.69
TiO2	1.77	2.47	2.46	2.92	2.21	1.94	2.18	3.5	8.76	2.24	0.015	0.018	4.998	5.237	5.202	5.015	0.415	3.16	1.896	1.857
Cr2O3	0.023	0.001			0.01	0.016	0.014	0	0.029	3.64	0	0.004	0.272	0.449	0.428	0.267	0.257	0.063		
FeO	10.14	10.31	10.77	10.43	9.83	8.696	9.42	23.41	20.18	10.29	2.564	2.46	6.31	6.31	6.69	6.51	4.86	12.7	12.49	12.46
MnO	0.143	0.234	0.27	0.265	0.106	0.11	0.114	0.085	0.069	0.13	0.1	0.099	0.034	0.009	0.04	0.044	0.11	0.167	0.146	0.156
MgO	8.65	25.86	24.68	26.78	9.39	9.19	9.4	0.64	1.39	8.65	7.66	8.13	16.03	16.74	15.44	15.93	17.23	12.15	15.6	15.75
CaO	20.57	11.17	10.68	11.78	18.92	16.61	21.16	33.5	33.3	20.37	33.32	33.89	12.56	9.72	12.32	12.48	16.3	10.94	15.2	15.12
Na2O	5.24	3.83	2.485	1.25	5.14	5.58	4.52	0.011	0.0237	4.18	3.426	3.04	1.88	1.928	1.914	1.94	0.986	3.4	3.48	3.47
K2O	2.09	0.349	0.92	0.87	1.496	1.526	1.37	0.018	0.007	1.55	0.081	0.089	1.62	2.87	1.66	1.56	0.077	2.17	2.05	2.02
P2O5	0.44	0.416	0.045	0.028	0.11	0.178	0.084	0	0	0.13	0	0	0	0	0	0		0.56	0.67	0.656
ppp								0.024	0.024		0.013	0.51	0.023	0.079	0	0.041	0.057			
S	1.3	0.69	0.28	0.28	3.94	3.64	1.44			3.64								4.64	2.5	2.5
Сумма	98.96	99.08	98.58	99.51	98.76	98.43	99.26	99.83	101.42	101.42	98.98	100.39	98.86	100.21	101.49	99.43	100.00	98.07	99.93	99.56

Таблица 3.3. Содержание редких элементов (ppm) в породах (val) и основных массах (ом) мелилититов.

№ Обр	0014	0014	11097	11097	11073	11073	87_49	87_49	87_48	87_48	11512	11512	11511	11511	11515	11515	335A	336A	M6538	87_50	87_50	87_51	87_51	M2896
	2	2	3	4	7	8	9	9	9	9	5	5	11	11	6	6	20	20	30	10	10	13	13	30
	val	om	val	om	val	om	val	om	om	val	val	om	val	om	val	om	val	val	val	val	om	val	om	val
Y	25.7	70	50	29.2	12	19.2	8.14	13.23	40	20	12	30.5	11	16.3	15	30.9	36.28	38		0	0	20.21	7.1	38.5
La	132	148.8	125.3	211.2	210.3	60.1	43.53		46.9	23.8	192.5	207.8	211.4	202	191	218.5	126	128		48	53.1			156
Ce	172.3	223.5	179.5	322	323	178.4	110		79	40.3	302	304	350	436	411	350	280	283		77	88.2			291
Pr	19.3	20.6	19.6	28.8	29.4	16.1	12.53		7.65	4.22	27.8	26	32.8	48.65	44.9	32.7	34	34		7.02	7.9			31.4
Nd	60.8	64.8	64.3	88	90.2	61.6	48.93		26.2	15	90.2	77.8	109	177.4	164	108	141.2	142		22.3	25			112
Sm	12	12.4	13.2	18.3	19	10.6	7.45		5.96	3.5	19.5	15.9	23.6	22.84	21.2	22.8	25.62	25.9		4.69	5.37			17.4
Eu	0.67	0.98	3.26	4.27	4.72	3.15	2.1		1.84	0.087	4.53	4.85	2.45	6.12	5.72	4.58	7.21	7.35		1.21	1.8			5.67

Таблица 3.3. Окончание

Gd	11	10.8	12.4	15.2	19.8	6.13	5.07		6.12	3.03	13.6	13.5	13	16.44	15.19	15.2	17.16	17.4		3.97	4.72			14.7
Tb	1.38	1.37	1.56	1.81	2.77		0.49		0.89	0.37	1.48	1.73	1.23	1.3	1.21	1.6	1.85	1.9		0.47	0.61			1.55
Dy	6.88	6.57	8.07	8.52	15.4	4.74	2.34		4.8	1.66	5.97	8.1	4.5	4.66	4.32	6.41	9.87	10.3		2.1	2.78			9.13
Ho	1.23	1.22	1.58	1.5	3.26		0.36		1.02	0.3	0.93	1.48	0.62	0.68	0.63	0.99	1.52	1.58		0.37	0.49			1.58
Er		2.76		3.3	8.17	1.23	0.75		2.6		1.74	3.33	1.03	1.72	1.59	1.85	2.88	2.98		0.8	1.1			3.21
Tm		0.34		0.39	1.13		0.099		0.36		0.18	0.42	0.097	0.19	0.18	0.19	0.397	0.41		0.095	0.13			0.5
Yb		1.52		1.61	5.63	0.84	0.59		1.73		0.66	1.74	0.33	1.18	1.1	0.68	2.19	2.32		0.42	0.59			3.24
Lu		0.2		0.2	0.88		0.089		0.27		0.073	0.24	0.033	0.17	0.16	0.076	0.31	0.32		0.053	0.078			0.39
Rb	56.5	282		269	80	49.5	33.8	24.6	28	10	176	267	44	136	119	70	58.4	61.3	15		35	13	15.2	122
Cs		4		3.02		0.15	0.47				0.56	2	0.6	0.83	0.78	0.96	1.15	1.19	0		0.5			1.2
Sr	7390	2300	2460	1905	1560	1212	1088	1093	2700	1230	5690	1720	5025	2787	2471	6115	1444	1569	1129	2565	1875	346	264	2488
Ba	920	1195		2155	2470	970	362		340		595	1345	1075	1723	1638	1390	797	835	120	73	86			1444
Sc	0	28.4		25.4	25.6	22	84.3		28.5		25.8	25.2	25.9	86.72	81	25.5	113	112	0	11.5	12.2			95.4
Cr	328	347		585	656	152	53	53	106.5		556	583	472	423		571			296	170	221		4.5	0
Co	445	51.1		45.9	46.9	35	14	30.24	31.6		51.7	44.4	47.4	46.6		52.2			43	38.5	42.5	35.67	23	0
Ni	400	190		80		61	49	56.71	47.05	130	40		130	159		160			189	290	140	13.08	15.2	0
V	253	0		0	0	193	124	205	193		0			240					210	0	0	172	84	0
Se	0	1.75		3.43	0.42		0		3.81		3.68	4.5	6.64			1.84				0.8	5.08			0
Th	0	13.1		29.9	34.4	8	9.54		13.3		25.6	31.4	22.6	29.52	27.87	25.6	15.35	15.36		1.95	2.82			8.46
U	0	7.01		4.75	4	2.57	1.02		3.37		6.48	1.7	11.9	6.89	6.359	9.56	3.7	3.82		5.61	0.97			4.84
Zr	230	530	640			257.5	188	156	360	212	140		45	359.5	247	55	551	563	250	45	15	200	159	550
Hf	0	8.72	0	6.05	6.52	6.9	4.9	0	5.21		3.22	6.61	3.75	7.24	6.468	4.35	13.39	13.90 932	0	1.43	2.95			15.6
Pb	0	50	130	0	0	15.4	0		110	15.1													12.2	0
Nb	66	200	200	0	0	142	56	33	120	38				232	220		195	199	27			76	67	201
Zn						94.4																		
Cu						187																		
Sn						6.1																		

Таблица 3.4 Составы оливинов (Ol – оливины, Krsh –кирштейнит; равн. – означает что доказана равновесность данного оливина с расплавом модельного состава данного образца) в мелилититах и рассчитанные миналы (Fo –форстеритовый La – ларнитовый, Fa -. Фаялитовый).

№ Обр	Минерал		SiO2	Al2O3	TiO2	MnO	FeO	MgO	CaO	Na2O	K2O	NiO	Сумма	Fo	Fa	La
0014	Ol	1	40.49	0.02	0.03		13.67	45.4	0.5		0		100.11	84.97	14.35	0.67
0014	Ol равн.	1	42.79	0.074	0.056	0.122	8.01	48.1	0.42	0.011	0.008	0.314	99.91	90.53	8.46	0.57
11073	Ol равн.	8	41.65	0.037	0.033	0.139	11.89	45.33	0.497	0.001	0	0.323	99.90	86.16	12.68	0.68
11073	Ol	1	46.89	1.709	0.108	0.117	7.85	42.44	0.258	0.022	0.13	0.337	99.86	87.05	9.03	0.38
11073	Ol	1	41.67	0.06	0.051	0.304	11.63	45.17	0.694	0.024	0.016	0.363	99.98	85.94	12.41	0.95
87_48	Ol	1	42.31	0.065	0.044	0.096	8.94	47.65	0.427	0	0	0.385	99.92	89.51	9.42	0.58
87_48	Ol	1	47.58	1.98	0.103	0.05	7.126	42.5	0.145	0	0.002	0.415	99.90	87.58	8.24	0.21
87_48	Ol	1	46.08	0.07	0.035	0.058	5.94	47.28	0.083	0	0	0.299	99.85	92.95	6.55	0.12
87_48	Ol	1	42.3	0.045	0.045	0.163	13.31	43.74	0.29	0.018	0.004	0.087	100.00	84.84	14.48	0.40
87_48	Ol	1	41.62	0.049	0.033	0.247	16.08	41.23	0.643	0.019	0.008	0.074	100.00	81.01	17.72	0.91
87_48	Krsh	1	37.32	0.51	0	0.047	27.65	0.31	34.12	0.022	0.008	0	99.99	0.77	38.42	60.74
87_48	Ol	1	46.35	2.165	0.078	0.073	7.84	42.68	0.153	0.024	0	0.442	99.81	86.53	8.92	0.22
87_48	Ol равн	8	48.79	0.68	0.101	0.065	3.489	46.09	0.081	0.065	0.01	0.494	99.87	95.21	4.04	0.12
87_49	Ol равн	8	47.73	0.454	0.04	0.081	6.54	44.33	0.201	0.016	0.024	0.358	99.77	91.62	7.58	0.30
87_49	Ol равн	8	42.13	0.063	0.044	0.17	8.45	48.27	0.395	0.017	0.005	0.35	99.89	90.09	8.85	0.53
87_49	Ol	1	41.18	0.047	0.019	0.147	12.81	45.32	0.297	0.019	0	0.151	99.99	85.70	13.59	0.40
87_49	Ol	1	42.1	0.078	0.015	0.246	13.09	43.98	0.319	0.027	0	0.13	99.99	84.97	14.19	0.44
87_49	Ol	1	41.4	0.045	0.012	0.278	14.74	42.89	0.57	0.028	0.006	0.008	99.98	82.91	15.98	0.79
87_49	Ol	1	49.38	0.82	0.09	0.071	10.18	38.5	0.433	0.028	0.06	0.334	99.90	84.62	12.55	0.68
87_49	Ol равн	8	41.93	0.036	0.034	0.125	7.841	49.17	0.378	0.028	0	0.324	99.87	90.91	8.13	0.50
87_49	Ol	1	41.9	0.032	0.012	0.254	12.65	44.65	0.27	0.032	0	0.185	99.99	85.56	13.60	0.37
87_49	Ol	1	46.19	1.57	0.08	0.085	14.63	36.2	0.463	0.036	0.103	0.582	99.94	77.98	17.68	0.72
87_49	Ol	1	41.44	0.049	0	0.201	13.9	43.79	0.286	0.142	0.002	0.178	99.99	84.21	14.99	0.40
87_50	Ol	1	41.21	0.051	0.003	0.261	14.55	42.17	0.884	0.03	0.004	0.047	99.21	82.46	15.96	1.24

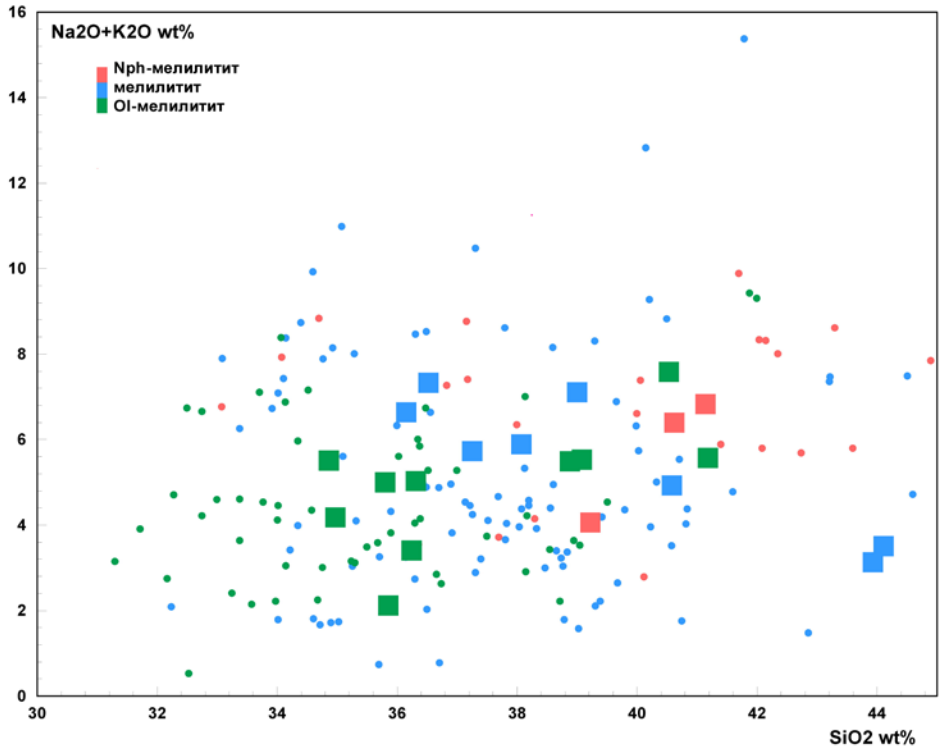


Рисунок 3.1. Составы вулканических пород [GEOROCK-database] – мелилититов (цветные точки) и наши составы (большие квадраты). Цветом обозначены: зеленые – оливиновые мелилититы, голубые – мелилититы, красные – мелилитовые нефелиниты.

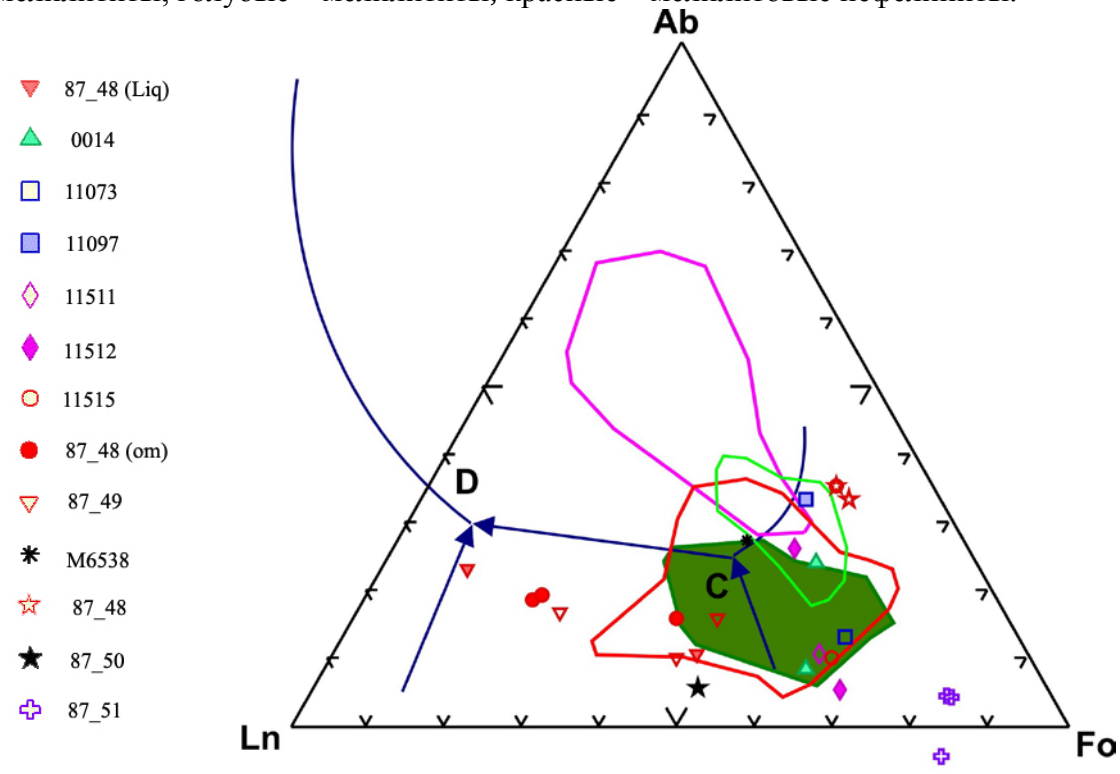


Рисунок 3.2. Состав исследованных мелилититов на диаграмме La-Ab-Fo [Peterson, 1989] Цветные линии ограничивают поля – красное – мелилититы; светло-зеленое – оливиновые нефелиниты (меланефелиниты); темно-зеленое поле – оливиновые мелилититы. Наши составы см легенду. Темно-синим цветом, указаны псевдо котектические линии и перетектическая линия реакции:D-C (3.1).

В точке C (Рис.3.2.) расплав, насыщенный мелилитом и оливином начинает реагировать с образованием пироксена и в процессе исчерпания оливина движется в направлении к точки D Рис.3.2. В районе точки C проходит температурный барьер (Ab-Di перитектика), разделяющий мелилит-пироксеновые расплавы от нефелин-пироксеновых. Положение этой точки пока не очень определено (примерные температуры в модельных системах 1140°C). Принципиально важно, что в зависимости от условий и первичного состава расплава дифференциация может пойти по разным направлениям в сторону более высококальциевых и калиевых расплавов с волластонитом и мелилитом (точка D), или в сторону менее щелочных фонолитовых дериватов с полевошпатовым окончанием.

Интересно отметить, что исследованные африканские образцы располагаются справа от точки и следовательно фракционируют к фонолитовой эвтектики, тогда как образцы Маймеча-Котуйской провинции дают более щелочной и недосыщенный тренд.

Тренды фракционирования мелилитовых расплавов хорошо проявляются и на других разрезах. На Рис.3.3 представлена плоскость тетраэдра Ak-Di-Ne-Q. Состав рассчитан по [Thompson, 1987].

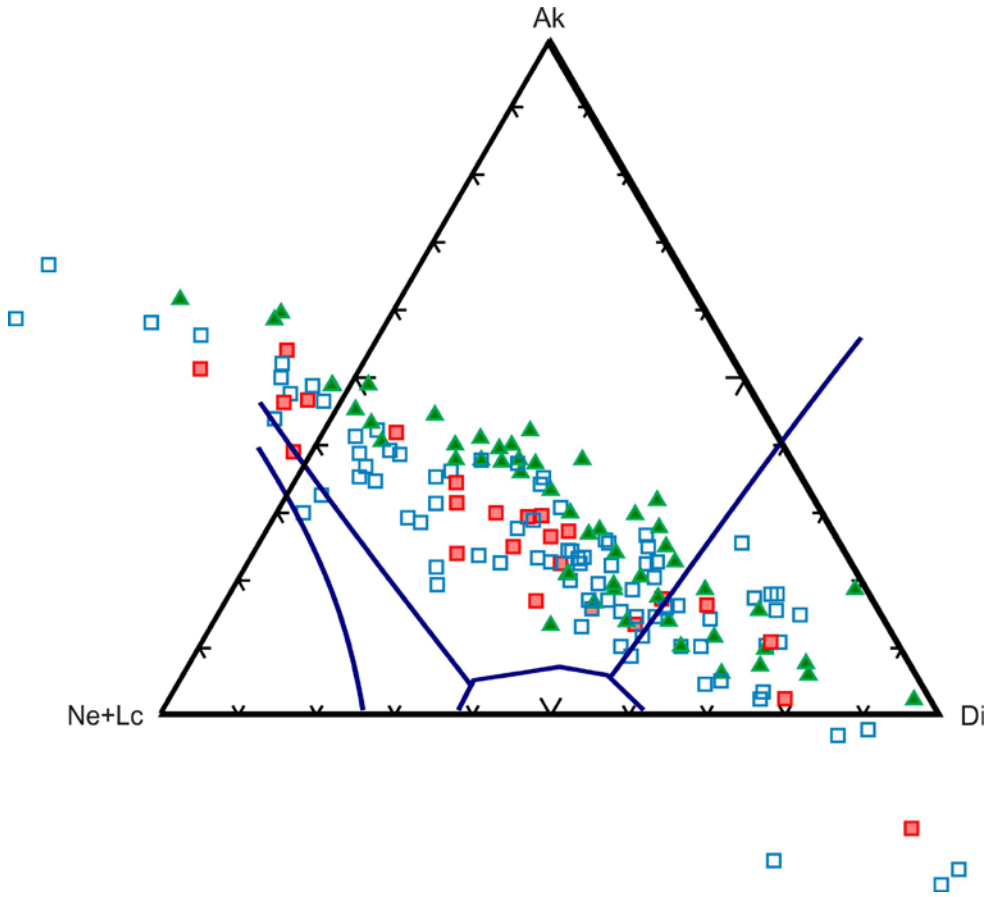


Рисунок 3.3. Составы вулканических пород [GEOROCK-database] рассчитаны на нормы по [Thompson, 1987]. Цветом обозначены: оливиновые мелилититы - зеленые треугольники; мелилититы - голубые незалитые квадраты; мелилитовые нефелиниты – красные квадраты. Синие линии - границы полей кристаллизации.

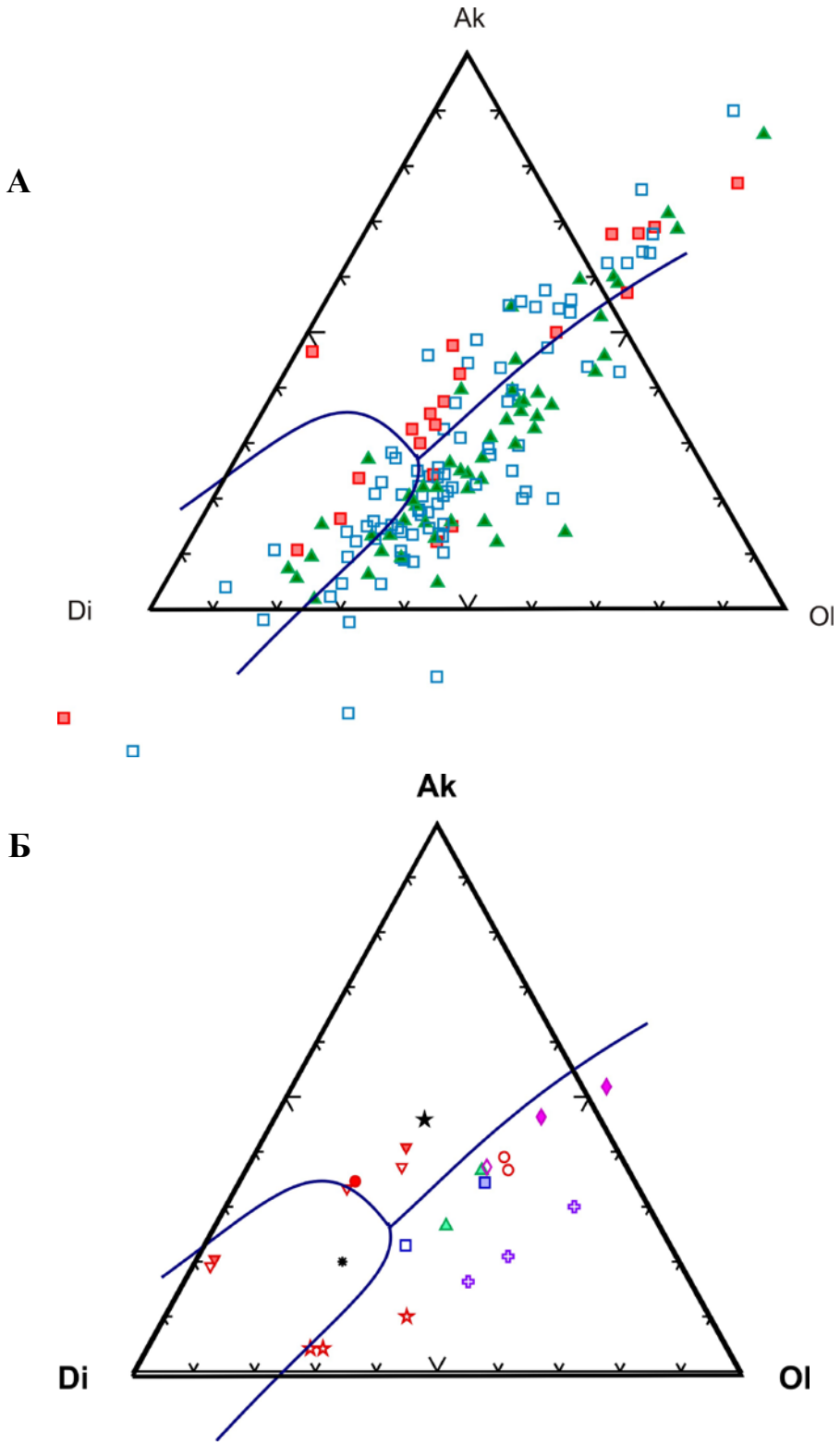


Рисунок 3.4. Составы вулканических пород [GEOROCK-database], рассчитанные на нормы по [Gee & Sack, 1988; BVSP, 1981] верхний рисунок **А;** исследованные составы - **Б**. Условные обозначения как на Рис.3.2-3.3.

На рисунке достаточно четко различаются тренды оливиновых разностей мелилититов (ближе к аккерманитовому углу) мелилититов (голубые незалитые квадраты) и мелилитовых нефелинитов – красные квадраты. Видно, что большинство составов располагается в поле аккерманита, то есть они являются слабо дифференцированными

первичными расплавами. Тренд фракционирования направлен к уменьшению мелилитового минала и возрастанию нормативного нефелина и лейцита. Часть составов при этом сдвигаются к диопсидовому углу (выходят за треугольник), а часть к нефелиновому.

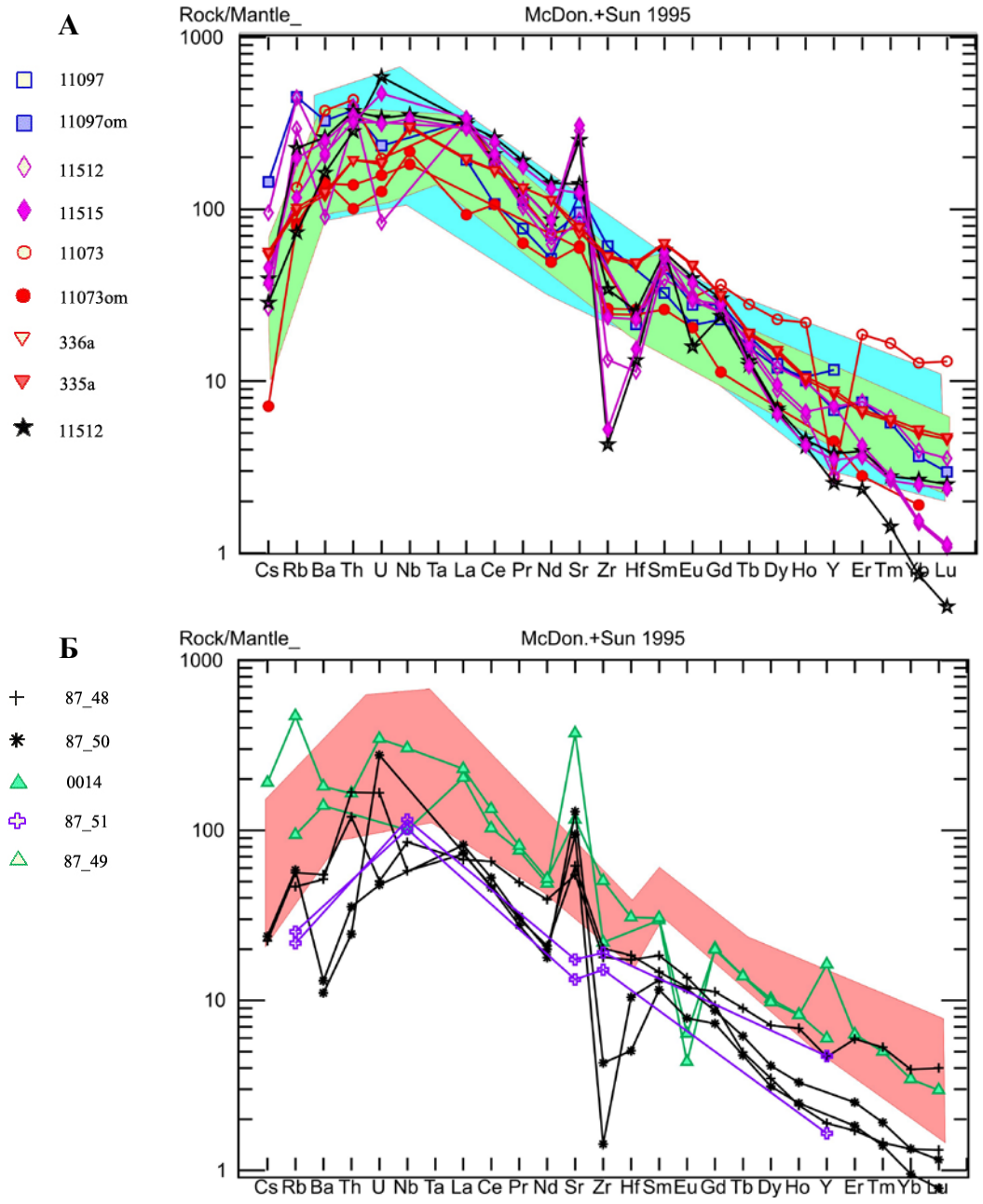
На рисунке 3.4 представлена Ak-Di-Ol плоскость. Наглядно видно, что большинство точек вулканитов с повышенным содержанием магния располагается ниже линии Ak-Ol котектики. Тогда как более щелочные мелилититовые и нефелиновые составы, напротив, выше ее. Наши составы, включая составы стекол в микровключениях оливина и мелилита, показывают, что даже в пределах одного образца возможно появления разных трендов. Для прояснения причин этого, пока данных недостаточно. Возможно, это связано с режимом летучих компонентов, или со сменой давления при поднятии к коровым магматическим камерам первичных магм.

Но определенный вывод можно сделать. Эволюция мелилитсодержащих расплавов осуществлялась в относительно низкотемпературных условиях близко к котектике оливин -мелилит, при этом сильное изменение составов расплавов не сопровождалось значительным изменением температур. Судя по исследованным фазовым системам, разница температур между псевдо-эвтектическими точками составляла около 50-100 градусов. Следует подчеркнуть также что, несмотря на существенное изменение содержания нормативного нефелина (Рис.3.3), перетектический характер реакции (3.1) приводит к буферированию активности кремнезема в расплаве [Gee & Sack, 1988]. Это, в свою очередь, должно значительно уменьшить влияния изменения состава расплава на величину Кр редких элементов.

3.3. Геохимия редких элементов в мелилититах

Фракционирования редких элементов в мелилитовых сериях к настоящему времени рассмотрены в ограниченном круге работ. В классической работе по мелилититам Гавай [Clague & Frey, 1982] авторы указали на обогащенность мелилититов Ba, Th, LTR. Детальные данные по геохимии редких элементов в Африканских мелилититах [Герасимовский & Поляков, 1974] также указывают на обогащенность редкими элементами таких расплавов. Однако и эти и другие ранние работы не рассматривали фракционирование редких элементов в пределах единой серии. Это было сделано позднее для Маймеча-Котуйской провинции [Rass, 2008], Турьего мыса [Ivanikov et al., 1998; Dunworth & Bell, 2001; Beard et al., 1998; Арзамасцев и др., 2009], Итальянской провинции [Stoppa & Sharygin, 2009], и в ряде других районов [Alibert et al., 1983; Janney et al., 2002; Foley et al., 2002].

Данные исследования указывают на обогащенность мелилитовых расплавов и наличие большого разброса в составах однотипных пород из разных мест. Сильно меняются и реперные отношения редких элементов, значительные колебания наблюдаются в мелилититах океанических островов. Особенно велики колебания концентраций редких элементов в мелилитовых нефеленитах. На рисунке 3.5 приведены нормализованные к мантийным значения наши данные по африканским образцам (Рис.3.5 А), образцам Маймеча-Котуйской провинции (Рис.3.5 Б), образцам с Турьего мыса (Рис.3.5 С).



С

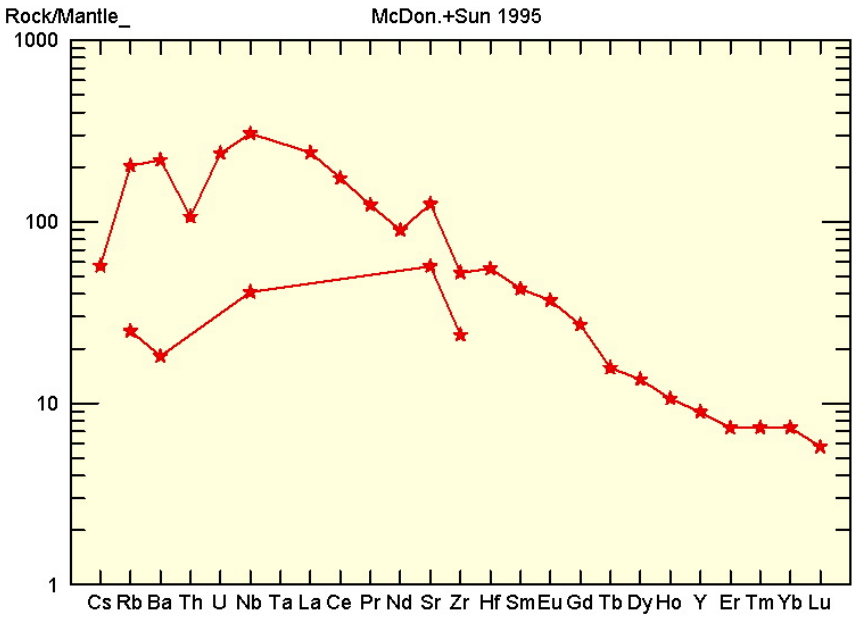


Рисунок 3.5. Составы нормализованные к примитивной мантии по [McDonough & Sun, 1995] мелилитсодержащих вулканических пород [GEOROCK-database] (закрашенные поля соответственно: голубое – мелилититы, зеленое – оливиновые мелилититы, розовое - мелилитовые нефелиниты) и наши данные по Африканским образцам (А), Маймеча-Котуйской провинции (Б) и Турьему мысу обр. М6538 (С) (номера образцов в легенде слева).

На этом же рисунке приведены интервалы содержаний редких элементов по литературным данным. Хотя наши данные в целом попадают в интервал содержаний, но существуют геохимические аномалии, отличающие исследованные образцы. Для изученных образцов Маймеча-Котуйской провинции характерна отрицательная европиевая аномалия, они сильно обеднены барием и цирконием, часть образцов обеднена ниобием. В обеих группах образцов наблюдается пик по содержанию стронция, который незначителен для образца из Турьего мыса. Для Th/U отношения очень велики колебания в образцах из Сибири, и слабо меняются эти величины в мелилититах Африки. На рисунке 3.6 показано более детально колебания содержаний редкоземельных элементов (нормализовано к хондритам).

Такие большие колебания содержаний редких элементов и недостаток информации по геохимии мелилититов не позволяют пока однозначно выявить тренды фракционирования редких элементов в высокощелочных, богатых кальцием расплавах. При рассмотрении более широкого материала по геохимии вулканических серий оливиновых мелилититов выводы ряда исследователей [Wilson et al., 1995; Peterson, 1989] о возрастание содержаний Zr, Rb, Nb, Sr, Ba выглядят не очень убедительно.

Однозначный ответ о закономерностях изменения содержаний при фракционировании в таких расплавах нуждается в дальнейших исследованиях и, прежде всего, в надежной

оценке величин Кр для минералов, участвующих во фракционировании – оливина, пироксена, мелилита, нефелина, перовскита.

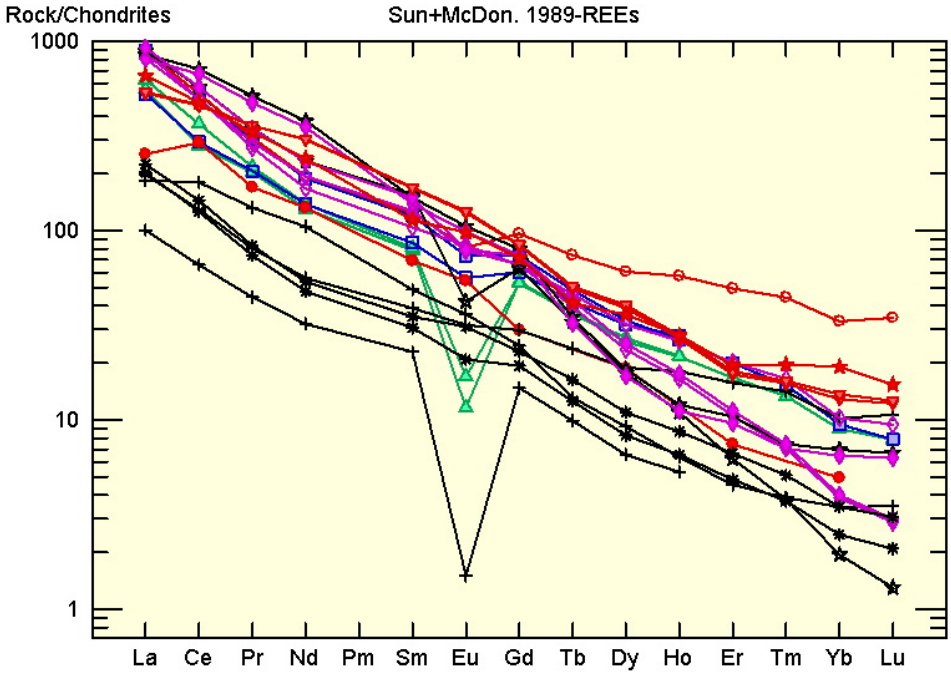


Рисунок 3.6. Составы нормализованные к хондритам по [Sun & McDonough, 1989] исследованных пород (легенда на рис. 3.5.).

3.4. Коэффициенты распределения в природных мелилититах

Небольшие размеры минералов-вкрапленников не позволили в большинстве случаев воспользоваться методом отбора монофракций для оценки величин Кр. Поэтому удалось определить Кр только одной пары пироксен, оливин - основная масса для обр. 11073 (Табл. 3.4-3.6) и мелилит - основная масса для обр. 87_50 (Табл. 3.3-3.4).

Полученные величины Кр близки к значениям, рассчитанным для пикритовых расплавов. Отличием является более низкие величины Кр легких редкоземельных элементов и более высокие Кр тяжелой подгруппы, ниже Кр Sr, Ba, Pb, Zr, Hf, Th, U – то есть элементов, на распределение которых особенно сильно влияет состав расплава. В то же время, для Ni Co Sc, Zn, Cu оцененные Кр в мелилитите значительно ниже, измеренных в работе [Арзамасцев и др., 2009], в турьяите Турьего Мыса и мелилитите Кайзерштуля. Это, по-видимому, объясняется более высокими температурами равновесия оливин-расплав (1300С), оцененными по Kd Fe-Mg.

Оценка равновесности оливиновых кристаллов из исследуемых пород подтверждает равновесность оливинов с относительным содержанием Fo-компонента > 85-86. Ряд анализов состава включений в оливиновых и мелилитовых вкрапленниках позволяет выявить равновесную высокотемпературную ассоциацию. Температуры равновесия около 1400 °С, содержание магния в расплаве на уровне 7-9%. Интересно, что величины Kd Fe-

Mg очень низкие (<0.2), что соответствует установленной зависимости [Gee & Sack, 1988] Kd от состава расплава (Рис.3.8).

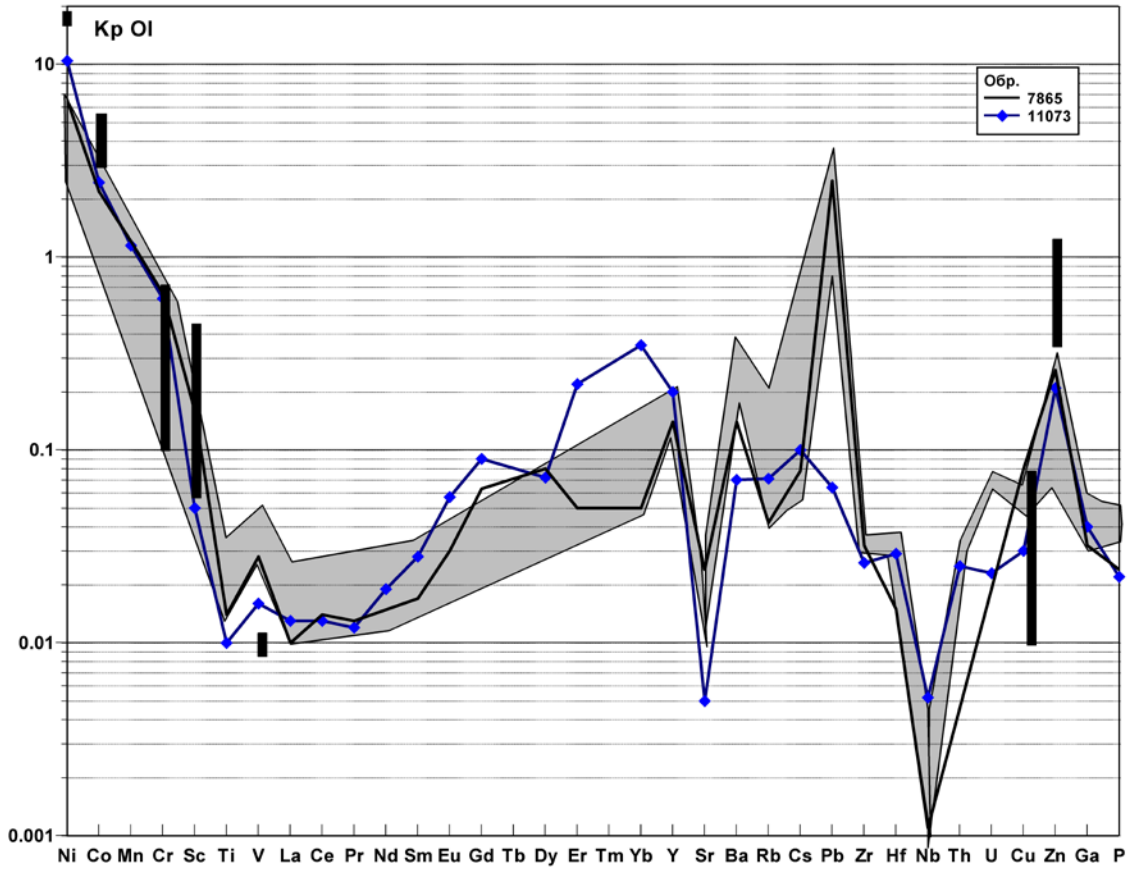


Рисунок 3.7. Kp оливина мелилитового нефелинита обр. 11073 (синие точки).Для сопоставления указаны интервалы колебаний Kp в меймечитах (серое поле) и в пикрите (обр.7865), также приведены интервалы Kp оливина для мелилититов Кольского полуострова [Арзамасцев и др., 2009] – черные вертикальные линии.

Широкий интервал (1400-1050 С) температур кристаллизации оливина указывает на длительную историю эволюции мелилитовых расплавов, но основное фракционирование проходило при относительно невысоких температурах 1200-1050 в узком температурном интервале. Наряду с обычными оливинами в обр. 87_48 был обнаружен высоко кальциевый- и высоко железистый – кирштейнит (см. табл. 3.4). Расчет температур равновесия и оценка выполнены по методике изложенной во второй главе данной работы и представлены в табл.3.5.

На Рис.3.9 представлены составы оливинов в координатах основных миналов, видно, что они перекрываются для разных пород и имеют большой разброс. Это достаточно характерно для оливинов из мелилититов [Moore, 1988] и определяется сложной историей эволюции этих расплавов. Рассмотреть вариации Kp оливина на имеющемся материале не представляется возможным из-за недостаточной представительности коллекции и

ограниченного числа анализов. Однако, мы попытались на примере Ni и Mn хотя бы качественно оценить порядок вариаций Кр оливина в мелилитовых расплавах.

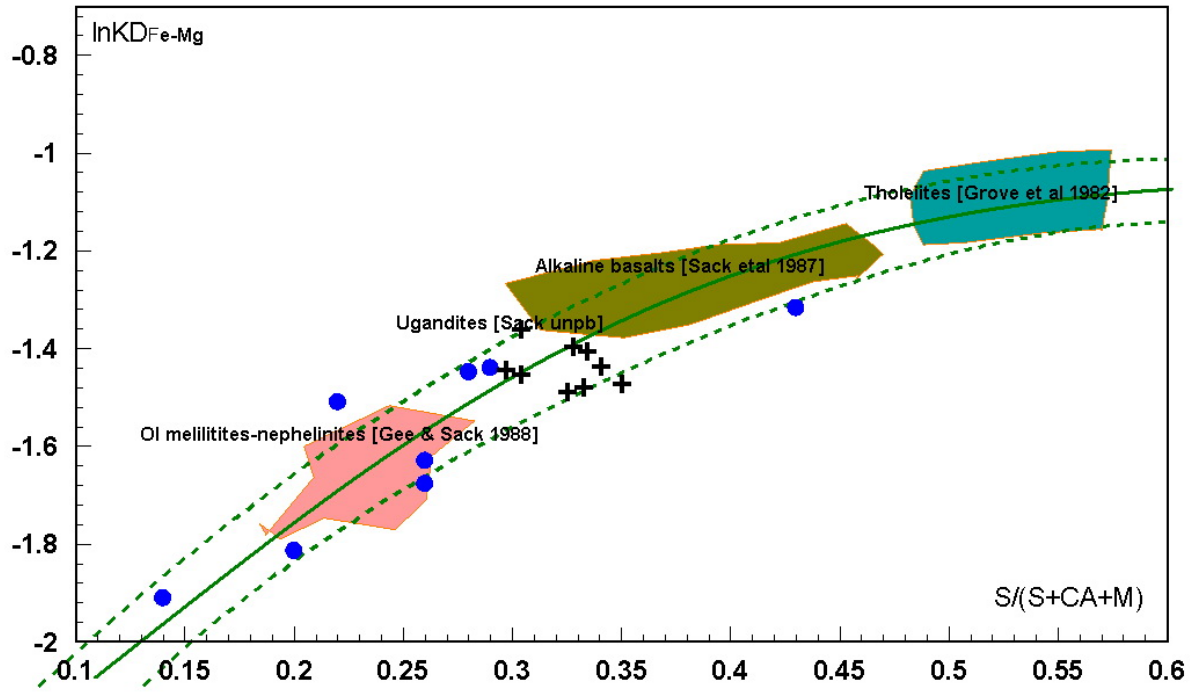


Рисунок 3.8. Kd оливина на диаграмме [Gee & Sack, 1988]. Наши данные синие точки. Зеленая сплошная линия показывает усредненное положение равновесий оливин-расплав, полученных в экспериментах со щелочными расплавами.

Таблица 3.5 расчет температур равновесия оливин-расплав по методике, рассмотренной во второй главе.

Примеч.	Sample	TC	fH2O	Ol_fish	kd	Kd_calc	err	lnfO2	Ol-		расплав		Магнезиальность	
									FeO	MgO	FeO	MgO	Liq	Ol-
om	0014	1100	0	high	0.16	0.16	3.40	-11.76	8.01	48.10	12.70	12.15	0.63	0.91
om	11073	1300	2	high	0.22	0.22	0.28	-9.60	7.85	42.44	13.58	16.11	0.68	0.91
om	87_48	1450	0	low	0.40	0.24	-158.8	-7.98	3.49	46.09	2.56	8.13	0.85	0.93
Liq	87_48	1200	0	high	0.27	0.27	-1.55	-10.68	3.49	46.09	4.86	17.23	0.86	0.96
om	87_48	1450	0	high	0.24	0.23	-3.91	-7.98	3.49	46.09	2.46	7.66	0.85	0.96
Liq 3-4a	87_48	1100	0	high	0.19	0.20	1.93	-11.76	3.49	46.09	6.31	16.03	0.82	0.96
Liq 5-6a	87_48	1040	0	high	0.19	0.19	0.49	-12.41	3.49	46.09	6.51	15.93	0.81	0.96
om	87_49	1420	2	low	0.15	0.16	13.35	-8.31	7.84	49.17	9.42	9.40	0.64	0.92
om	87_49	1430	3	low	0.18	0.17	-6.82	-8.20	8.45	48.27	9.42	9.40	0.64	0.91
om	87_49	1380	0	high	0.15	0.15	-1.05	-8.74	6.54	44.33	9.42	9.40	0.64	0.92

Мы использовали пары, удовлетворяющие критерию равновесности по величине Kd и микрозондовые данные по содержанию этих элементов в оливине и расплаве. Как видно из рисунков, при значительном фракционировании, когда концентрации в расплаве никеля менее 200 ppm, наблюдаются очень большие вариации Кр Ni, Mn.

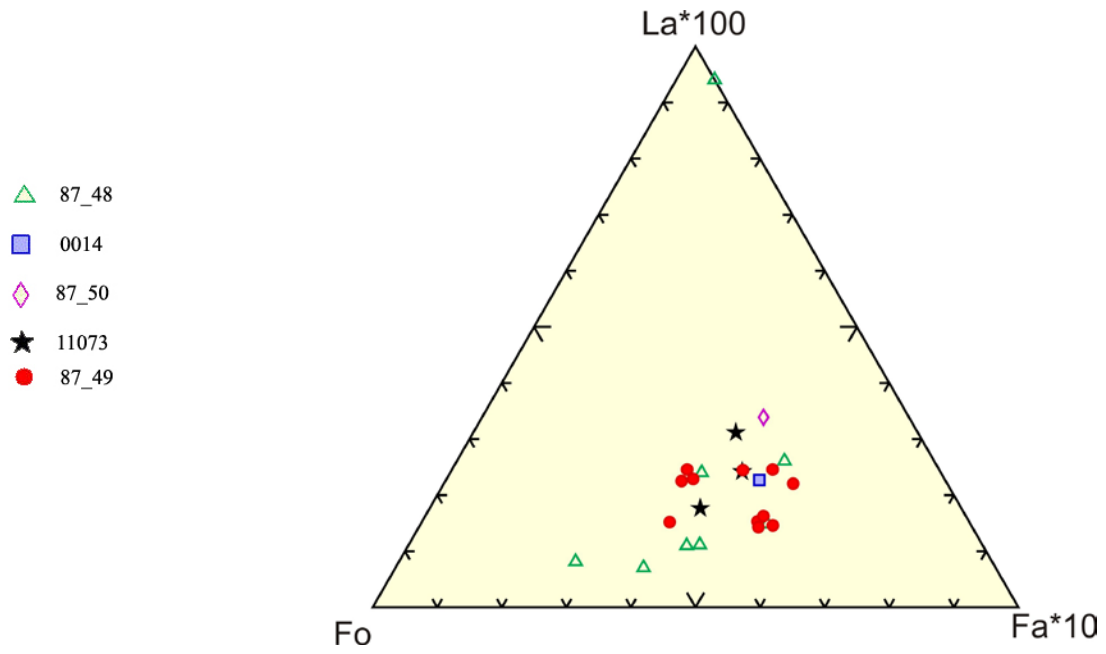


Рисунок 3.9. Составы оливина на диаграмме Fo-La-Fa. Кирштейнитовый состав располагается на стороне La-Fa.

Для марганца это тем более существенно, что значения Кр становится больше 1, что определяет дальнейшее поведение этого элемента. Вероятно, на ранних этапах колебания менее значительны (для Ni интервал 6-15).

Большой интерес представляют собой полученные нами данные по Кр мелилита (Табл. 3.6.). Информации по величинам Кр этого минерала в природных расплавах крайне мало. Это связано с особенностями его кристаллизации – в вулканитах он не образует крупных ксенокристаллов - вкрапленников, обычно это крупные лейсты, и отделить расплав (основную массу) от фенокристаллов очень сложно. Полученные нами данные и имеющиеся литературные величины Кр мелилита в природных расплавах представлены на Рис.3.11. Наши данные соответствуют самым большим величинам Кр. Они сопоставимы Кр редкоземельных элементов из угандита [Onuma et al., 1981], и к ним приближается величина Кр из мелилититовых лаппилий [Stoppa et al., 2009]. Интересно также отрицательная аномалия Кр –Eu и положительная Rb. Высокий уровень величин Кр изученного образца проявляется в значительно превышающем единицу Кр – Sr и высоким Кр Pb.

По этим характеристикам наш образец близок турьяиту, изученному в работе [Arzamastsev et al., 2009]. Интересно отметить достаточно высокие (хотя и <1) величины Кр – Co, Ni, Zr, велика разница между Кр Th и U. Косвенное подтверждение возможности существования высоких значений Кр мелилита для редких элементов группы железа и некоторых литофильных элементов являются данные Питибона [Petibon, 1999]. В этой

работе были получены высокие Кр (Th 0.52, Hf 0.11, Y 0.37) для равновесия мелилит - карбонатитовый расплав.

Таблица 3.6. Содержание редких элементов (в ppm) в минералах и рассчитанные Кр по данным ИМС.

N обр.	87_48		11073				
Минерал	Mell		Cpx		Ol		
	Конц.	Кр	Кр	Конц.	Кр	Кр	Конц.
Y	20	0.5				0.2	3.84
La	82.2	1.75	0.009	1.92		0.013	0.78
Ce	130	1.65	0.015	4.99		0.013	2.32
Pr	14.5	1.89	0.026	0.74		0.012	0.19
Nd	50	1.91	0.044	3.85		0.019	1.17
Sm	11.7	1.96	0.07	1.29		0.028	0.3
Eu	1.5	0.82	0.033	0.14		0.057	0.18
Gd	8.7	1.42	0.101	1.54		0.09	0.55
Tb	0.96	1.08	0.116	0.21			
Dy	4.2	0.875	0.133	1.13		0.072	0.34
Ho	0.69	0.68	0.147	0.22		0	
Er			0.173	0.57		0.22	0.27
Tm			0.189	0.074			
Yb			0.236	0.38		0.35	0.29
Lu			0.275	0.055			
Rb	20	0.71				0.071	3.51
Cs			1.73	0.26		0.1	0.02
Sr	8800	3.26	0.87	1060		0.005	5.9
Ba			0.247	240		0.07	65.1
Sc			0.077	1.7		0.05	1.15
Cr			0.037	5.61		0.61	91.5
Co			0.743	26	2.44	2.44	85.4
Ni			0.984	60	10.43	10.43	636
V						0.016	3.09
Th			0.053	0.42		0.025	0.2
U			0.136	0.35		0.023	0.06
Zr	212	0.59				0.026	6.7
Hf			0.04	0.28		0.029	0.2
Pb	120	1.09				0.064	0.99
Nb	120	1				0.005	0.74
Zn						0.21	19.8
Cu						0.03	5.61

В настоящее время сложно оценить степень равновесности мелилита с расплавом и температур его кристаллизации. Имеющиеся попытки использовать для этой цели макрососта вы мелилита и расплава пока были не слишком удачными [Velde & Yoder, 1976; Кригман и др., 1995; Veksler et al., 1998; Beckett & Stolper, 2000]. Многокомпонентность структуры мелилита, сильная зависимость состава мелилита от состава расплава и слабая зависимость от температуры, наличие перитектических реакций

в мелилитовых расплавах усложняют вывод уравнения, описывающего равновесие мелилит-расплав.

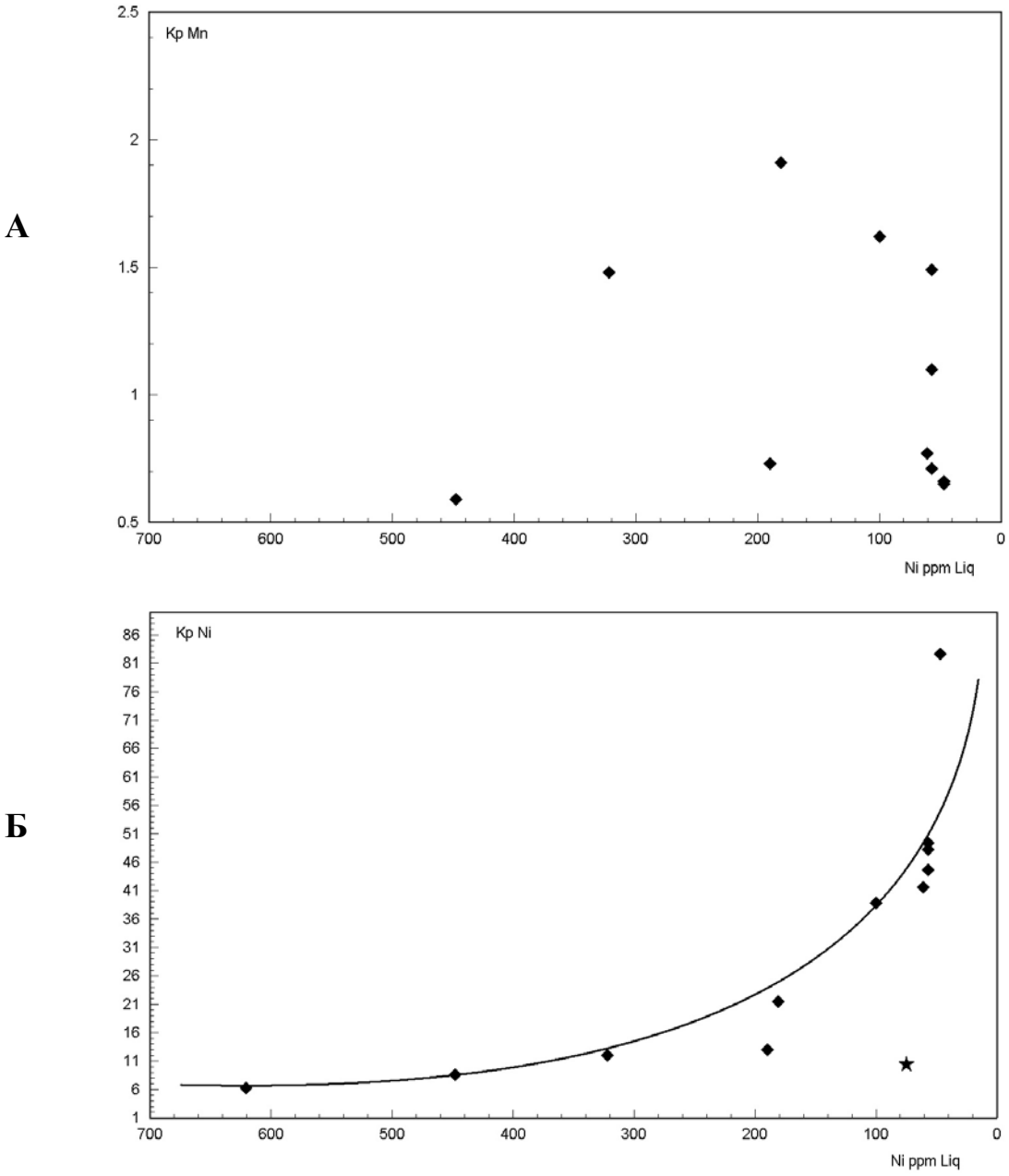


Рисунок 3.10. Вариации Kp оливина Mn (А) и Ni (Б) в исследованных вулканитах. Звездочкой отмечена пара оливин-расплав, в которой оценены Kp редких элементов из обр.11073.

Вместе с тем, форма кристаллов мелилита (крупные лейсты), сходство состава мелилита в однотипных породах, все это говорит о том, что мелилит относится к равновесной фазовой ассоциации. Приведенные в табл. 3.7 анализы мелилита попадают в область наиболее распространенных составов мелилитов из вулканических пород. Вслед за указанными авторами мы считаем, что мелилит был в равновесии с расплавом основной массы.

Таблица 3.7 Составы (вес. %) пироксенов и мелилитов из обр. мелилитита 87_48. (Мелилиты пересчитаны на 5 катионов и 7 кислорода xAk –аккерманит, xGe – геленит, xNaGe – натровый мелилит, xFeAk –железистый аккерманит)

Минерал	Клинопироксен (Cpx)				Мелилит (Mell)				
N обр.	11073	87_48							
SiO2	51.5.	39.04	38.49	37.87	38.96	44.97	45.06	44.23	44.59
TiO2	1.5	0.06	0.09	0.04	0.10	0.00	0.03	0.01	0.00
Al2O3	3.5	14.85	11.71	16.98	16.59	8.34	8.35	8.59	8.08
FeO	4.51	5.70	13.71	3.91	4.37	1.66	2.60	2.69	2.37
MnO	0.1	0.01	0.12	0.07	0.07	0.06	0.04	0.05	0.04
MgO	15.5	3.74	0.21	3.84	3.47	8.27	7.61	7.70	7.98
CaO	23.5	36.48	35.56	37.00	36.38	33.25	32.91	33.31	33.61
Na2O	0.5	0.04	0.04	0.08	0.06	3.39	3.33	3.34	3.27
K2O		0.03	0.03	0.18	0.00	0.04	0.08	0.09	0.07
NiO		0.026	0.028	0.041	0	0.03	0	0	0
Total	100.6	100.57	101.35	100.33	100.41	100.09	100.25	100.24	100.22
xAk						59.9	55.5	54.9	58.5
xGe						8.5	8.9	9.6	8.3
xNaGe						34.3	34.1	33.8	32.9
xFeAk						7.3	11.5	11.8	10.3
Сумма катионов						5.2	5.2	5.2	5.2

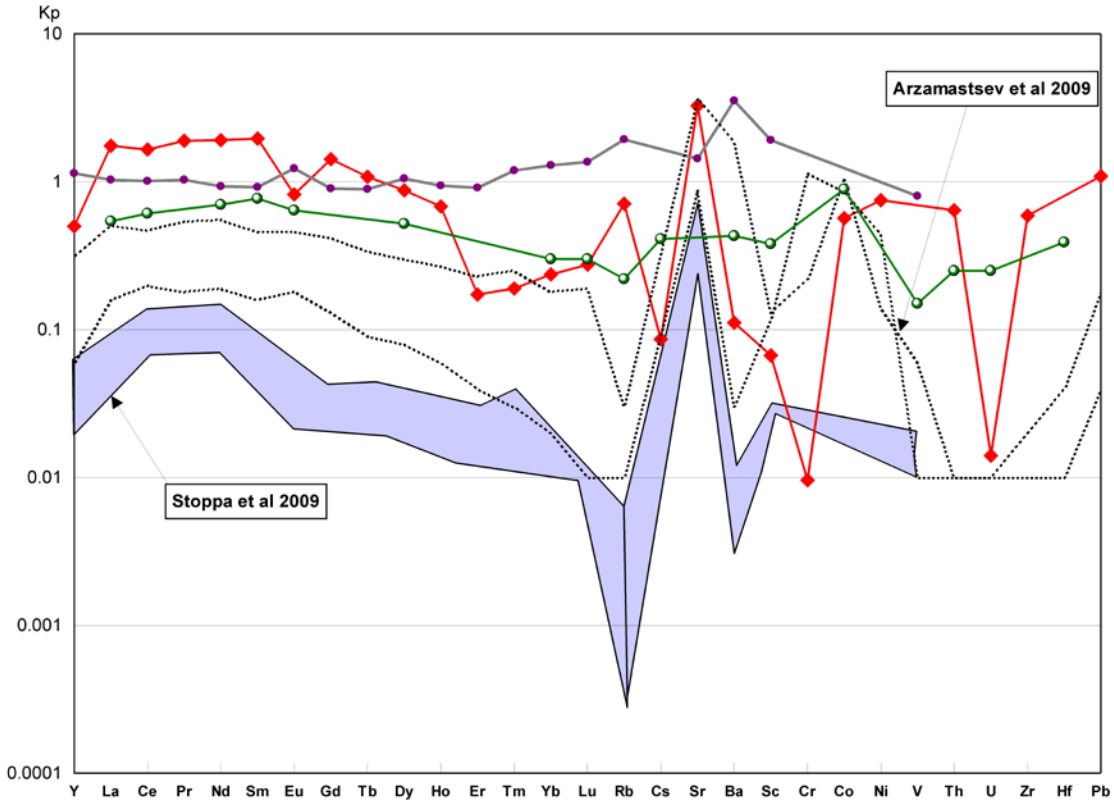


Рисунок 3.11. Kp мелилита, оцененные нами для обр.87_48 (красная линия) и литературные данные: [Stoppa et al., 2009] – серое поле - это интервал значений Kp для мелилитовых нефелинитов, и фиолетовая линия с точками – оценка Kp мелилита для мелилититовых лаппилий с карбонатом; [Arzamastsev et al., 2009] – точечные черные линии (два состава для турьяита из Турьего мыса и мелилитита из Кайзерштуль);

– зеленая линия с круглыми точками- величина Кр в угандите из Заира [Onuma et al., 1981].

Из рисунка 3.12 видно, что в пределах каждой вулканической серии состав мелилита меняется закономерно – возрастает содержание натрового и железистого миналов. Изменение макро состава мелилита приведет к изменению величин Кр и возрастанию вариации Кр в однотипных расплавах. Дальнейшие исследования равновесий мелилит-расплав и распределения редких элементов позволит выявить факторы, влияющие на величину Кр и природные закономерности вариаций этих величин. Однако, в целом, очевидно, что сейчас информации по данному типу равновесий недостаточно даже для качественной оценки величин Кр мелилита, и на сегодня невозможно оценить вариаций Кр редких элементов для мелилита в природных расплавах.

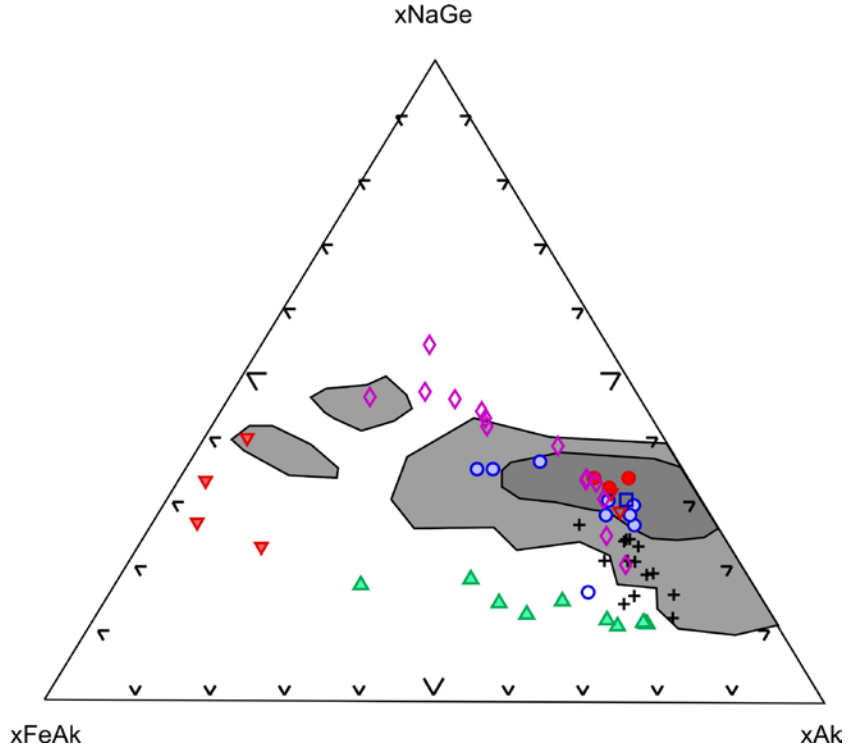
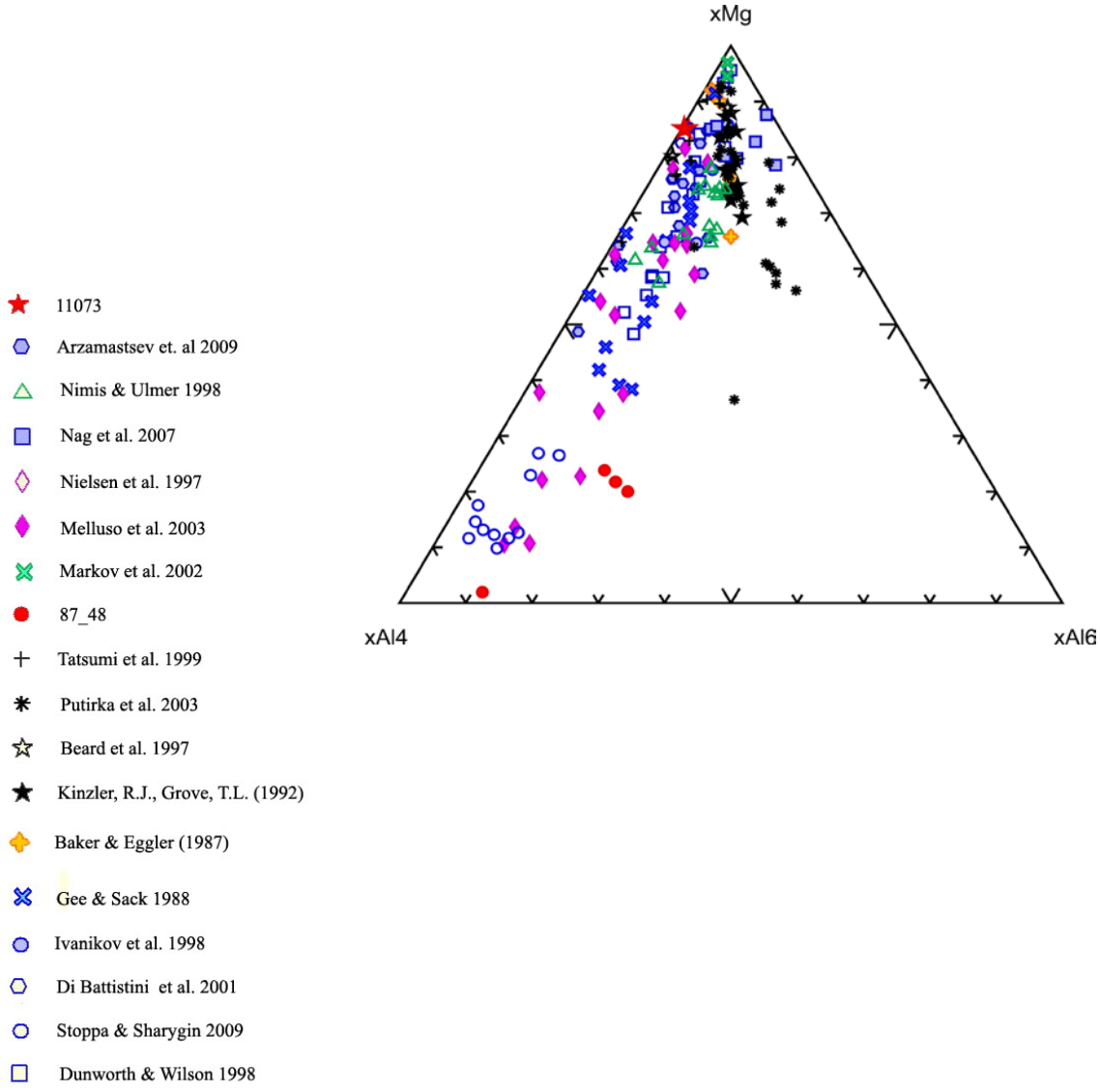


Рисунок 3.12. Вариации состава мелилитов из обр. 87_48 (красные точки) на диаграмме железистый акерманит (xFeAk) – натровый мелилит (xNaGe) – акерманит (xAk). Серые поля различной интенсивности соответствуют составу мелилитов и мелилитсодержащих вулканитов по [Velde & Yoder, 1977]. Диаграмма дополнена литературными данными:
Зеленые треугольники – лейцитовые мелилититы Италии [Melluso et al., 2003]
Синие незалитые квадраты – мелилиты из лампроитов Антарктиды [Foley et al., 2002]
Серый залитый квадрат – турьяиты Турьего мыса [Ivanikov et al., 1998]
Фиолетовые не залитые ромбы – камофугиты Олдоньи-Ленгае [Wiedenmann et al., 2010]
Крестики – ‘мелилиты из эксперимента по плавлению турьяита [Кригман и др., 1995]
Красные залитые треугольники – камафугиты Италии [Stoppa & Sharygin, 2009]
Голубые незалитые точки –лейцитовые мелилититы Италии [Di Battistini et al., 2001]
Голубые залитые точки – эксперимента по плавлению оливинового мелилитита [Gee & Sack, 1988]

Составы пироксенов в мелилититах разнообразны, отличаются повышенным содержанием алюминия (особенно в дифференцированных разностях) и кальция. Несмотря на высокое содержание щелочей в расплавах, доля акмитового минала в пироксенах невелика.



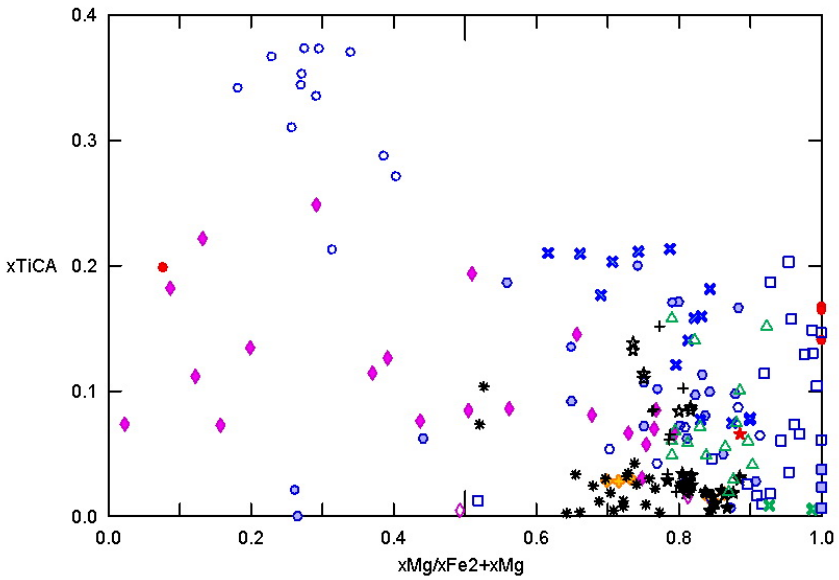


Рисунок 3.13. Составы пироксенов, оцененные нами для обр.87_48 (красные точки) и для обр. 11073 (красная звездочка). Остальное - литературные данные (см. легенда). Содержания компонентов на треугольниках –xCa, xMg и т.д. в формульных количествах ив долях миналов: – xDIHD – диопсид-геденбергитовый минал, xChRM – Чермака, xCaESC – кальциевый Эскол, xTiCa - титан кальциевый минал.

Из-за этого в наших пироксенах очень высока доля кальциево-алюминиевых миналов – Чермака и Эскола. К сожалению, не удалось оценить Кр в этих образцах из-за сложностей с отборкой монофракции. При расчете равновесности пироксенов по величине коэффициента сокристаллизации железа-магния Kd оказалось, что ни один из модельных составов расплава (основная масса или составы стекол из микровключений) не является равновесным с пироксеном.

Равновесные величины Kd составляют 0.25-0.3 [Nimis & Ulmer, 1998; Putirka et al., 2003], а рассчитанные нами для образца 87_48 Kd значительно больше 1 (1.2-5.6), а один из наиболее железистых составов равен 63.

Величина Kd для мелилитового нефелинита в обр. 11073, напротив, соответствует равновесной – 0.27.

Расчет по геотермометру пироксен-расплав [Putirka et al., 2003; Putirka, 2008] позволил оценить температуру и давление кристаллизации пироксена в расплаве мелилитового нефелинита - соответственно 1150°С и 12 кбар (Табл. 3.7). Температура отвечает мелилит - пироксеновой перитектике, хотя давление намного выше ожидаемого для формирования мелилитового нефелинита. Наравновесность пироксенов в образце 87_48, по-видимому, связана с реакцией (3.1) и заключается в недостаточно высокой скорости ее скорости, из-за чего пироксен не успевает растворится, оставаясь в расплаве в виде неравновесных кристаллов. Интересно отметить, что в работе Арзамасцева и др. детальное исследование показало наличие трех генераций пироксена различного состава, что также свидетельствует о сложном пути эволюции данного минерала [Арзамасцев и др., 2009].

Расчет составов пироксенов (Табл.3.8) выполнен для 6 атомов кислорода по алгоритму изложенному в работе [Spilde & Papike, 1996; Nimis & Ulmer, 1998]. Этот алгоритм несколько отличается (по хромистому миналу) от рекомендованного в классификации пироксенов [Morimoto et al., 1988], но из-за незначительного содержания калия и хрома в наших составах эта разница не существенна. При использовании геобарометров Нимеца и Ульмера и Путирки расчет миналов также отличается [Nimis & Ulmer, 1998; Nimis, 1999; Putirka et al., 2003; Putirka, 2008].

В табл.3.8 приведены результаты более простой системы расчета миналов Путирки, где кальциево-железо-магниевые миналы объединены в два минала диопсид-геденбергит и энстатит-ферросилит.

Расчет по геотермометрам тестировался на основе данных экспериментальных работ [Baker & Eggler, 1987; Kinzler & Grove, 1992; Nimis & Ulmer, 1998; Bartels et al., 1991; Putirka et al., 2003]. Результаты тестирования представлены на Рис. 3.14-3.15. Из рисунков видно, что правильность оценки параметров равновесия сильно зависит от близости Kd к равновесному значению для величин Kd, выходящих за пределы 0.28-0.35, оценочные величины T и P могут достаточно сильно отличатся от реальных.

Таблица 3.8. Расчет формульных единиц и миналов пироксенов из мелилититов и их параметров кристаллизации.

N обр.	Формула минала	11073	87_48	87_48	87_48	87_48
xSi		1.8300	1.4485	1.3945	1.4376	1.4386
xAl^{IV}		0.1316	0.4544	0.5245	0.4954	0.4816
xAl^{VI}		0.0147	0.0620	0.2042	0.2188	0.1571
xAl		0.1463	0.5164	0.7287	0.7142	0.6387
xFe		0.1446	0.5489	0.1734	0.1955	0.2533
xFe^{2+}		0.1044	0.1366	0.0000	0.0000	0.0000
xFe^{3+}		0.0403	0.4123	0.1734	0.1955	0.2533
xTi		0.0393	0.0024	0.0011	0.0027	0.0016
xCr		0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0004
xMg		0.8057	0.0114	0.2026	0.1847	0.1976
xCa		0.8779	1.3675	1.4029	1.3917	1.3851
xNa		0.0338	0.0028	0.0058	0.0043	0.0030
xK		0.0810	0.0014	0.0080	0.0000	0.0015
Сумма катионов		3.96	3.90	3.92	3.93	3.92
xCaESC	$Ca(Fe^{3+})2SiO6$	0.0	49.6	22.9	26.1	32.3
xJD	NaAlSi2O6	1.5	0.5	1.8	0.6	0.6
xAE	$Na(Fe^{3+})Si2O6$	4.1	0.0	0.0	0.0	0.0
xTiCA	CaTiAl2O6	6.7	23.9	22.0	18.7	21.0
xChRM	CaAl2SiO6	0.0	7.0	25.1	28.6	19.5
xENFS	(Mg,Fe)SiO3	5.1	1.3	1.4	1.4	1.4
xDIHD	Ca(Mg,Fe)SiO6	82.6	17.8	26.7	24.6	25.2
KD Fe-Mg		0.27	63	4.6	5.6	1.2
Расчетная ТС	Модель Putirka et al., 2003-2008	1150				
Расчетное давление кбар	Модель Putirka et al., 2003-2008	12				
Расчеотный объем ячейки A^3	Модель Nimis & Ulmer, 1998	458				
Расчеотный объем M1 поз A^3	Модель Nimis & Ulmer, 1998	12.4				

Как видно из проведенного анализа наиболее достоверным результатам являются расчеты полученные по модели 2008г. причем для температуры расчетные величины дают занижение примерно на 150 градусов относительно реальных (нижняя прямая на графике 3.15). Расчет температур равновесия по модели 2003г. дает завышенный результата примерно на 400 градусов (верхняя прямая на графике 3.15).

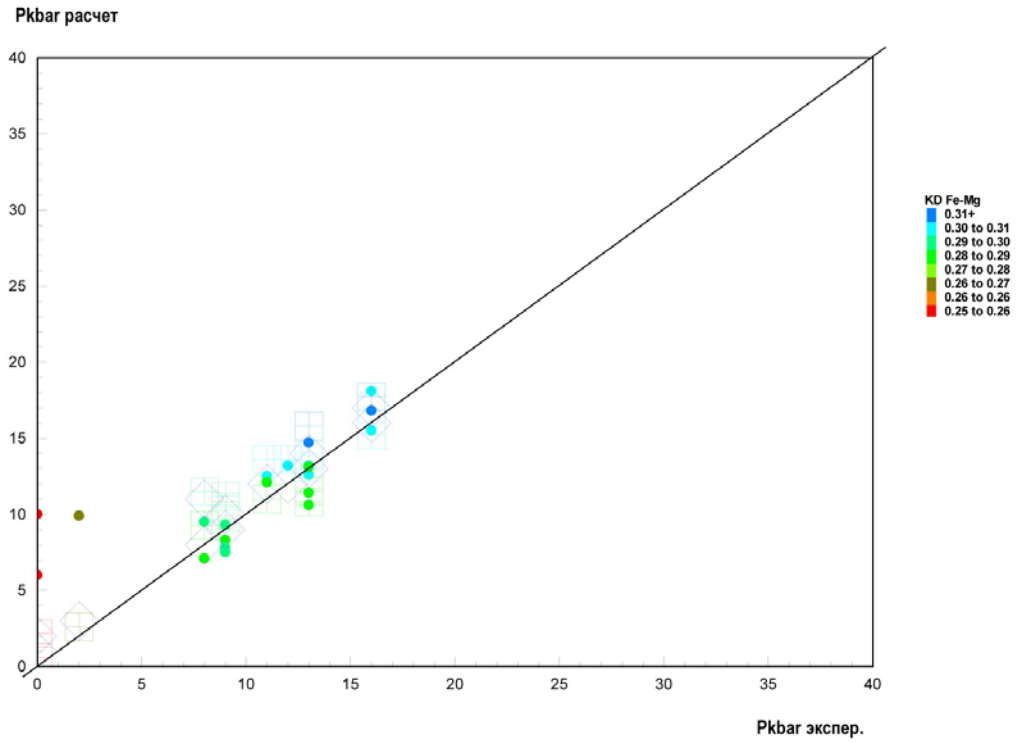


Рисунок 3.14. Расчет давления по модели Путирки. Цветные точки - расчет по программе Путирки, контурные знаки - результат наших расчетов по алгоритму программы [Putirka et al., 2003] (квадраты) и [Putirka, 2008] (ромбы). Цвет точек меняется в зависимости от величины Kd – см. легенда справа.

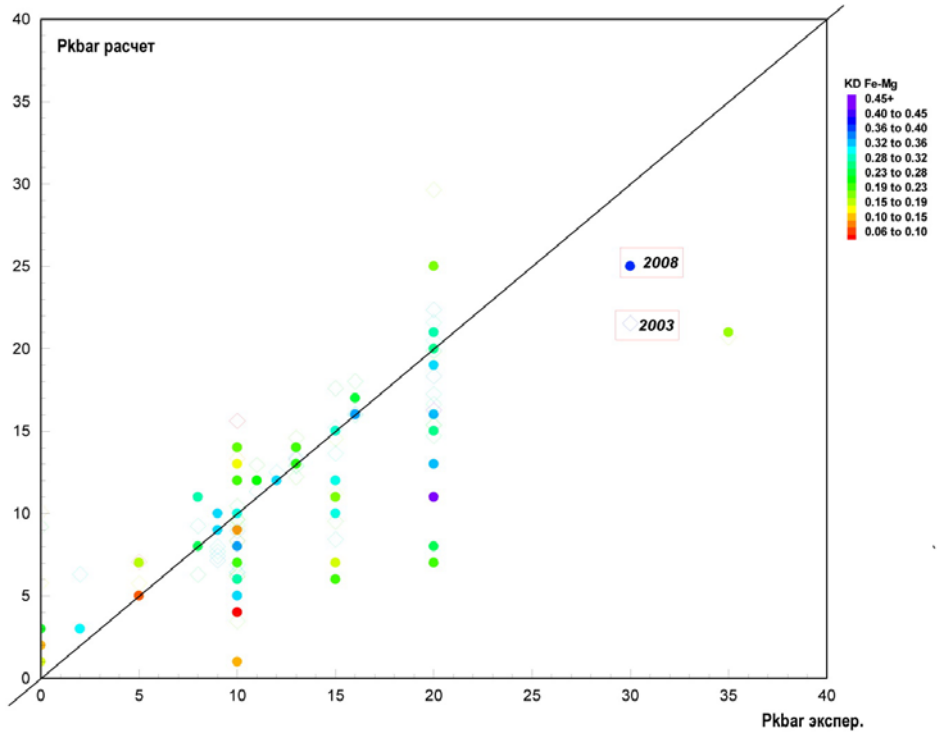


Рисунок 3.15. Расчет давления по модели Путирки. Цветные точки - расчет по программе [Putirka, 2008], контурные точки - результат наших расчетов по алгоритму программы [Putirka et al., 2003] Список использованных для расчета данных см. в тексте.

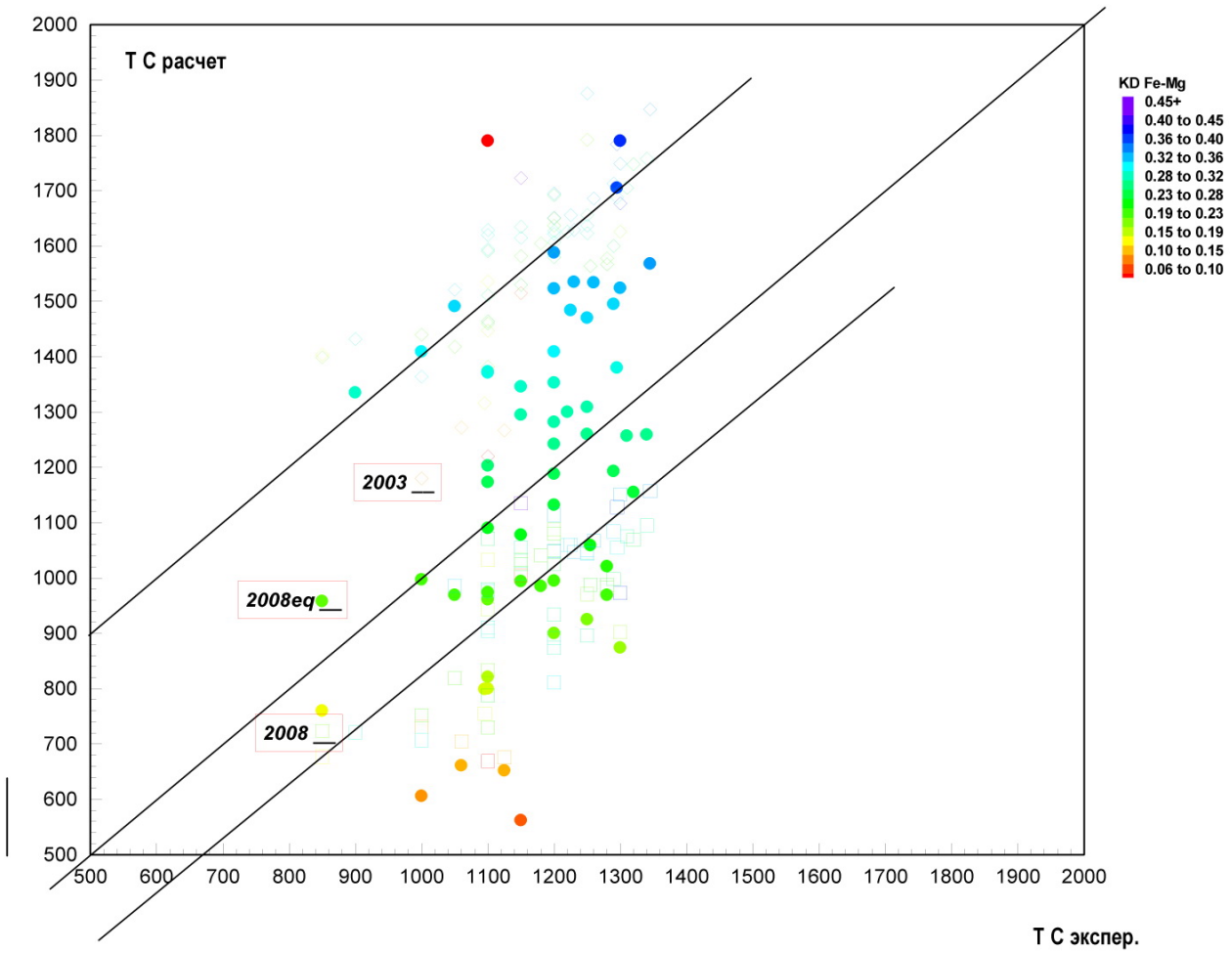


Рисунок 3.16. Расчет температур по модели Путирки. Цветные точки - расчет по программе [Putirka, 2008], используя уравнение температурной зависимости Kd (2008eq_). Контурные кружки (2003_) - результат наших расчетов по алгоритму программы [Putirka et al., 2003], применяя функцию, описывающую содержание жадеитового минала в пироксене. Контурные квадраты (2008_) - аналогичная функция, но по модели [Putirka, 2008]. Список использованных для расчета данных см. в тексте

Коэффициенты распределения редких элементов были оценены нами для пироксена из обр.11073 (табл.3.6.). Как видно из термометрии этого пироксена, его можно рассматривать как равновесный. На Рис.3.17 приведены данные по Kp в аналогичных высококальциевых расплавах с мелилитом и наши данные. Видно, что данных по Kp практически нет, возможно, это связано с ограниченным количеством образцов с крупными пироксеновыми вкрапленниками, равновесными со стекловатой основной массой.

Экспериментально Kp пироксена в мелилититовых расплавах также изучались мало. Из таких исследований можно упомянуть работы [Gaetani & Grove, 1995; Hill et al., 2000], в которых показано возрастание в высококальциевых расплавах Kp редкоземельных элементов, при росте содержания в пироксене минала Чермака. Кроме того, опубликовано несколько работ по исследованию равновесий в недосыщенных кремнеземом расплавах.

Например, в работах [Green et al., 1992; Sweeney et al., 1995; Klemme et al., 1995; Blundy & Dalton, 2000; Adam & Green, 2001] проводилось изучение распределения редких элементов между пироксеном и карбонатитовыми расплавами, которые также можно рассматривать как некий аналог высококальциевых щелочных магм.

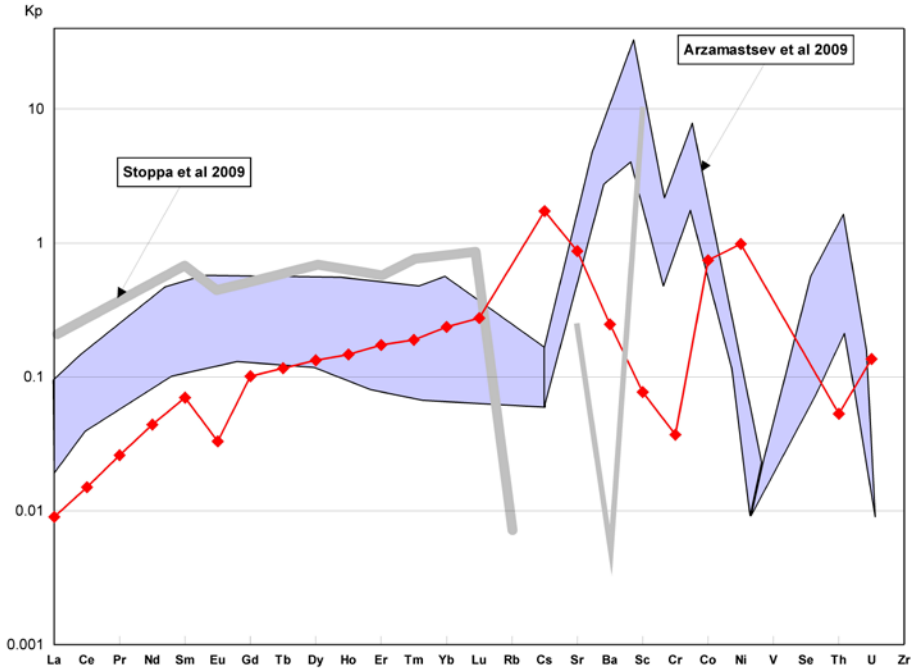


Рисунок 3.17. Kp пироксена, оцененные нами для обр.11073 (красная линия). Литературные данные: [Stoppa et al., 2009] – широкая серая линия- интервал значений Kp для мелилитовых нефелинитов; [Arzamastsev et al., 2009] – голубая область - интервал значений Kp для турьяита из Турьего мыса и мелилитита из Кайзерштуль;

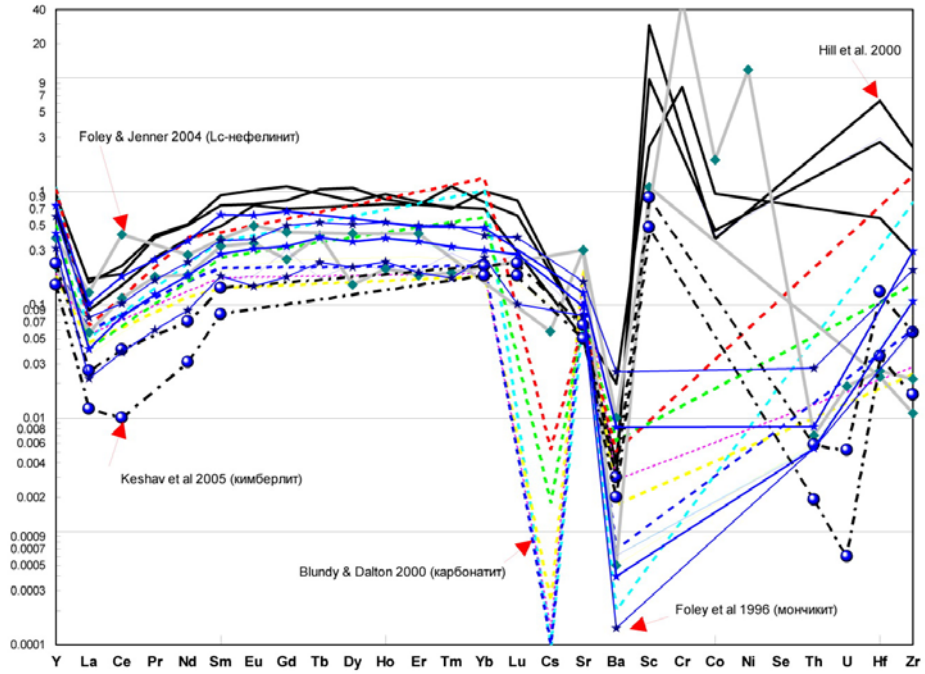


Рисунок 3.18. Kp пироксена по литературным данным: цветные тонкие штриховые линии - карбонатиты [Blundy & Dalton, 2000]; черные сплошные линии - пироксены с высоким

содержанием минала Чермака [Hill et al., 2000]; черные штрих-пунктирные линии с шариками маркерами синего цвета - эксперимент с аналогом кимберлитового расплава при давлении 6GPa [Keshav et al., 2005]; синие линии с маркерами звездочками - природный лейцитовый нефеленит [Foley & Jenner, 2004].

В работе [Hill et al., 2000] исследован модельный кимберлитовый расплав. Кроме этого, есть еще ряд данных по Кр в лампроитовых высококалиевых расплавах, в том числе и природных [Foley et al., 1996; Foley & Jenner, 2004]. Хотя последние расплавы обычно имеют специфический состав - достаточно высокие содержания кремнезема и щелочей при низком кальции.

Наши данные (Табл.3.6, Рис.3.17) достаточно сильно отличаются от данных полученных в экспериментальных условиях. Во-первых, оцененные Кр TR имеют самые низкие величины из опубликованных в литературе Кр. Во-вторых, Кр тяжелых редких земель относительно легких монотонно повышается (наклон кривой на график Кр постоянен) в отличии от литературных данных, где от La к Sm Кр повышается, а затем наклон исчезает, а для Er-Lu возможно уменьшение величины Кр. В-третьих, для нашего образца характерен минимум для Кр европия. Наиболее близки к нашим величинам значения Кр, полученные при высоком давлении (6 GPa) для кимберлитового расплава [Hill et al., 2000]. Однако эти эксперименты проводились при высоких температурах (а следовательно при понижении величины Кр), а судя по оцененным нами температурам равновесия, в нашем случае, следовало бы ожидать более высоких величин Кр редкоземельных элементов.

Необычно высокий Кр цезия, скорее всего можно отнести случайной аналитической ошибке, поскольку данные [Blundy & Dalton, 2000] указывают, что Кр этого элемента один из самых низких для клинопироксена, что разумно с точки зрения изоморфных механизмов в пироксенах.

Величина Кр стронция, очень близкая к 1, по-видимому, соответствует действительности, аналогичные значения получены [Arzamastsev et al., 2009], а более низкие величины по данным [Stoppa et al., 2009] попадают в интервал значений на графике 3.17. Резкое превышение Кр Sr над Ba (по-видимому, для этого элемента величина Кр пироксена одна из самых низких) подтверждается экспериментам и данными [Stoppa et al., 2009].

Противоречивая информация получена для скандия. Эксперименты показывают, что Кр для него может значительно превышать 1, а наши данные имеют значения порядка 0.1.

Также очень противоречивы данные по Кр Cr, Co, Ni. Наши величины меньше 1, а в литературе имеются как аналогичные, так и значительно превышающие 1 значения.

Редкие литофильные элементы также характеризуются очень широким интервалом значений, причем весьма часто выявляется большая разница между Кр парных элементов. В основном Кр Hf > Zr >> Nb, Th>U. Все это создает большие возможности для изменения

отношений парных редких элементов при фракционировании. Интересно подчеркнуть, что в экспериментах [Gaetani & Grove, 1995; Hill et al., 2000] с пироксенами, содержащими высокую долю Чермакового минала, получены высокие величины Кр циркония и гафния, даже превышающие 1. При таких условиях возможно даже обеднение расплава литофильными редкими элементами.

Полученные нами единичные оценки Кр в высококальциевых природных расплавах и анализ литературных данных, прежде всего, дает картину слабой изученности равновесиях фоидитовый расплав-кристалл в отношении распределения редких элементов. Тем не менее, подводя итог исследованию по данной теме, можно сделать некоторые предварительные заключения.

К достаточно определенно установленным к настоящему моменту закономерностям можно отнести: для оливина различие между Кр LTR и HTR (последняя намного больше); менее заметна различие Кр LTR и HTR для клинопироксена; для мелилита обратное соотношение - Кр LTR > Кр HTR. Высоки величины Кр TR мелилита. Вероятно, высоки Кр клинопироксена. Из-за повышенного содержания Чермакового компонента. Все это в целом снижает темпы накопления некогерентных элементов при эволюции таких магм. Очень важной особенностью является существенное различие Кр парных литофильных элементов. Для мелилита и пироксена установлена большая разница между Th и U, Zr и Hf.

Особенностью эволюции данных расплавов является наличие сложных перетектических реакций (особенно при участии летучих) между кристаллизующимися фазами. Кинетические факторы, из-за этого приводят к распространенности в природных условиях неравновесных ассоциаций. Появлению сложной зональности в пироксене.

При этом относительно невысокие температуры равновесий и небольшая разница между температурами перетектических и эвтектических точек делают малозначимым для вариаций Кр температурный фактор. Наибольшее значение приобретает влияние состава расплава и изменение состава кристаллизующихся фаз (мелилита, пироксена).

Следует подчеркнуть, что эволюция мелилитовых и нефелинитовых расплавов приводит к формированию пересыщенных щелочами агпаитовых расплавов, что в свою очередь обуславливает сильное изменение величин Кр.

3.5. Экспериментальная оценка Кр в фоидитовых расплавах и методика измерения содержаний Zr и Hf

Недостаток данных по Кр в мелилититах, а также выявленные факты значительных отличий величин Кр для парных редких литофильных элементов требуют

экспериментального подтверждения. С этой целью мы провели ряд исследований по оценке распределения редких элементов в расплавах подобного типа при различной температуре, давлении и уровне концентрации редкого элемента в расплаве. Основной парой редких элементов, распределение которых мы исследовали, были Zr и Hf, кроме того в различных опытах изучали распределение некоторых элементов группы TR, Cr и Ni. Для измерения содержаний этих элементов в продуктах опытов были разработаны специальные методики анализа. Коэффициенты распределения были изучены в расплавах оливинового мелилитита, турьяита, лампроита.

Для нас основной проблемой оценки величин Кр в эксперименте являлось возможность определения содержаний редких элементов локально и на низком уровне. Поэтому для проведения работ по этой тематики была разработана специализированная методика определения содержаний Zr и Hf на микрозонде. Определение низких содержаний редких элементов в геологических образцах методом рентгеноспектрального микроанализа сейчас в основном решается другими локальными методами [Green, 1994] - вторичной ионной масс-спектрометрией (SIMS), либо методами лазерной абляции (LAM-ICP-MS), однако у традиционного рентгеноспектрального микроанализа остаются еще очень большие возможности при использовании специализированных методик измерения редких элементов [Fialin et al., 1999].

Имеется ряд работ, посвященных этому вопросу. Среди них следует отметить определение редкоземельных и редких элементов в перовските [Boctor & Boyd, 1981], алланите и монаците [Roeder, 1981], апатите [Exley & Smith, 1982; Pyle et al., 2002], а также низких содержаний Zr, Nb, Ta, Hf и редкоземельных элементов в стеклах, оливинах и пироксенах [Ellison & Hess, 1986; Green & Pearson, 1987; McKay et al., 1986; Donovan et al., 2003].

Анализ работ показывает, что для определения низких содержаний элементов методом рентгеноспектрального микроанализа необходимо правильно выбрать аналитическую линию и учесть интерференцию мешающих линий других элементов; найти оптимальную методику приготовления образцов сравнения; выбрать оптимальные условия возбуждения и регистрации аналитической линии. При совместном присутствии циркония и гафния в пробе количественное рентгеноспектральное определение их затруднено вследствие того, что на наиболее интенсивные линии гафния L_{a1} и L_{a2} в первом порядке отражения накладываются K_{a1} и K_{a2}-линии циркония, во втором порядке отражения. Следует подчеркнуть, что в природных объектах содержание циркония, как правило, во много раз превышает содержание гафния, что необходимо учитывать при определении этого элемента. В работах, посвященных определению

гафния в присутствии циркония рентгеноспектральными методами, либо измеряют интенсивность свободной от наложения слабой линии гафния, либо уменьшают интенсивность мешающей линии циркония снижением ускоряющего напряжения. Но эти методы приводят к значительному повышению предела обнаружения гафния. Для уменьшения абсолютных величин поправок при расчете концентраций элементов в процессе анализа необходимо было выбрать образцы сравнения, состав которых был бы близок к составу исследуемых фаз. Рентгеноспектральные исследования проводили на приборе Camebax Microbeam с использованием программ TRACE и GEO, входящих в программное обеспечение аппарата.

В качестве образцов сравнения использовали изготовленные нами стекла с заданными содержаниями оксидов циркония и гафния. Синтез этих стекол осложнен тем, что цирконий и, в особенности, гафний являются тугоплавкими элементами с низкой растворимостью в силикатных расплавах. Стекло, содержащее цирконий, мы готовили при двойной варке в газовой печи при температуре 1700°С. Эти опыты были выполнены благодаря любезному содействию сотрудников кафедры технологии стекла МХТИ им. Д. И. Менделеева. Использованный состав стандарта близок по составу стеклу, предложенному в работе [Drake & Weill, 1972] для определения редкоземельных элементов методом рентгеноспектрального микроанализа. Попытка сварить стекло того же состава, содержащее гафний, при той же температуре оказалась неудачной, так как гафний не полностью растворялся в стекле. Для понижения температуры плавления шихты и увеличения растворимости в ее состав вводили оксиды щелочных металлов (натрия, калия, лития), а также плавни (фосфор). Однако изготовленные на основе таких шихт стекла оказались неустойчивыми к воздействию электронного пучка. Удачные результаты были получены при использовании в качестве основы природного мелилитового базальта. Высокие температуры ликвидуса (около 1350°С) понижали введением дополнительных компонентов: CaO, TiO_2, $A1_2O_3$, K_2O, Na_2O. Температура полного плавления шихты, содержащей 5,92% HfO_2 при невысоком содержании Na_2O в расплаве (2,32%), понижалась примерно на 200°С.

При приготовлении шихт использовали реагенты квалификации ос.ч и х.ч. Составленную смесь растирали в яшмовой ступке под этанолом в течение 1 ч, после чего высушивали и проваривали в течение 4 ч в электропечи при температуре 1350°С в алундовом тигле. После закалки стекло дробили и перетирали под этанолом в течение 2 часов. Затем варку в печи повторяли при той же температуре в платиновом тигле в течение 4 часов. После дробления и перетирания проводили заключительную варку в платиновом тигле в течение 3 часов.

Таблица 3.9. Состав (мас.%) стекол 1 и 2, отобранных в качестве образцов сравнения

Эта лон	SiO2	TiO2	A1203	Fe203	MnO	MgO	CaO	Na20	K20	P205	Zr02 Sr=0.008	Hf02 Sr=0.010	Сумма
1	33.0		35.5	0.1			26.5			0.1	5.04		100.3
2	37.2	1.9	12.1	9.8	0.1	11.4	16.3	2.3	2.7	0.4		5.92	100.1

Для изучения состава приготовленных стекол на приборе Philips PW-1600 проводили силикатный анализ рентгенофлоуресцентным методом.

Содержание ZrO_2 и HfO_2 в сваренных стеклах в интервале $n*10^{-3}$ – 5% определяли дифференциальным спектрофотометрическим методом по реакции с пикрамином-эпсилон в среде 1 М HC1 (аналитик Корсакова Н.В.). Для определения концентрации циркония (гафния) выше 5% перспективным оказался метод производной спектрофотометрии с использованием комплексов циркония и гафния [Кварацхели и др., 1983]. Цирконий и гафний при совместном присутствии определяли по методу первой производной [Князева и др., 1982]. Формы электронных спектров комплексных соединений циркония и гафния с пикрамином-эпсилон в 5М HC1 несколько отличаются друг от друга, что позволило определять цирконий, в области 620—640 нм, а гафний — в области 540—560 нм. Описанная выше методика позволила получить ряд гомогенных и устойчивых стекол с известным содержанием ZrO_2 и HfO_2. Их однородность контролировали путем измерения интенсивности рентгеновского излучения образца при его перемещении относительно падающего пучка электронов. Гомогенными считали стекла, отвечающие условию $s/2s_0<=l$, где s – реальное стандартное отклонение измерений; s_0 - стандартное отклонение, обусловленное статистикой счета импульсов на образце [Buseck & Goldstein, 1969]. Оптимальные условия анализа выбирали по зависимости предела обнаружения элемента ($c_{min;P}$) от ускоряющего напряжения электронов для различных аналитических линий и кристаллов-анализаторов (рис. 3.19). Предел обнаружения рассчитывали по формуле [Романенко, 1986].

$$c_{\min;P} = \frac{c}{\bar{N} - \bar{N}_0} \cdot \frac{s_{\Delta,0} t(P, f) \sqrt{2}}{\sqrt{n}}, \qquad (3.4)$$

где N_o и N— среднее число импульсов, зарегистрированных при измерениях фонового и аналитического сигнала соответственно; $S_{\Delta,0}$ — стандартное отклонение фонового сигнала; *t(P,f)*—критерий Стьюдента; *n* — число измерений; *c* — концентрация определяемого элемента.

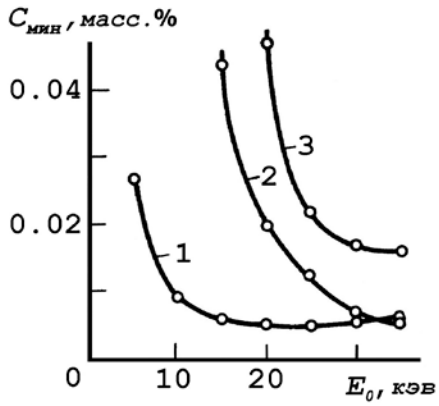


Рисунок 3.19. Зависимость предела обнаружения (C_{min}) от величины ускоряющего напряжения (E_o) 1- ZrL_a ; 2- HfL_a ; 3- HfL_b.

Цирконий определяли по L_{a1}-линии при ускоряющем напряжении 15 кэВ, токе зонда 200 нА, с использованием кристалла-анализатора PET. Условия определения гафния: аналитическая линия Hf L_{a1}, ускоряющее напряжение 30 кэВ, ток зонда 200 нА, кристалл-анализатор LiF.

Проверку устойчивости образцов сравнения под электронным зондом проводили следующим образом. При падении пучка электронов в одну точку образца одновременно регистрировали интенсивности рентгеновского излучения по четырем спектрометрическим каналам, предварительно настроенным на линии наиболее представительных элементов. Время каждого измерения 10 с, число измерений 30. Стекла, для которых стандартное отклонение от среднего числа сосчитанных импульсов не превышало стандартного отклонения, обусловленного статистикой счета, в дальнейшем использовали в качестве образцов сравнения. Для учета наложения линии Zr K_a, , во втором порядке отражения, на линию L_{a1} гафния, в первом порядке отражения, мы исследовали зависимость величины найденной концентрации гафния (C_{Hf}) от концентрации циркония. Для этой цели определяли C_{Hf} в образцах с известным содержанием циркония, не содержащих гафния (стекла и кристаллы пироксенов с различными содержаниями ZrO_2) (Рис.3.20). Полученную зависимость можно представить уравнением прямой линии C_{Hf} = k*C_{Zr} . Для стекол k=0.035, а для пироксенов k=0.08. Вполне возможно, что различие в значениях *k* обусловлено структурой, а не составом фаз, так как стекла различного состава (толеитовый базальт, мелилитовый базальт) попадают на одну прямую с k=0.035. Используя полученные поправочные коэффициенты и зная концентрацию циркония в образце, мы вводили поправку в найденную концентрацию гафния:

$$C_{Hf}^{ист} = C_{Hf} - k*C_{Zr} \qquad \textbf{(3.5)}$$

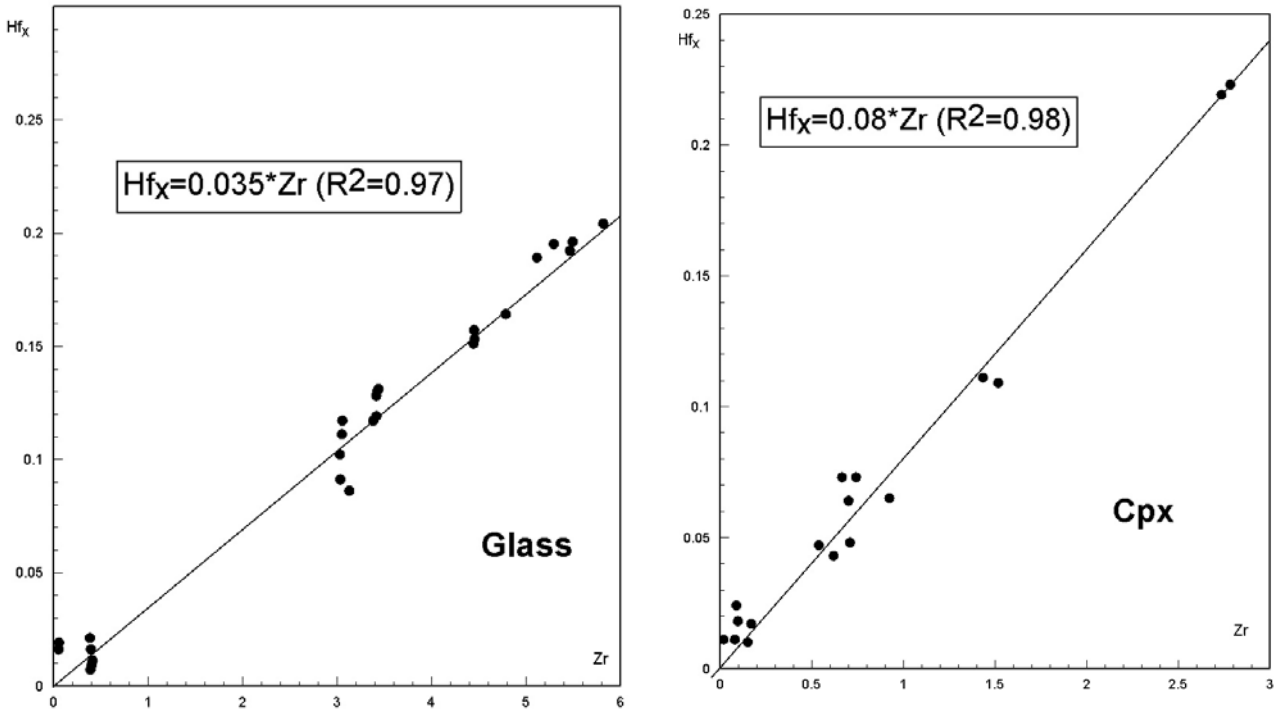


Рисунок 3.20. Зависимость при анализе мнимого Hf от содержаний Zr. Для стекла – Glass, для пироксена - Cpx

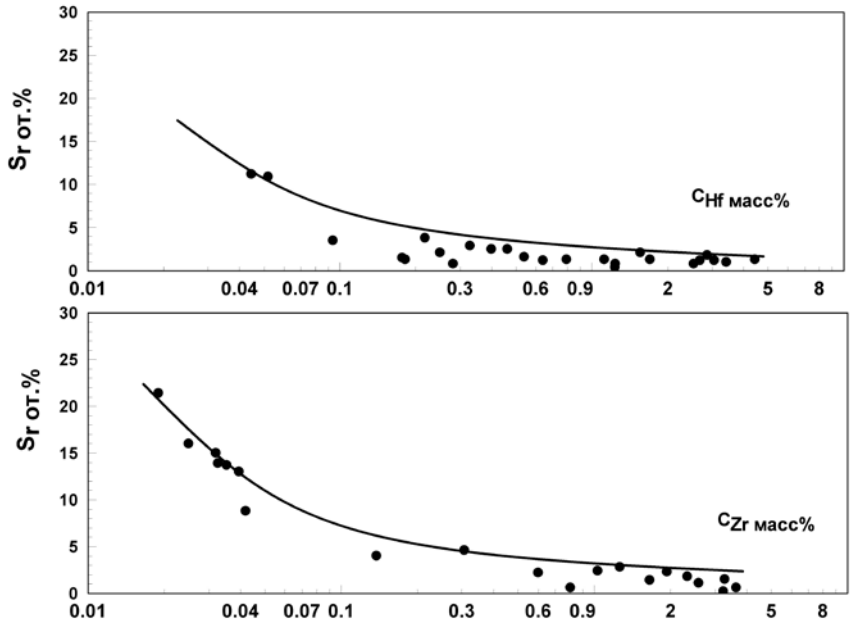


Рисунок 3.21. Зависимость относительного стандартного отклонения (Sr) при анализе Zr, Hf от определяемой концентрации (C_{Hf}, C_{Zr}).

В табл. 3.10 сопоставляются данные анализов стекол, полученных по разработанной методике, с данными спектрофотометрического определения. Для оценки минимальной величины надежно определяемой концентрации исследовали зависимость воспроизводимости определения циркония и гафния в образцах от величины этой концентрации (C_{Hf}, C_{Zr} на рис. 3.20). При расчетах C и Sr использовалась выборки,

которые при низких концентрациях состояли из 7-12 индивидуальных анализов, а при высоких из 5-6 определений. Аппроксимирующую кривую типа *y=a*exp(x)* строили таким образом, чтобы большинство значений Sr лежало ниже кривой этой функции.

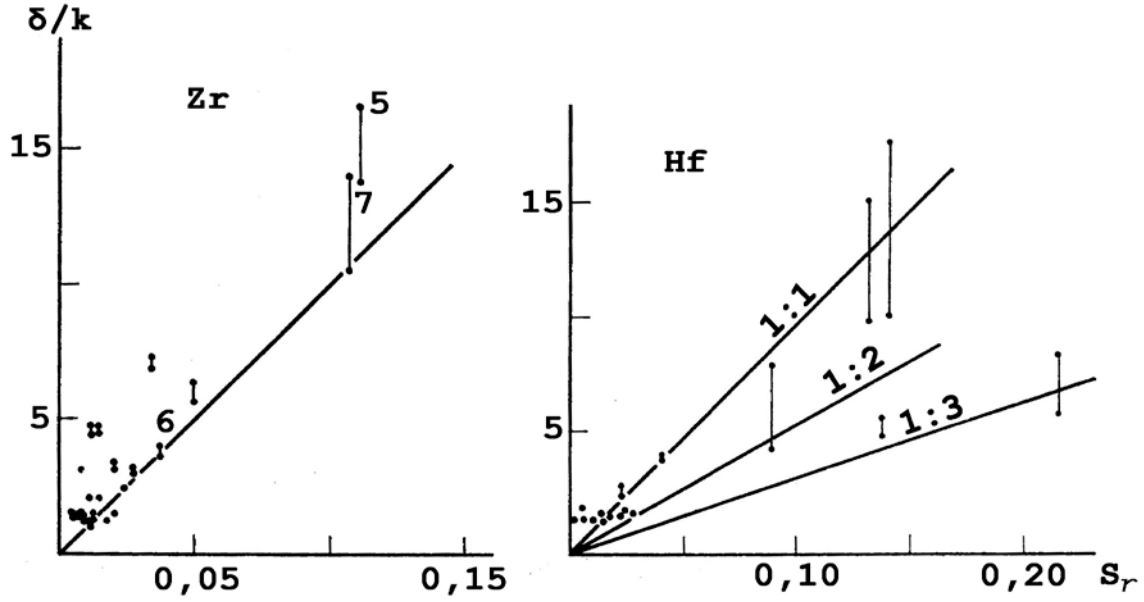


Рисунок 3.22. Сравнение инструментальной точности *δ/k (*отн.%) и относительного стандартного отклонения (Sr) при анализе Zr, Hf.

Таблица 3.10. Сопоставление результатов определения Zr и Hf в стеклах (масс.%) разными методами.

		Стекла									
Метод	Элемент	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10
Спектрофотометрический	Zr	0.54	0.30	0.20	1.25	2.35	2.00	6.00	6.31	4.57	0.04*
	Hf		1.60	2.74	0.68						
Микрозондовый по разработанной методике	Zr	0.56	0.25	0.22	1.12	2.48	1.93	6.05	6.87	4.44	0.05
	Hf		1.66	3.28	0.81						

* Найдено спектральным методом с предварительным обогащением.

В отдельных случаях использовали величины стандартного отклонения (инструментальной точности в отн. %) оцениваемой при анализе по набору экспозиции (*δ/k).* Эти величины выводятся при анализе как стандартный параметр анализа. Как видно из рисунка 3.21 реальная точность измерения концентрации для циркония несколько меньше величины *δ/k,* а для низких концентраций гафния в 2-3 раза хуже инструментальной ошибки.

Таким образом, в результате проведенного исследования изготовлены оригинальные стандарты Zr и Hf для рентгеноспектрального микроанализа и разработана методика, которая позволяет определять цирконий и гафний в широком диапазоне содержаний от 0.02 (Sr=0.20) до 7% при совместном их присутствии. Определены коэффициенты

корреляции, учитывающие наложение характеристических линий циркония на линии гафния для стекол и пироксенов.

3.6. Экспериментальная оценка Kp в мелилитовом нефелините

Для опыта был выбран состав аналогичный образцу 11073 мелилитового нефелинита. Эксперименты проводились при одной атмосфере в изотермической печи с контролируемой температурой конструкции Л.Д. Кригмана. Температура Pt-Pt90- Rh10 термопары калибровалось по точке плавления золота. Вертикальная трубчатая печь позволяла работать с температурой, контролируемой с точностью ±2, до 1500°C. Порошки образцов помещали в платиновые капсулы 0.05 мм диаметра. Полный вес смеси в капсуле составлял около 200мг, ампулы запаивались. Длительность выдержки при заданной температуре равновесия опыта составляла от 24 до 57 часов в зависимости от температуры. После чего проводилась закалка в воду. Мы оцениваем фугитивности кислорода в опытах на уровне буфера NNO+1 (буфер Ni+1/2O2=NiO), поскольку магнетит кристаллизуется, а гематита нет. В мелилитовый нефелинит добавлялись Zr и Hf в виде водных растворов (оксалатов) заданной концентрации. Концентрации редких элементов меняли от 0.002 до 5 вес. %. Эти смеси плавили при температурах выше ликвидусных до полного расплавления шихты (выдерживали в течение часа), после чего опускали температуру до температуры исследованного изотермального сечения и выдерживали для получения равновесия минерал-расплав. Время выдержки было достаточным для достижения равновесной концентрации между минералами и жидкостью. Наши измерения профилей концентрации Zr, Hf, Ca, Si, Al, Mg, Fe в стеклах показали гомогенное распределение вокруг кристаллов вкрапленников.

Таблица 3.11. Условия фазовых равновесий в расплаве оливинового мелилитита.

№ опыта	Время выдержки (часы)	T°C равновесия	Фазы в опыте
06	88	1260	Liq-Ol-Mgt
05	92	1230	Liq-Ol-Mgt
02	48	1212	Liq-Ol-Cpx-Mgt+Bd
04	94	1180	Liq-Ol-Cpx-Mgt+Bd
08	111	1165	Liq-Ol-Cpx-Mgt+Bd
03	157	1150	Liq-Ol-Cpx-Mgt+Bd

(Liq- расплав; Ol- оливин; Cpx- пироксен; Mgt- магнетит; Bd – бадделеит)

В продуктах опыта для анализа были доступны клинопироксен (Cpx), магнетит (Mgt) и стекло (Liq). Условия опытов, в которых оценены величины Kp, представлены табл.3.11.

Таблица 3.12. Состав стекол, оливина и магнетита в опытах.

T°C	1300	1260			1212			1180						1150		
Фаза	Liq	Liq	Ol	Mgt	Mgt	Liq	Ol	Mgt	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	Mgt
SiO2	41.84	42.62	42.68			43.58	42.91		43.54	43.74	42.95	42.95	44.48	44.47	45.28	
TiO2	3.18	4.25		1.83	2.59	4.13		2.40	4.18	4.21	4.28	4.28	4.3	4.67	4.49	3.36
Al2O3	7.4	9.61		5.84	5.35	9.31		0.57	9.51	9.13	9.95	9.98	10.17	13.32	13.06	5.72
FeO	13.03	10.35	2.42	70.26	71.55	10.67	3.51	71.83	10.52	10.83	10.71	10.6	9.87	8.41	7.85	69.19
MnO	0.21	0.18	0.19	0.45	0.59	0.21	0.19	0.57	0.21	0.25	0.26	0.25	0.19	0.19	0.18	0.71
MgO	14.64	9.44	53.93	20.12	18.61	10.01	52.52	19.17	10.03	9.82	9.16	9.14	8.98	7.74	7.18	21.02
CaO	15.34	16.49	0.64			15.44	0.74		14.98	15.2	15.27	15.14	14.01	10.74	10.14	
Na2O	2.25	3.36				3.43			3.68	3.47	3.89	3.83	4.1	3.83	5.44	
K2O	2.07	3.08				3.19			3.32	3.32	3.57	3.55	3.91	6.61	6.34	
Сумма	99.96	99.38	99.86			99.97	99.87		99.97	99.97	100.04	99.72	100.01	99.98	99.96	

Полная температура ликвидуса составила 1280°C. Опыты проводились с подходом сверху с выходом на температуру равновесия и выдержкой до достижения равновесия. Было определено время достижения равновесия при изучении фазового состава системы различных выдержках в эксперименте. При температурах ниже 1100 градусов происходит почти полная кристаллизация расплава, поэтому ниже 1150 в опытах не удалось оценить состав стекла. В отличие от природных составов мелилитовые лейсты не кристаллизовались, и Кр мелилит - расплав для данных составов оценить не удалось. Выбранный состав мелилитового нефелинита достаточно быстро кристаллизуется. При 1212 °C в системе 70% расплава, а при 1150 не более 5-10%. На Рис.3.22 показано изменение состава расплава.

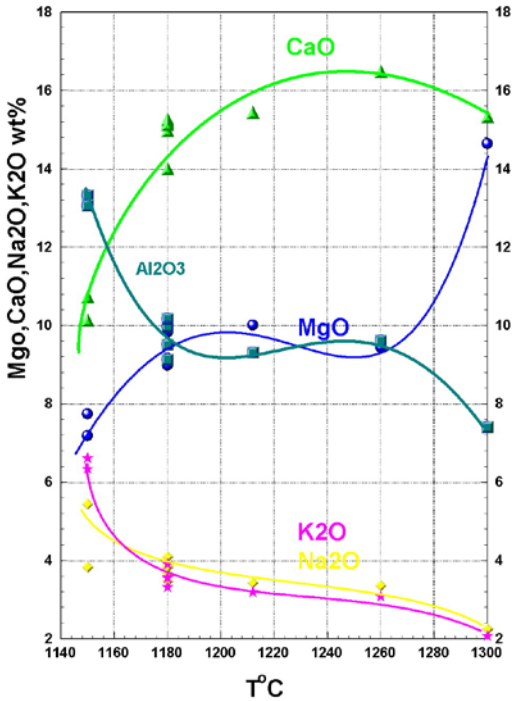


Рисунок 3.23. Изменение состава расплава в опытах по кристаллизации мелилитового нефелинита.

Наиболее сильные изменения наблюдаются после изотермы 1180. Интересно отметить, что до появления пироксена на ликвидусе возможно накопление в расплаве магния, а после его кристаллизации содержание магния остается почти без изменения (около 10%) пока не начинается активная кристаллизация магнетита с высоким содержанием магния (около 20%). Коэффициент агпаитности при фракционировании практически не меняется (линии фракционирования алюминия и щелочей параллельны).

Состав пироксена закономерно менялся при снижении температур: снижалось содержание диопсидового минала, и возрастало содержание щелочных миналов (эгирина, кальциевого Чермака). Высокий потенциал кислорода сильно меняет тренд фракционирования мелилитового нефелинита по сравнению с природными составами.

Особенно это заметно на примере состава пироксена. Возрастает доля трехвалентного железа, из-за чего появляется кальциевый минал Эскола, отсутствует минал Чермака.

Таблица 3.13. Состав пироксена в опытах.

T°C	№ анализа	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MgO	CaO	MnO	Na2O	Cr2O3	Total
1150	287	42.66	3.14	6.28	12.00	13.02	23.85	0.11	0.57		101.63
	286	41.58	3.79	8.82	8.74	12.38	22.76	0.29	0.50	0.10	98.96
	285	41.36	3.26	9.69	9.25	12.93	22.20	0.38	0.38	0.12	99.57
	284	41.89	3.65	8.86	8.47	12.79	23.31	0.35	0.36	0.09	99.77
	283	41.26	4.33	10.02	9.13	11.47	22.87	0.10	0.57	0.11	99.86
	282	41.60	3.50	9.41	9.41	12.13	22.84	0.28	0.48	0.14	99.79
1165	281	45.17	2.49	5.42	10.48	13.30	23.95	0.10	0.32	0.03	101.26
	280	48.22	1.52	3.79	6.52	15.25	23.86	0.10	0.42		99.68
	279	43.60	2.96	5.74	12.11	12.70	23.42	0.10	0.50	0.05	101.18
	278	43.43	2.99	5.91	12.59	12.27	23.14	0.11	0.50	0.02	100.96
	277	43.46	3.00	5.85	12.47	12.61	23.74	0.10	0.57	0.03	101.83
	276	45.04	2.01	5.34	8.06	14.05	24.07	0.06	0.47	0.07	99.17
	275	44.57	2.63	5.54	10.65	13.27	23.44	0.04	0.61	0.03	100.78
1180	274	43.64	2.13	5.78	9.34	13.88	23.31	0.10	0.45	0.04	98.67
	273	45.03	2.00	5.53	8.89	14.23	23.47	0.10	0.46	0.03	99.74
	272	45.63	1.53	4.17	7.22	15.56	23.72	0.06	0.43	0.08	98.40
	271	47.26	1.91	4.72	8.26	14.91	23.60	0.09	0.50	0.08	101.33
	270	47.39	1.55	4.34	7.31	15.58	23.50	0.11	0.43		100.21
	269	44.66	2.24	5.36	10.13	14.15	23.25	0.08	0.50		100.37
	268	46.02	2.00	5.23	9.14	14.63	24.13	0.07	0.51	0.08	101.81
1212	267	49.62	1.48	3.16	6.86	16.17	24.13	0.10	0.39	0.01	101.92

Таблица 3.14. Расчет долей катионов в пироксене на 6 атомов кислорода.

T C°	id	xSi	xTi	xAl4	xAl6	xFe2	xFe3	xMg	xCa	xNa	Сумм Кат.	CaESC	Ae	TiCA	Fs	EnFs	DiHd
1150	287	1.521	0.076	0.264	0.000	0.095	0.342	0.625	0.823	0.036	4.20	22.43	2.60	9.66	13.58	1.18	50.55
	286	1.530	0.100	0.382	0.000	0.101	0.235	0.651	0.860	0.034	4.13	14.90	3.22	14.71	12.30	3.57	51.30
	285	1.505	0.086	0.416	0.000	0.087	0.276	0.675	0.833	0.026	4.15	18.04	2.19	15.25	13.30	5.50	45.72
	284	1.527	0.096	0.381	0.000	0.078	0.253	0.664	0.870	0.024	4.13	17.22	2.01	14.44	12.03	2.80	51.49
	283	1.515	0.116	0.428	0.006	0.139	0.200	0.611	0.875	0.039	4.12	12.52	3.28	16.91	11.47	3.69	52.12
	282	1.520	0.093	0.405	0.000	0.110	0.250	0.637	0.862	0.033	4.14	16.11	2.74	15.24	12.80	3.69	49.43

1165	281	1.628	0.063	0.230	0.000	0.123	0.257	0.667	0.864	0.021	4.14	18.26	1.65	8.90	11.60	1.75	57.85
	280	1.751	0.040	0.162	0.000	0.076	0.170	0.791	0.890	0.028	4.10	11.71	2.42	6.73	9.50	2.56	67.08
	279	1.573	0.074	0.244	0.000	0.137	0.296	0.626	0.830	0.032	4.17	19.82	2.44	9.17	13.25	2.22	53.11
	278	1.576	0.075	0.253	0.000	0.162	0.286	0.612	0.829	0.032	4.16	19.02	2.47	9.51	13.41	2.78	52.82
	277	1.556	0.074	0.247	0.000	0.130	0.314	0.612	0.829	0.036	4.18	20.68	2.78	9.22	13.15	1.52	52.65
	276	1.640	0.052	0.229	0.000	0.059	0.257	0.716	0.881	0.031	4.14	17.64	2.52	8.98	10.43	0.41	60.02
	275	1.609	0.066	0.236	0.000	0.121	0.266	0.663	0.842	0.040	4.15	17.33	3.08	9.06	12.55	2.39	55.59
1180	274	1.595	0.054	0.249	0.000	0.066	0.299	0.701	0.846	0.029	4.17	20.05	2.22	9.28	12.83	1.80	53.81
	273	1.630	0.051	0.236	0.000	0.075	0.266	0.720	0.853	0.030	4.15	17.89	2.37	8.98	12.41	2.39	55.96
	272	1.658	0.039	0.179	0.000	0.014	0.283	0.779	0.853	0.028	4.16	19.63	2.15	6.87	11.43	1.21	58.70
	271	1.689	0.049	0.199	0.000	0.089	0.216	0.752	0.855	0.033	4.12	14.42	2.66	7.85	11.95	3.51	59.60
	270	1.703	0.040	0.184	0.000	0.061	0.221	0.790	0.857	0.028	4.12	15.18	2.28	7.28	11.15	3.55	60.56
	269	1.608	0.056	0.227	0.000	0.089	0.289	0.702	0.829	0.032	4.16	19.13	2.47	8.49	13.63	2.91	53.37
	268	1.630	0.050	0.218	0.000	0.066	0.278	0.718	0.851	0.033	4.16	18.66	2.55	8.32	12.25	1.73	56.49
1212	267	1.759	0.037	0.132	0.000	0.071	0.183	0.810	0.869	0.025	4.10	12.88	2.15	5.41	10.41	3.32	65.83

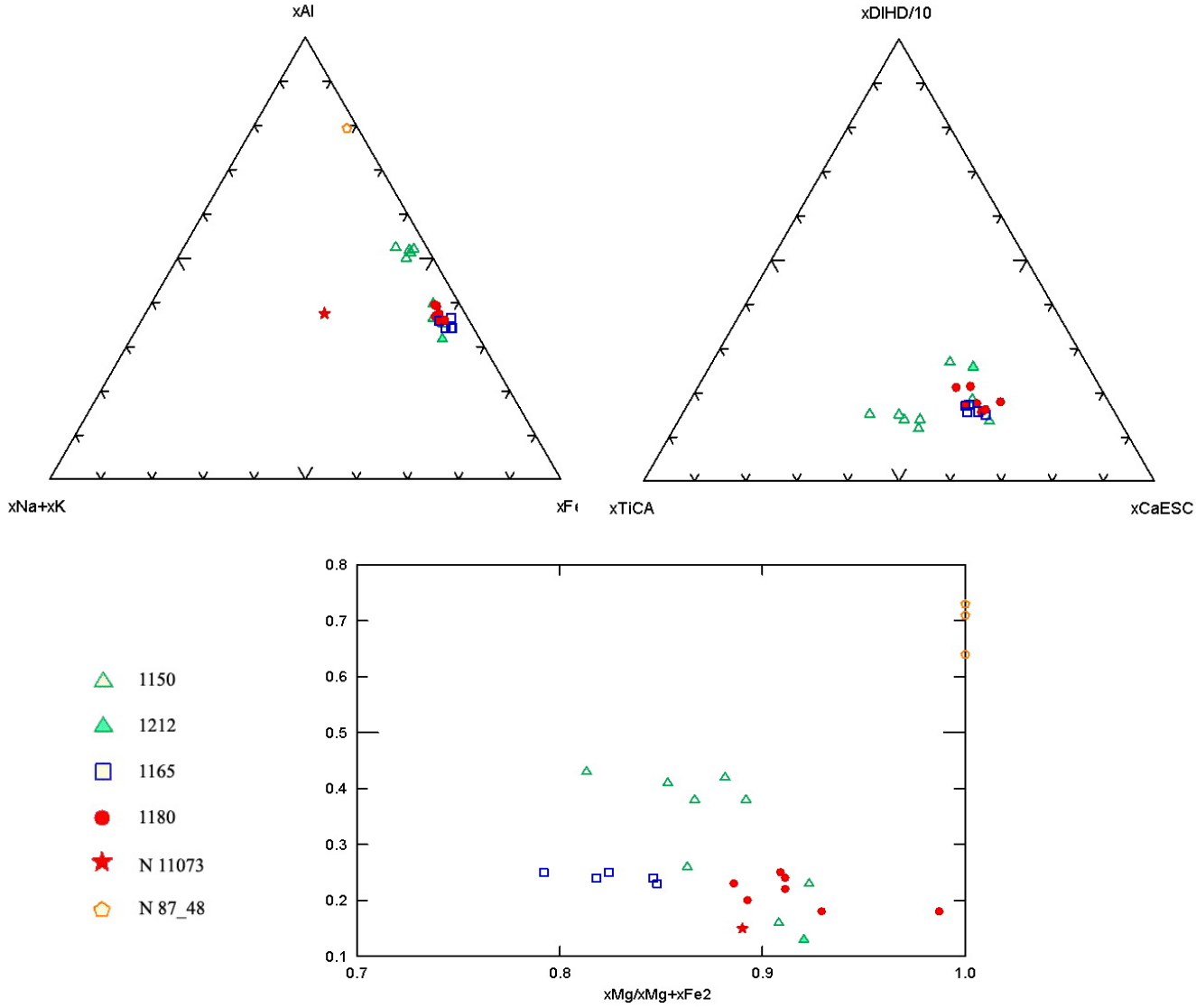


Рисунок 3.24. Составы пироксенов из опытов и природные пироксены – Обр. 11073 и 87_48.

В природных образцах также не кристаллизуется в таком большом количестве магнетит, а его роль играет перовскит. Состав магнетита из-за высокого окислительного потенциала отвечал магнетиту с небольшой примесью ульвошпинели. Обращает на себя также сильное отличие отдельных составов пироксенов в опытах при 1212°С. Нам представляется, что эти пироксены являются высокотемпературными равновесными ядрами, а те составы которые располагаются вблизи точек эксперимента при 1180°С (зеленые треугольники вблизи красных точек) являются закалочными разностями.

Помимо влияния температур на величину Кр было изучено влияние уровня содержания редкого элемента (отклонения от закона Генри). Использовался широкий интервал концентраций Zr, Hf от 0.2 до 4 вес.% в шихте, то есть от содержаний, близких к природным, до концентраций, при которых происходила кристаллизация собственной фазы (концентрации насыщения) – бадделеита $(Zr,Hf)O_2$.

Таблица 3.15. Содержания Zr и Hf в стекле и пироксенах и величины Кр (колонки n соответствует числу измерений для данной фазы).

T°C	Zr					Hf				
	C_{Liq}	n-Liq	C_{Cpx}	n-Cpx	Kp	C_{Liq}	n-Liq	C_{Cpx}	n-Cpx	Kp
1165	0.463	5	0.175	4	0.38					
	0.182	5	0.038	2	0.21	1.939	5	1.765	2	0.91
	0.182	5	0.031	1	0.17	1.939	5	1.932	3	1.00
	0.182	5	0.049	1	0.27	3.238	5	3.039	2	0.94
	0.795	5	0.355	1	0.45	3.238	5	3.16	3	0.98
	0.795	5	0.428	1	0.54	0.0395	5	0.651	4	1.65
	0.795	5	0.445	1	0.56	1.033	4	0.828	3	0.80
	0.795	5	0.345	5	0.43	0.0423	5	0.035	4	0.83
	1.561	5	0.602	2	0.39					
	2.876	6	0.993	5	0.35					
	2.876	6	1.01	4	0.35					
1180	0.0468	6	0.017	1	0.36	0.601	5	0.49	3	0.82
	0.0468	6	0.014	1	0.30	0.138	5	0.093	4	0.67
	1.703	5	0.482	6	0.28	0.138	5	0.107	3	0.78
	1.703	5	0.497	5	0.29	1.263	4	0.976	2	0.77
	1.703	5	0.453	1	0.27	1.263	5	1.119	1	0.89
	1.703	5	0.558	1	0.33	1.263	5	1.417	1	1.12
	0.177	5	0.056	11	0.32	3.637	4	2.753	2	0.76
	0.177	5	0.062	8	0.35	2.333	4	1.66	2	0.71
	3.422	5	0.689	5	0.20	2.333	6	1.822	1	0.78
	3.422	5	1.29	3	0.38	2.333	5	1.629	2	0.70
						0.307	5	0.269	4	0.88
						0.307	5	0.268	4	0.88
1150	0.4	5	0.331	5	0.83					

Удалось оценить величины Кр данных элементов в равновесиях пироксен-расплав, магнетит - расплав. Содержание Zr и Hf в стеклах пироксене и магнетите представлено в табл. 3.15-3.16.

Таблица 3.16. Содержания Zr и Hf в стекле и магнетитах и Kp. (n - число измерений для магнетита).

T°C	Zr				T°C	Hf			
	C_{Liq}	C_{Mgt}	n-Mgt	Kp		C_{Liq}	C_{Mgt}	n-Mgt	Kp
1165	2.876	0.071	4	0.025	1165	1.939	0.177		0.091
	1.561	0.032	3	0.020		3.238	0.29	2	0.090
						3.238	0.249	1	0.077
						3.95	0.022	3	0.006
						1.033	0.094	4	0.091
						0.318	0.022	4	0.069
1212	3.065	0.041	5	0.013	1180	3.637	0.179	2	0.049
	3.065	0.024	3	0.008		2.333	0.148	3	0.063
	2.705	0.0497	5	0.018		0.307	0.035	4	0.114
						0.307	0.067	5	0.218
1260	2.705	0.037	3	0.014	1260	3.278	0.23	3	0.070

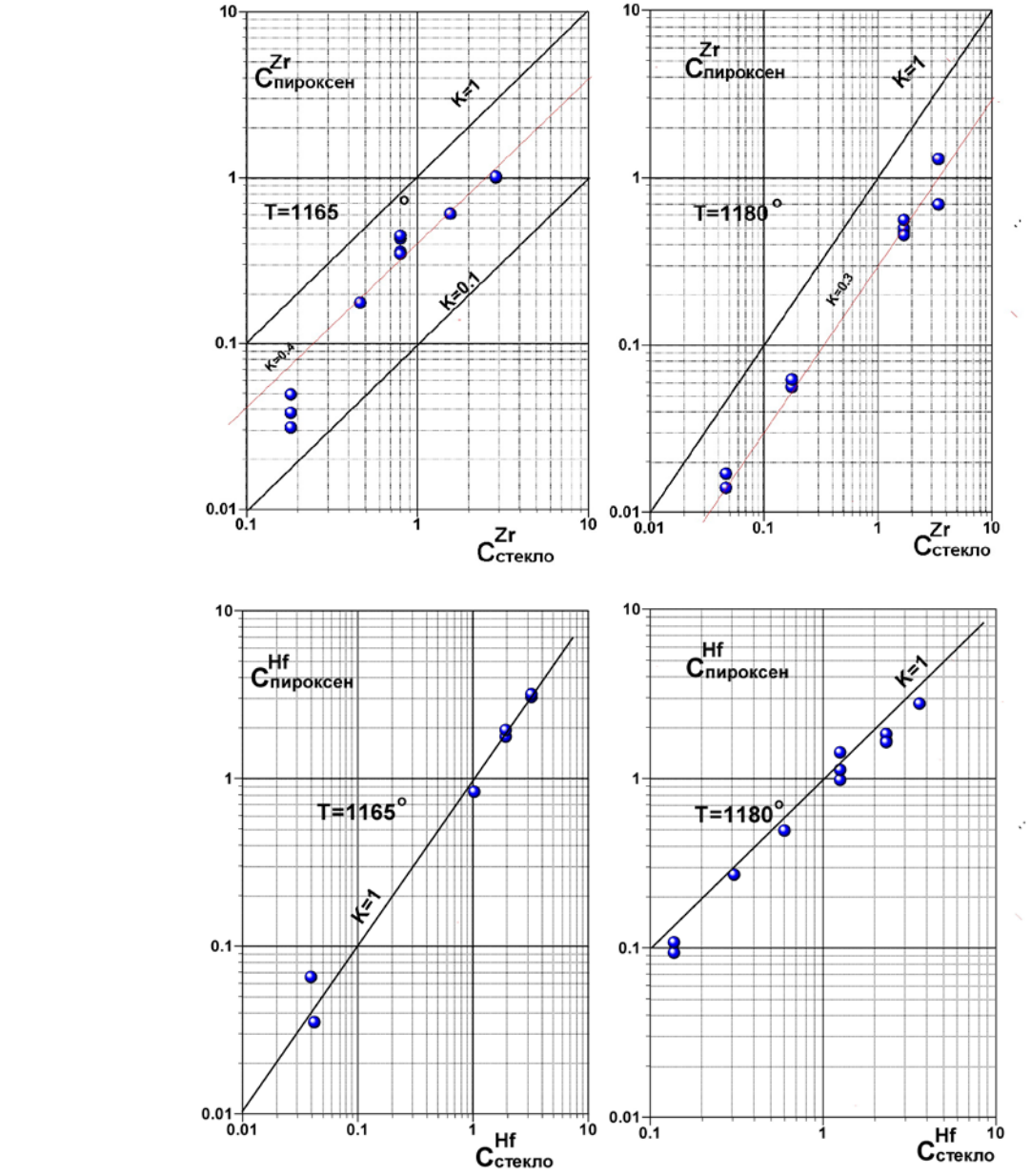


Рисунок 3.25. Коэффициенты распределения Zr и Hf пироксен-расплав при разных температурах.

Так как при составлении шихты в исходную матрицу вводили различное количество редких элементов, то одновременное определение Кр Zr и Hf проводили не во всех опытах. Из-за этого в таблицах приведены раздельно для Zr и Hf температуры равновесия и содержание в стеклах. Данные по Кр пироксена представлены на Рис. 3.25. Величины Кр магнетита представлены на Рис.3.26. Несмотря на большую погрешность, связанную с низкими содержаниями в магнетите и большой ошибкой набора экспозиции по зернам маленького размера, отчетливо проявлено снижение К при возрастании концентрации редкого элемента в расплаве. Важно, что наблюдается существенное различие (почти на порядок) в величинах Кр Zr и Hf. Зависимости Кр магнетита от температуры также как и для пироксена не выявлено.

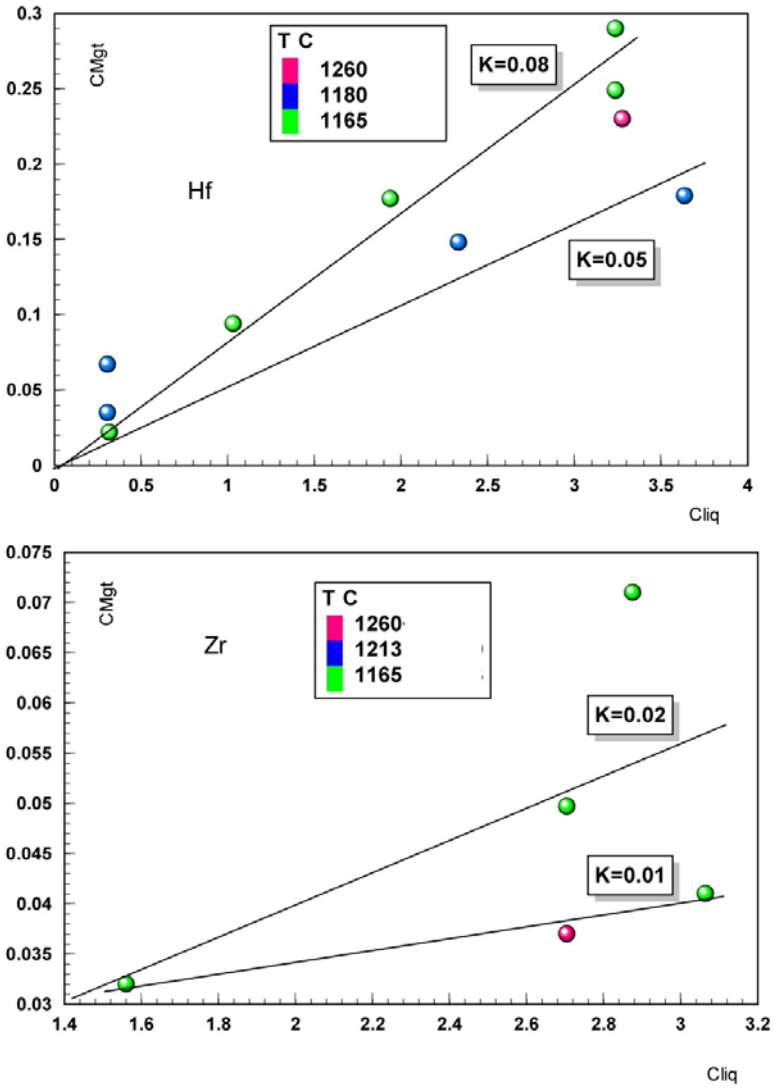


Рисунок 3.26. Коэффициенты распределения Zr и Hf магнетит-расплав при разных температурах. На графике концентрация в расплаве (Cliq) против концентрации в магнетите (CMgt). В прямоугольниках значение Кр на прямой линии.

Самым интересным фактом, установленным нами при исследовании распределения Zr и Hf, оказалась существенная разница в Кр как для пироксена, так и для магнетита. Эти

данные подтверждают аналогичное наблюдение для пироксенов экспериментально исследованных в работах [Hill et al., 2000; Keshav et al., 2005], и подтверждается последними данными по Кр пироксенов в природных щелочных расплавах.

Для магнетитов наши данные пока являются первым свидетельством такого фракционирования, судя по работам до 1994г. [Асавин, 1994]. Хотя для природных расплавов это, видимо, менее значительный фактор, поскольку они кристаллизуются при более низкой фугитивности кислорода, чем в наших опытах. С высоким потенциалом кислорода в расплаве мы также связываем существенное изменение фазового состава системы (отсутствует мелилит) и состава пироксена в опытах по сравнению с природным мелилитовым нефелинитом. При длительных выдержках опытов железо окисляется, и появляется акмитовый минал (который, в мелилититах отсутствует), из-за чего не формируется чермак, и натрия не остается на формирование мелилита. Пироксен захватывает кальций в расплаве и на мелилит его не хватает. То есть расплав вместо волластонит -мелилитовой котектики, движется по нефелин-пироксеновой.

Это предположение, конечно, является недостаточно обоснованным нашими опытами, но вполне вероятно может быть важным фактором эволюции высококальциевых магм.

3.7. Экспериментальная оценка Кр в турьяите

Поскольку в предыдущей фазовой системе нам не удалось исследовать Кр мелилита, мы использовали состав еще более недосыщенный в отношении кремнезема –турьяит. В ряде работ этот расплав рассматривается как исходный для высококальциевых щелочных серий [Ivanikov et al., 1998; Расс & Плечов, 2000; Rass, 2008]. Опыты проводились по той же методике, что и предыдущие эксперименты. Суммарное описание опытов приведено в табл.3.17. Следует отметить, что подход осуществлялся как снизу, так и сверху (с изотермы 1250 °С). Фазовый состав при этом не менялся. Равновесное время выдержки ранее было установлено при исследовании диаграммы нефелин-диопсид-апатит [Когарко и др., 1977], и по данным этих исследований оно достигается за 3-6 часов.

Таблица 3.17. Условия опытов с расплавом турьяита и фазовый состав системы.

№ опыта	Т °С	Время выдержки	Фазовый состав	Доля стекла % (рассчитана по составу фаз)
7,8	1250	24	Liq-Ol-Mgt	90
13,16	1220	48-72	Liq-Ol-Mell-Mgt	40
5,6	1212	24	Liq-Ol- Cpx-Mell-Mgt	30
12,17,18	1204	48-72	Liq-Ol-Cpx-Mell-Mgt	40
20	1180	48	Liq-Ol-Cpx-Mell-Mgt	10
3	1150	120	Liq-Ol-Cpx-Mgt-?Nph	0

Принятая в наших опытах выдержка составляла не менее 24 часов. На микрозонде строились профиля концентраций элементов через минеральные зерна и стекло. Проверка показала отсутствие зональности и диффузионных ям, что доказывает равновесность полученных результатов опыта. Закалка производилась резким погружением ампул в воду. Размер полученных кристаллов мелилита в среднем составлял 70-80 ммк, и достигал иногда 100-150ммк. Постоянно в продуктах закалки присутствовал магнетит и перовскит. Интервал кристаллизации расплава оказался очень узок (1150 – 1250), что характерно для поля стабильности мелилита. Получившиеся в результате опытов кристаллические фазы в дальнейшем определялись иммерсионным методом, а также при помощи рентгенофазового анализа.

Изменение состава расплавов представлено на Рис.3.25. До изотермы 1220, после которой начинается кристаллизация пироксена, состав расплава изменяется монотонно, но затем (по-видимому, вследствие реакции пироксен = мелилит + оливин) наблюдаются значительные колебания в содержании основных компонентов расплава – Si, Ca, Al, Mg в интервале температур 1210-1180. В процессе реакции происходит резкое накопление в расплаве кремнезема, тогда как при ее отсутствии фракционирование мелилита с оливином и незначительным количеством шпинели слабо увеличивает содержание кремнезема.

Таблица 3.18. Составы стекол в опытах по плавлению турьяита.

N	T°C	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	Сумма
tur1300	1300	41.96	3.19	7.35	13.11	0.18	14.43	15.36	2.26	2.07	99.91
tur1300		41.84	3.18	7.40	13.03	0.21	14.64	15.34	2.25	2.07	99.96
tur1300		41.72	3.16	7.45	12.94	0.23	14.84	15.31	2.24	2.07	99.96
tur1250	1250	42.34	3.41	7.79	12.78	0.20	12.59	16.35	2.43	2.11	100.00
tur1220	1220	41.14	2.57	12.15	6.48		10.67	20.80	3.90	2.82	100.53
tur1220		40.72	2.55	12.10	6.44	0.20	10.60	20.66	3.87	2.80	99.94
tur1212	1212	43.58	4.13	9.31	10.67	0.21	10.01	15.44	3.43	3.19	99.97
tur1204	1204	43.45	4.12	9.67	11.06	0.26	9.38	16.51	3.33	3.14	100.92
tur1204		42.62	4.25	9.61	10.95	0.18	9.44	16.49	3.36	3.08	99.98
tur1204		41.43	2.96	12.81	6.80		9.60	18.63	4.10	3.27	99.60
tur1180	1180	43.74	4.21	9.13	10.83	0.25	9.82	15.20	3.47	3.32	99.97
tur1180		43.54	4.18	9.51	10.52	0.21	10.03	14.98	3.68	3.32	99.97
tur1180		43.20	4.28	9.98	10.60	0.25	9.14	15.14	3.83	3.55	99.97
tur1180		42.95	4.22	9.95	10.71	0.26	9.16	15.27	3.89	3.57	99.98
1tur1180		44.48	4.30	10.17	9.87	0.19	8.98	14.01	4.10	3.91	100.01
1tur1180		41.95	3.30	13.50	6.69	0.23	8.24	17.50	4.44	4.10	99.95
1tur1180		41.40	2.97	12.88	6.80	0.22	9.60	18.60	4.12	3.27	99.86
tur1150	1150	45.28	4.49	13.06	7.85	0.18	7.18	10.14	5.44	6.34	99.96
tur1150		44.47	4.67	13.32	8.41	0.19	7.74	10.74	3.83	6.61	99.98
tur1150		44.30	3.90	18.30	5.81	0.21	6.11	11.60	3.97	5.70	99.90

Из-за преобладания мелилита в кумулусе и близости его по содержанию кремнезема к составу расплава (43-44 SiO_2), фракционирования мелилита приводит к слабому изменению содержания кремнезема в системе при эволюции расплава. Напротив, большая разница по содержанию кальция между мелилитом и расплавом должна приводить к его обеднению этим элементом. Отсутствие этого обеднения, после появления диопсида на ликвидусе свидетельствует о растворении мелилита и приводит к нарастанию содержания кальция в расплавах.

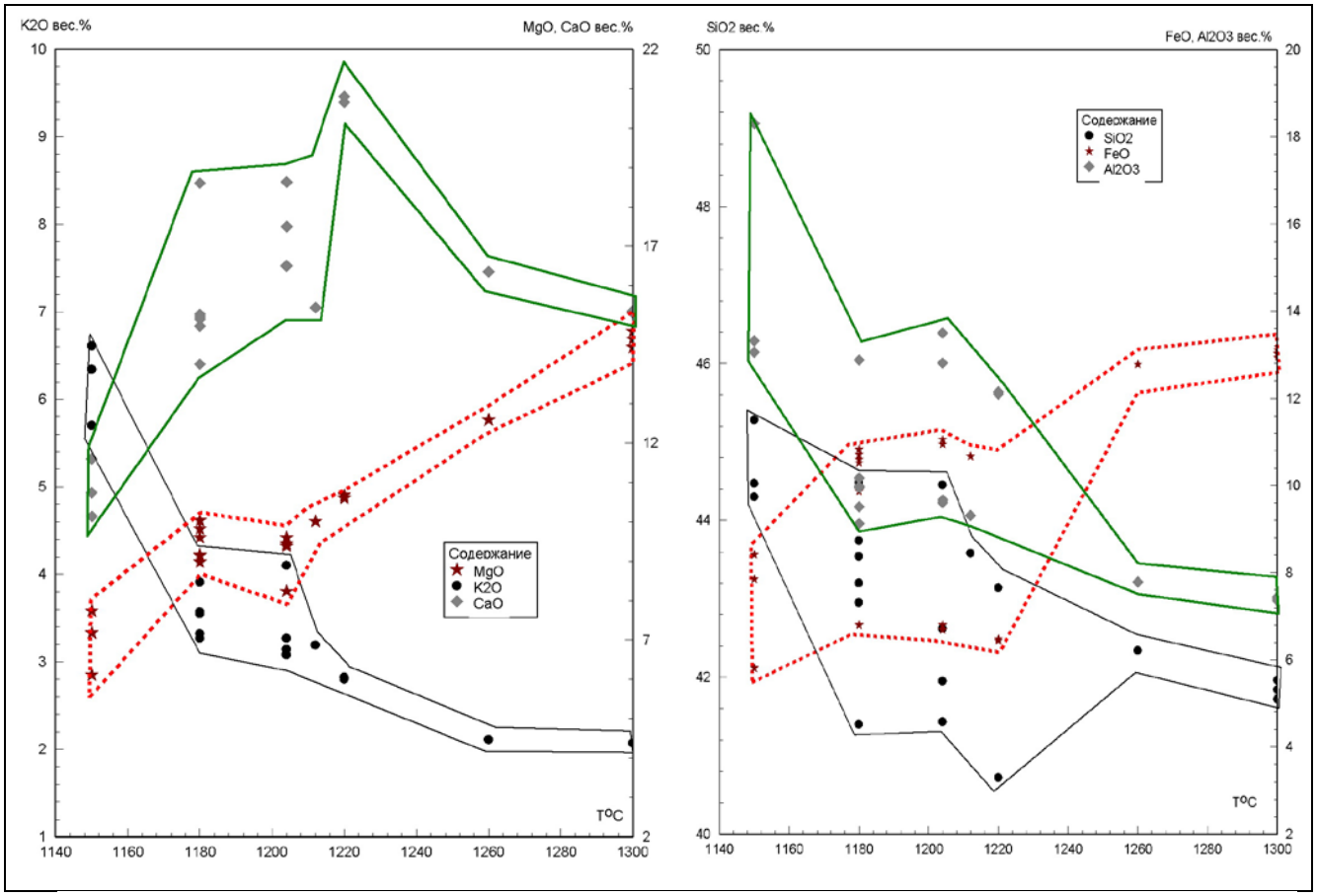


Рисунок 3.27. Изменение состава расплава турьяита при разных температурах.

Широкие интервалы содержаний CaO, SiO2 Al2O3 Na2O в стеклах в опытах в интервале температур 1180-1200 мы объясняем сложной кинетикой реакции растворения мелилита. После появления диопсида, вблизи от центров его кристаллизации и кристаллов мелилита состав расплава меняется достаточно быстро, но там, где реакция не реализуется (из-за отсутствие на эффективном расстоянии реакционных фаз), состав расплава не меняется и следует по пути оливин - мелилитового фракционирования. Основная причина проявления такой «реакционной» неоднородности большая относительная доля расплава на ранних стадиях эволюции мелилита и сильное преобладание мелилита над оливином в кумулусе. Из-за этого эффективный диффузионный радиус (определяемый скоростью

диффузии в расплаве), в который попадает реакционная ассоциация фаз, недостаточно велик, чтобы мелилит на всех участках системы вступил в реакцию. Эта гипотеза особенно важна для природных условий, в которых кинетика кристаллизации, прежде всего, зависит от скорости охлаждения магматического очага или движущейся колонны магмы. Как показал анализ литературных данных по мелилититам, большинство клинопироксенов в них зональны, выделяются 2-3 генерации пироксенов, сильно меняющие свой состав.

Таблица 3.19. Составы оливина и магнетита в опытах по плавлению турьяита (xFo, xFa, xLa – соответственно мольные доли форстеритового, фаялитового и ларнитового миналов).

T°C	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Cr2O3	Сумма				
1250		1.83	5.84	70.26	0.45	20.12		2.48	100.98				
1220		1.79	17.9	47	0.49	22.31	0.38	1.7	91.57				
1220		1.8	17.5	45.2	0.5	21.8		9.8	96.6				
1212		2.59	5.35	71.55	0.59	18.61		1.65	100.34				
1204		1.93	17.1	49.4	0.7	20.7	0.16	6	95.99				
1180	0.12	1.46	15.22	54.7	0.73	21.36	0.2	3.69	97.48				
1180		2.4	0.57	71.83	0.57	19.17		1.66	96.2				
1150		3.16	16.4	52.5	1.1	23.1		1.8	98.06				
1150		3.36	5.72	69.19	0.71	21.02		0.7	100.7				
1150	0.24	3.08	16.4	52.45	1.07	23.1	0.55	1.77	98.66				
	Оливины									Сум. Кат.	xFo	xFa	xLa
1250	42.68			2.42	0.19	53.93	0.64		99.86	2.81	96.55	2.43	0.82
1220	42.74		0.12	0.65	0.2	54.8	1.47	0.44	100.42	2.83	96.87	0.64	1.87
	42.03		0.12	0.64	0.2	53.89	1.45		98.33	2.79	96.44	0.64	1.86
1212	42.91			3.51	0.19	52.52	0.74		99.87	2.80	95.27	3.57	0.96
1204	42.58		0.14	0.92	0.24	52.62	1.41		97.91	2.78	96.14	0.94	1.85
	43.48		0.14	0.94	0.25	53.72	1.45		99.98	2.82	96.91	0.95	1.88
1180	41.31			1.91	0.22	55.72	0.63		99.79	2.80	97.13	1.87	0.79
	42.2		0.15	0.92	0.27	53	1.42		97.96	2.77	96.04	0.94	1.85
	43.03		0.28	0.94	0.31	54	1.45		100.01	2.82	96.87	0.95	1.87
1150	41.83		0.22	0.58	0.3	54.02	1.21		98.16	2.77	97.04	0.58	1.56
	42.34		0.22	1.21	0.3	54.68	1.22		99.97	2.81	96.94	1.20	1.55

Это естественно сказывается на редкоэлементном составе пироксенов и величинах Кр. Состав оливина меняется слабо (около 97% форстерита). Обращает на себя внимание высокое содержание кальция (до 1.5%). Составы мелилита и пироксена также сильно меняются. В мелилите резко падает содержание натрового минала. В реакционных пироксенах появляется избыточный магний в виде энстатитового минала, ниже доля кальциевых миналов – титанового, эсколового (Табл. 3.20).

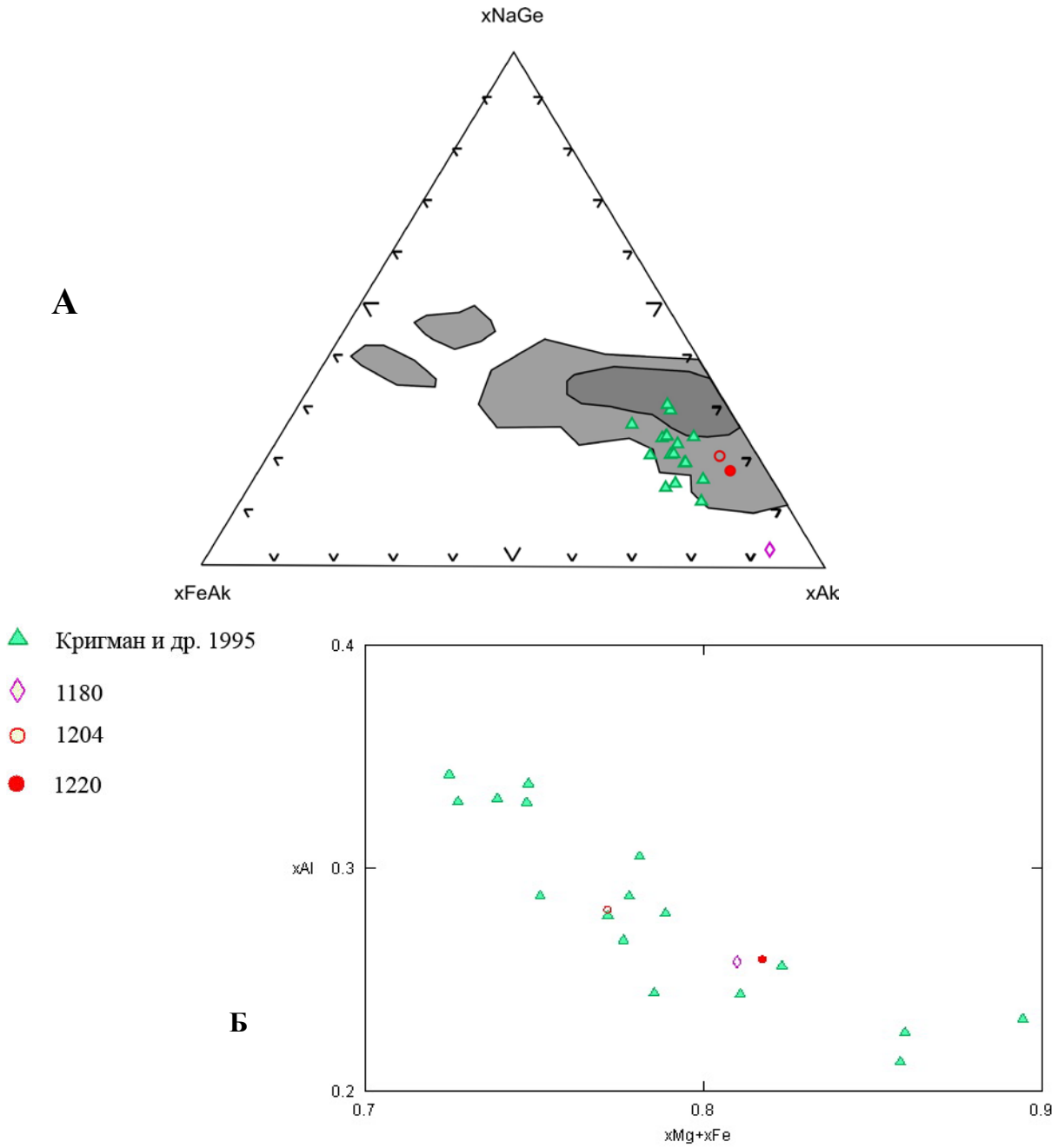


Рисунок 3.28 Изменение состава мелилитов в опытах по плавлению турьяита. Наши данные (указана температура равновесия) и из работы [Кригман и др., 1995]. Серым указана область природных составов мелилита [Velde & Yoder, 1977].

Ограниченное количество микрозондовых данных по составу минералов не позволяет нам делать определенные выводы, но сопоставление с результатами работы [Кригман и др., 1995] по плавлению турьяита показывает, что изменение состава фаз в опытах очень существенное.

Следовательно, следует предполагать и значительные колебания Кр пироксена и мелилита, обусловленные этим процессом. Измерение содержаний редких элементов в фазах выполнялось разными методами: нейтронно-активационным анализом, лазерной абляцией с фоторегистрацией, микрозондовым методом.

Состав мелилита, пироксена и равновесного с ним расплава (стекла) определялся микрозондом «Самевах» по программе TRACE. Для определения коэффициентов распределения TR мелилита кроме того использовалась методика лазерного масс спектрометрического анализа..

Таблица 3.20. Составы пироксенов и мелилитов в опытах по плавлению турьяита (расшифровка названий миналов см. табл. 3.7 и 3.8).

Образец	tur1212	tur1180	tur1150		tur1220	tur1204	tur1180
T°C	1212	1180	1150		1220	1204	1180
phase	Пироксены				Мелилиты		
SiO2	48.68	44.66	41.7		43.14	44.6	43.6
TiO2	1.453	2.24	3.72				
Al2O3	3.1	5.36	9.4		4.86	4.9	5.29
FeO	6.73	10.13	9.04		1.13	1.18	1.22
MnO	0.1	0.08	0.29				
MgO	15.86	14.15	12.39		11.5	11.5	10.8
CaO	23.67	23.25	22.9		37.3	37.7	36.7
Na2O	0.39	0.5	0.46		1.88	0.2	2.2
K2O		0.02	0.11		0.21	0.23	0.22
Total	99.983	100.39	100.01		100.02	100.31	100.03
	Мольные количества						
xSi	1.7593	1.6078	1.5205		1.9498	1.9921	1.9657
xAl	0.1321	0.2275	0.4040		0.2589	0.2579	0.2811
xAl4	0.1321	0.2275	0.4040				
xFe	0.2538	0.3782	0.3456		0.0427	0.0441	0.0460
xFe2	0.0712	0.0889	0.1056				
xFe3	0.1826	0.2894	0.2401				
xTi	0.0375	0.0560	0.0983				
xMg	0.8105	0.7017	0.6490		0.7748	0.7657	0.7258
xCa	0.8694	0.8286	0.8621		1.8061	1.8040	1.7727
xNa	0.0259	0.0322	0.0313		0.1647	0.0173	0.1923
xK	0.0000	0.0008	0.0049		0.0121	0.0131	0.0127
	Миналы						
xCaESC	12.81	19.13	15.43	xFeAk	4.3458	4.8416	4.6833
xAE	2.12	2.47	2.75	xGe	4.7896	13.2164	4.5200
xTiCA	5.40	8.49	15.29	xAk	74.1017	80.0394	71.2165
xEN	0.29	0.00	0.00	xNaGe	16.7630	1.9026	19.5802
xFS	10.37	13.63	12.66				
xENFS	3.32	2.91	3.90				
xDIHD	65.68	53.37	49.97				
Сум. Кат.	4.10	4.16	4.13		5.01	4.89	5.00

Для проверки точности данных, по абсолютным содержаниям TR, в стекле проводилось определение TR в стеклах без кристаллических фаз (отобранных под микроскопом) при помощи нейтронно-активационного метода. Кроме того, используя в качестве внутреннего стандарта измеренные на микрозонде концентрации Cr и Ni в стекле и мелилите, мы проводили расчет результатов лазерной масс-спектрометрии (аналитик Тюрин Д.А.).

Таблица 3.21. Содержания в стекле микроэлементов (ppm) по данным микрозондового и нейтроноактивационного анализа (inna).

T C°	Nобр.	Примечание	Ni	Mn	Cr	La	метод
1250	tur1250	шихта 3 , опыт №7	308	163	73		inna
1250	1tur1250	шихта 1 , опыт №8	295	154	48		inna
			750		460		
			740		340		
1220	tur1220	шихта 2 , опыт №13	700		450		
			860		780	2680	
			850		780	2750	
			865	217	740	2820	inna
1220	1tur1220	шихта 1 , опыт №16	860	174	710	2600	inna
			620		380		
			628	619			
			730		430		
			710		450		
1212	tur1212	Шихта 1 , опыт №12	690		460		
				201	450	2360	inna
			570		290		
			590		360		
1204	tur1204	шихта 2 , опыт №17	510		110		
1180	1tur1180	шихта 1 , опыт №3	500		160		

Таблица 3.22. Содержания в оливине микроэлементов (ppm) и рассчитанные Kp по данным микрозондового анализа.

TC	Nобр.	Примечание	Liq (ppm)		Ol (ppm)		Kp	
			Ni	Mn	Ni	Mn	Ni	Mn
			308	163	7307	1936	23.72	11.88
1250	tur1250	шихта 3 , опыт №7	308	163	6914	1548	22.45	9.50
1250	1tur1250	шихта 1 , опыт №8	295	154	6207	1316	21.04	8.55
			750		6521	1858	8.69	
			750		5500	1548	7.33	
1220	tur1220	шихта 2 , опыт №13	740		6521	1858	8.81	
			850		7464	2090	8.78	
			865	217	7464	2090	8.63	9.63
1220	1tur1220	шихта 1 , опыт №16	860	174	7464	2090	8.68	12.01
1204	tur1204	шихта 2 , опыт №17	570		7307	2478	12.82	12.33
			510		5814	2090	11.40	
			500		5814	2090	11.63	
1180	1tur1180	шихта 1 , опыт №3	500		4950	2400	9.90	

Анализировались мелилит, оливин и силикатное стекло. Заметных различий в скорости набора экспозиции для этих трех веществ не обнаружено Анализированные элементов примеси находились в концентрациях от 0.1% до 10^{-4}%. Одиночный удар лазера создавал в веществе кратеры диаметром около 0.01 мм и глубиной 0.005 мм. Для определения содержания элементов, чья концентрация находилась на уровне 10^{-4}% , приходилось выжигать картер диаметром примерно 0.3 – 0.5 мм. и глубиной 0.02 – 0.3 мм., причем при

таких условиях, хорошо определялись элементы с концентрацией 10^{-2}%, а 10^{-3} % - 10^{-4}% уже с трудом.

Для увеличения чувствительности анализа экспозиция набиралась по 2-3 кристаллам (так как при данном размере анализируемых кристаллов 0.8 – 0.3 мм. кристалл выжигался весь).

Таблица 3.23. Содержания в пироксене микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр по данным микрозондового анализа.

T C°	Nобр.	Примечание	Liq (ppm)			Cpx (ppm)			Kp		
			Ni	Mn	Cr	Ni	Mn	Cr	K_NI	K_Mn	K_Cr
			690		460	560	154	240	0.81		0.52
			730		430	560	154	240	0.77		0.56
		Шихта 1 , опыт	710		450	560	154	240	0.79		0.53
1212	tur1212	№12	628	619		560	154	240	0.89	0.25	
			510		110	158	258	60*	0.31		0.55
		шихта 1 , опыт	500		160	314	387	542	0.63		3.39
1180	1tur1180	№3	500		160	158	258	60*	0.32		0.38

*анализ Cr в Cpx выполнен SMS методом

Таблица 3.24. Содержания в мелилите микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр по данным искровой масс-спектрометрии (SMS) и нейтроноактивационного (inna) методов анализа.

Nобр.	шихта 1 , опыт №16					шихта 2 , опыт №17		
T C°	1220					1204		
Метод	SMS	inna	SMS	Kp		SMS	SMS	Kp
фаза	Liq	Liq	Mell			Liq	Mell	
Ni	605.3		382.8	0.632		120	383	3.192
Cr	854.4	320	658.8	0.771	0.375	115		
Sr	54		47	0.870		30.5		
Co	55.9	36	33	0.590	0.644	13.5	32.8	2.430
Sc	231.7		211	0.911		232	210.6	0.908
La	2086	900	367	0.176	0.431	3350	367.1	0.110
Ce	24		13.4	0.558		17	13.4	0.788
Pr	80.4		45	0.560		55	44.74	0.813
Nd	218.9		131	0.598		165	131.27	0.796
Sm	59.6	20	32	0.537	0.336	55	32.16	0.585
Eu	0.45	0.2						
Gd	50		35	0.700		13.4		
Tb	11		8	0.727		3		
Dy	45		36	0.800		11.8		

Сравнение показало, что в пределах 20% возможно совместное использование обоих методов для определения коэффициентов распределения TR. Результаты определения концентраций и рассчитанные коэффициенты распределения приведены в таблицах 3.20-3.24. Нами измерены величины Кр оливина для Ni, Mn, пироксена – Ni, Cr , мелилита Ni, La, Mn. Низкие Кр TR пироксена и Cr для мелилита не позволили измерить концентрацию этих элементов микрозондом но, во всяком случае, их величина менее 0.01.

Для всех минералов можно выделить изотерму с очень сильной вариацией величины Кр. Для мелилита и оливина это изотерма 1220, для пироксена - 1180. Как видно из условий опытов, причина таких вариаций не может лежать в относительно небольшом изменении температур или состава расплава. Возможное объяснение значительных вариаций Кр заключается в реакции, реализующейся в турьяитовом расплаве. При этом наиболее активно участвующая в реакции фаза – оливин и мелилит на изотерме 1220 и пироксен - на 1180 становится неравновесными, и содержания в них редких элементов значительно меняются. На Рис. 3.29-3.30 мы линиями указываем предполагаемые тренды изменения Кр. Символы у линии означают: eq –равновесный, eq non – неравновесный. Необычное, для оливина, снижение Кр Ni от 20 до 9 при снижении температур равновесия также сложно объяснить температурным фактором.

Таблица 3.25. Содержания в мелилите микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр по данным микрозондового анализа.

T C°	Nобр.	Примечание	Liq			Mell			Kp		
			Mn	Ni	La	Mn	Ni	La	Ni	La	Mn
1220	tur1220	шихта 2 , опыт №13		750		198	112		0.15		
				740		217	145		0.20		
				700		174	78		0.11		
	2tur1220			600	900		290	130	0.48	0.14	
			217	600	900	542	210	80	0.35	0.09	2.50
	1tur1220	шихта 1 , опыт №16	174	865	2820	464	382.8	367	0.44	0.13	2.14
			174	865	2820	464	314		0.36		2.14
			174	860	2600		383	367	0.45	0.14	
			174	850	2750	309	383	367	0.45	0.13	1.78
1212	tur1212	Шихта 1 , опыт №12		730			230	60	0.32		
			619	628			250		0.40		
				710			250		0.35		
				690			230	60	0.33		
				710			230	60	0.32		
1204	tur1204	шихта 2 , опыт №17		120	3350	223	86		0.72		
			201		2360	223	86				1.11
			201		2360	182	48				0.91
	1tur1204			570			383	4497	0.67		
				570			383	367	0.67		
				590	2360		383	367.1	0.65	0.16	

Для марганца отмечается слабое возрастание Кр. В целом, величины Кр оливина в турьяитовом расплаве намного выше, чем в других нефелинитовых расплавах уже на ранних стадиях, это обуславливает быстрое обеднение расплавов никелем и марганцем.

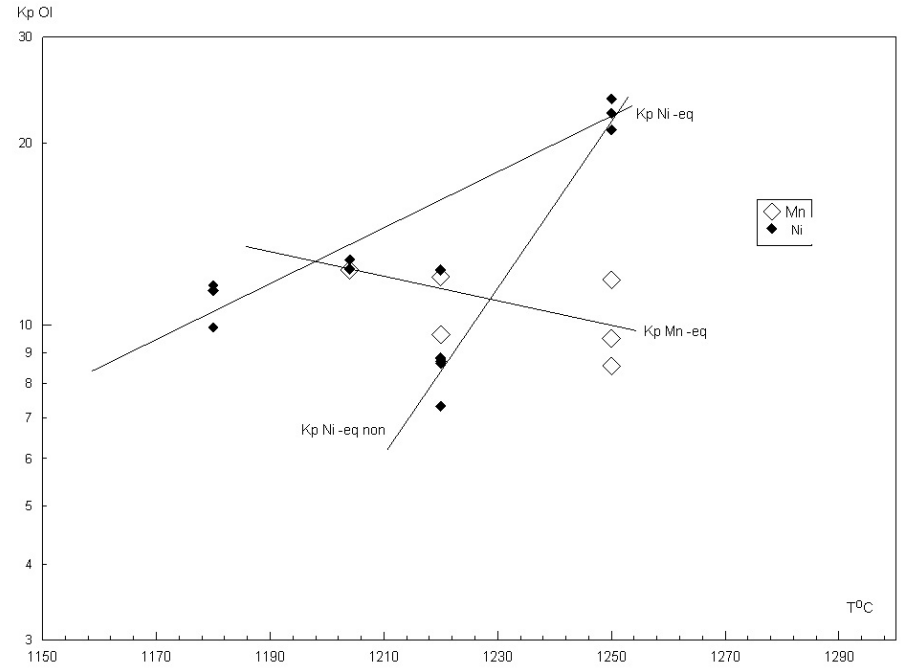


Рисунок 3.29 Кр оливина в опытах по плавлению турьяита (линии показывают тренды изменения величины Кр) по данным микрозондового анализа.

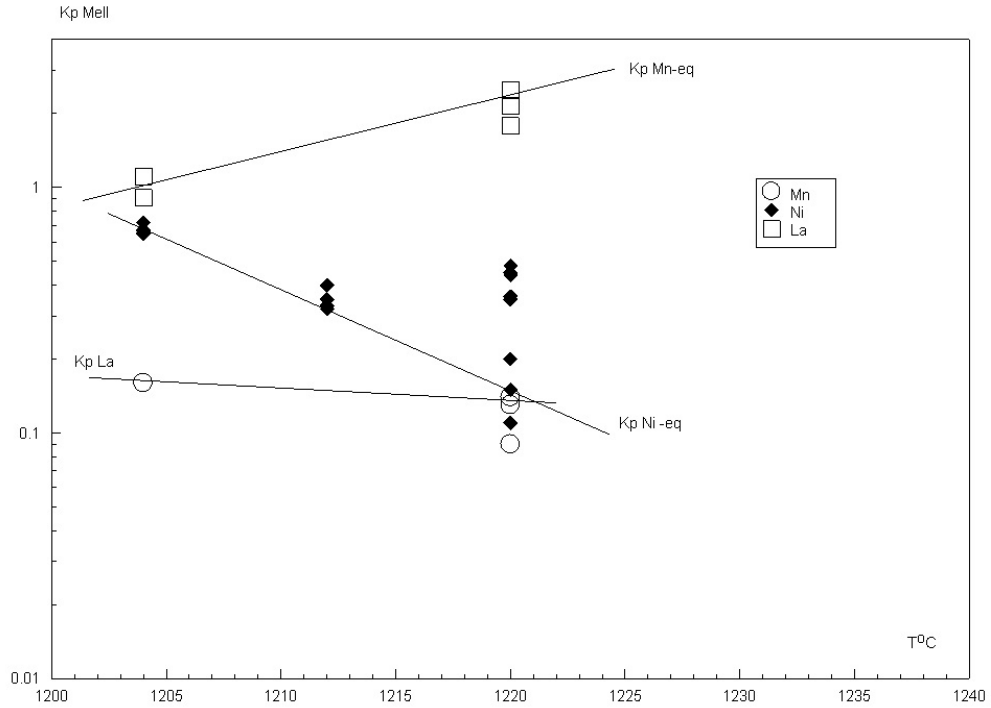


Рисунок 3.30 Кр мелилита в опытах по плавлению турьяита (линии показывают тренды изменения величины Кр) по данным микрозондового анализа.

По нашим данным Кр марганца очень высоки у мелилита (около 2), они опускаются ниже 1 только в опытах при 1200 Cº. Высокие Кр марганца подтверждаются высокими содержаниями марганца 0.8-6% в составах мелилитов, приведенных в работах [Stoppa & Sharygin, 2009; Foley et al., 2002]. Кр никеля мелилита меньше единицы, но сильно возрастают с падением температуры от 0.2 до 0.7. На величине Кр Ni пироксена сильно сказывается изменение состава расплава с падением температуры, в результате при

снижении температуры величина Кр не возрастает, а снижается от 0.8 до 0.32. Кр хрома для пироксена почти не меняется, остается на уровне 0.5.

Редкоземельные элементы в мелилите почти не фракционируют, величины Кр тяжелых и легких близкие. Резкое снижение Кр лантана подтверждается данными микрозонда. Кр не меняются при незначительно изменении температуры равновесия.

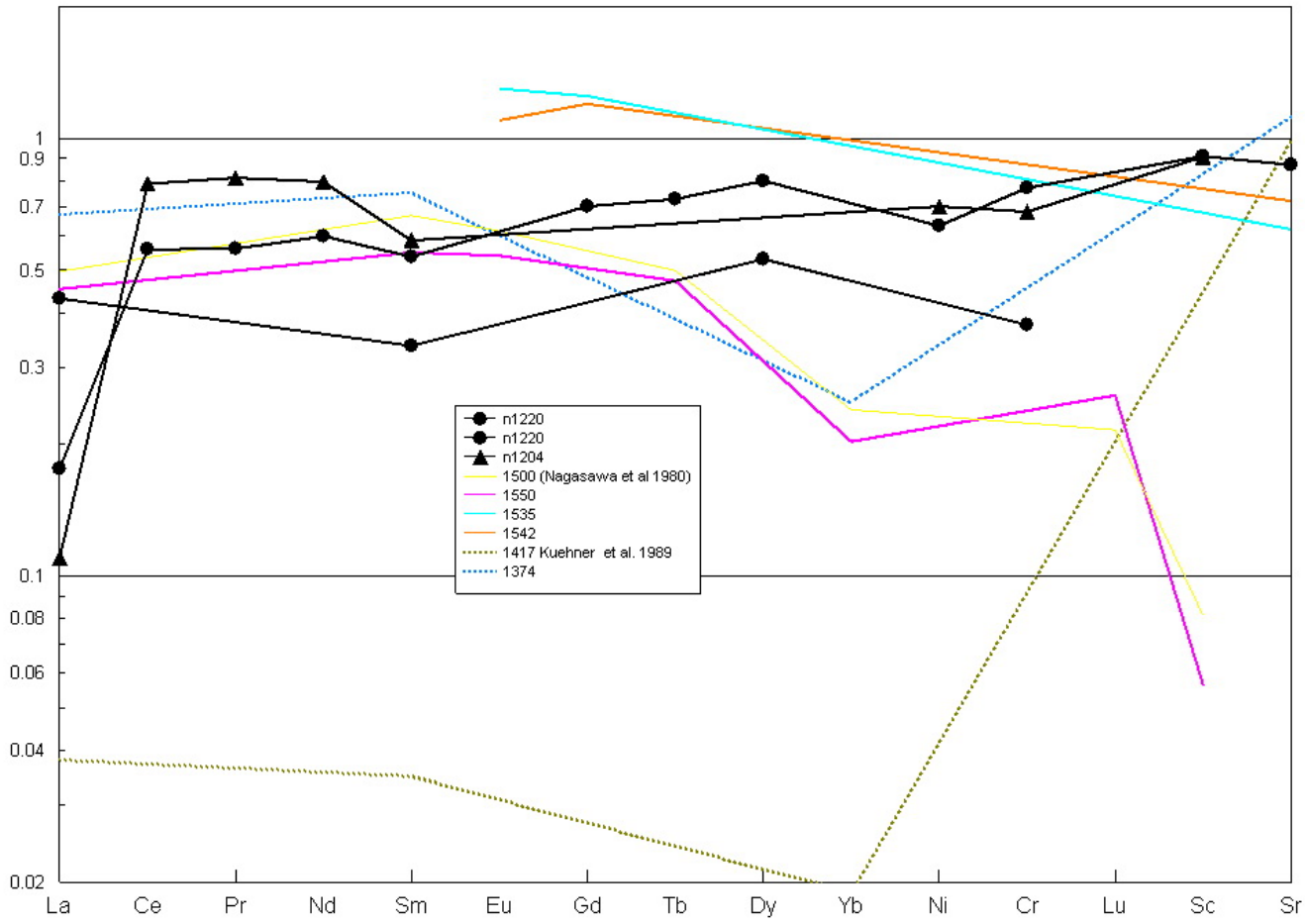


Рисунок 3.31. Кр мелилита в опытах по плавлению турьяита (черные линии) по данным SMS анализа. Литературные экспериментальные данные с указанием температур равновесия в C° [Nagasawa et al., 1980; Kuehner et al., 1989]

Полученные величины Кр редкоземельных элементов близки к величинам в природных образцах, но достаточно сильно отличаются от Кр в экспериментах. На рис.3.30 приводится сравнение наших данных с экспериментальными данными других авторов. Наиболее важным механизмом, приводящим к вариациям величин Кр в турьяитовых расплавах, является кинетика протекания перитектической реакции растворения мелилита и кристаллизации пироксена. Влияние этого процесса приводит к появлению обратной зависимости от температуры величин Кр Ni оливина и пироксена, Кр Mn мелилита (снижение величины с падением температуры). Полученные величины Кр TR мелилита близки к природным. Они слабо меняются в пределах группы TR, исключительной

особенностью является резкое снижение Кр лантана относительно других редкоземельных элементов.

3.8. Экспериментальная оценка Кр в лампроите

Для уточнения влияния давления на распределение Zr, Hf и получения новых данных по Кр в щелочных расплавах было проведено несколько опытов на установке цилиндр-поршень (ГЕОХИ РАН) с составом шихты, отвечающей среднему лампроиту Алдана в интервале температур 1150-1250 С° и в условиях насыщенности водой (3.9-10%) в ампулах форстеритового состава. Выдержка составляла 1 ч. Фугитивность кислорода отвечала буферу QFM. Подробно экспериментальная методика и установка описана в работе [Ходырев & Слуцкий, 1993]. Методика добавления редких элементов в шихту и методика анализа на микрозонде рассмотрена нами разделе 3.6. Плавление лампроита проходит в довольно узком интервале температур. При 1200 градусах доля расплава составляла 90% с редкими кристаллами оливина и слюды. При 1150°С доля расплава составляла не более 20%.

Таблица 3.26. Состав стекол (основной массы) в опытах по данным микрозондового анализа. Все опыты выполнены при давлении 25кбар, первые 2 анализа валовый состав шихты без добавления Zr и Hf.

ТС	шихта	N анал.	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MgO	CaO	K2O	Na2O	P2O5	ZrO2	HfO2	Сумма
1300	1	ш.1	45.41	2.46	6.67	9.65	16.77	10.48	5.40	2.69	0.48			100.34
1300	3	ш.3	43.20	2.44	7.20	8.21	16.50	10.41	4.87	2.76	4.42			100.19
1250	1	28	46.65	2.48	7.94	7.48	15.13	12.60	5.05	1.86	0.81	0.623	0.677	86.25
1250	1	27	45.75	2.53	8.20	7.35	15.44	12.86	5.11	1.84	0.93	0.592	0.41	84.15
1250	1	26	44.60	2.61	8.10	8.07	15.76	13.24	4.75	2.02	0.86	0.559	0.493	81.65
1200	1	36	45.72	3.60	12.71	7.52	10.91	15.44	0.83	2.84	0.43	0.226	0.057	99.71
1200	1	34	44.83	4.16	12.95	6.59	9.91	17.19	0.35	2.71	0.31	0.167	0.048	101.15
1180	3	9	43.65	3.75	10.62	10.95	6.51	7.22	5.08	5.71	10.51	5.04	3.447	99.13
1180	1	35	43.27	3.86	17.39	9.33	4.11	9.86	2.47	6.39	1.32	0.442		101.89
1180	1	4	46.52	3.43	18.19	8.78	4.02	10.03	2.59	6.44		0.25	0.5	99.41
1180	1	5	47.44	3.58	18.30	8.30	3.99	9.38	2.65	6.36				98.51
1180	1	2	46.41	3.46	18.31	8.82	4.00	9.54	2.62	6.83				98.08
1180	3	22	46.06	3.31	7.18	10.33	3.62	7.15	3.33	4.97	14.05	6.486	5.229	95.74
1180	3	25	42.86	2.43	4.75	9.97	3.03	12.50	2.88	6.32	17.26	7.109	4.902	99.7
1150	3	20	45.24	3.93	6.07	7.42	1.51	12.18	2.63	5.72	15.30	7.116	6.118	97.09
1150	3	19	40.93	0.97	5.44	7.12	1.33	15.30	1.07	4.14	21.71	8.579	6.173	100.16
1150	3	11	39.46	2.54	4.79	8.44	1.30	15.76	1.48	5.23	21.00	8.109	6.018	97.8
1150	3	21	44.65	2.83	6.47	10.96	1.25	7.49	1.38	6.54	18.44	7.494	5.316	97.38
1150	3	30	43.08	2.08	4.66	9.67	1.21	11.69	1.90	7.93	17.76	7.219	5.519	97.27
1150	3	31	42.69	1.62	5.14	9.40	1.24	10.71	2.27	9.05	17.87	7.459	5.409	93.01
1150	3	13	48.08	2.18	5.98	5.98	0.97	13.58	2.01	4.98	16.25	7.532	6.753	93.17
1150	3	14	47.55	1.95	5.91	5.65	0.75	12.55	2.06	6.27	17.31	7.979	6.336	95

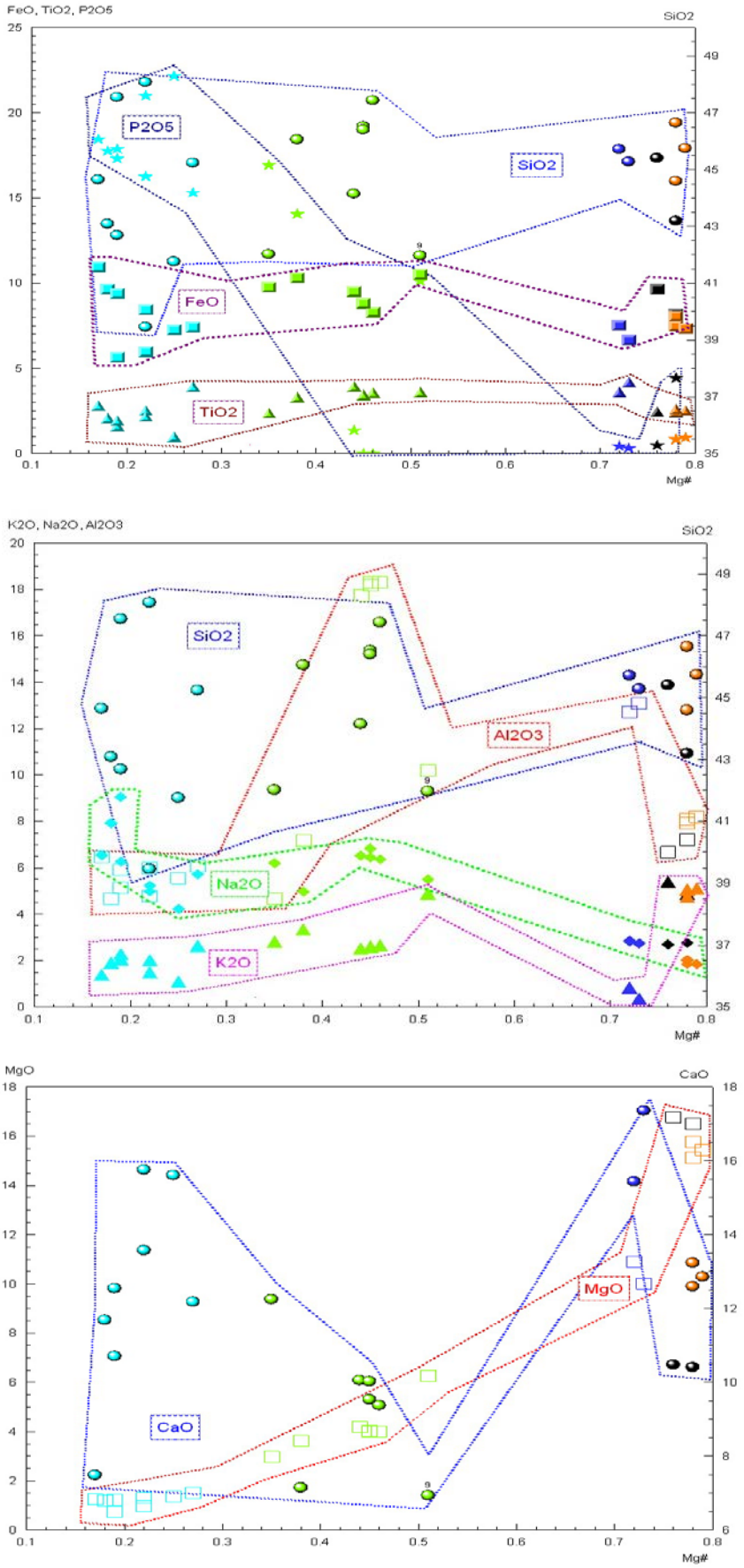


Рисунок 3.32. Вариации состава стекол по основным компонентам (масс.%) в зависимости от магнезиальности (Mg#). Черные маркеры –исходный состав шихты, Оранжевые – стекла при 1250ºС, Синие - при 1200 ºС, Зеленые - при 1180 ºС, Голубые - при 1150 ºС, Из-

за разброса данных анализа изменение состава расплава нарисовано на графиках в виде области составов (см. детально в тексте).

Работа осложнялась тем, что по кинетическим причинам чистое щелочное стекло в опытах не формировалось, а было представлено мелкозернистой массой, состоящей из лейст слюды, пироксена и рудных минералов. Это обстоятельство сильно затрудняет оценку состава расплава, , поэтому нам приходилось пользоваться расфокусированным пучком. (поскольку при в анализ точке соотношение пироксена слюды и интерстициального стекла отлично от среднего). Ширина сканированной площадки при анализе менялась от 20x20 до 50x50 микрон. Использовались две шихты с переменными содержаниями циркония и гафния. Одна из них (шихта 3) содержала дополнительно более 4 % P2O5.

Мы рассчитывали дополнительно оценить величины Кр фосфора для пироксена. По-видимому, растворимость фосфора в расплаве была очень велика, из-за чего в продуктах опытов апатит не наблюдался.

Изначальная концентрация добавленных в шихту Zr и Hf была выше, чем уровень растворимости в расплаве этих элементов, поэтому кристаллизовалась собственная циркониевая фаза - бадделеит. Бадделеит присутствовал в продуктах опытов и характеризовался Zr/Hf отношением 0.85 и содержал около 4% TiO2. Результаты анализа представлены на рис 3.32 и в табл. 3.27. При 1250ºC в стекле не наблюдалось ликвидусных фаз.

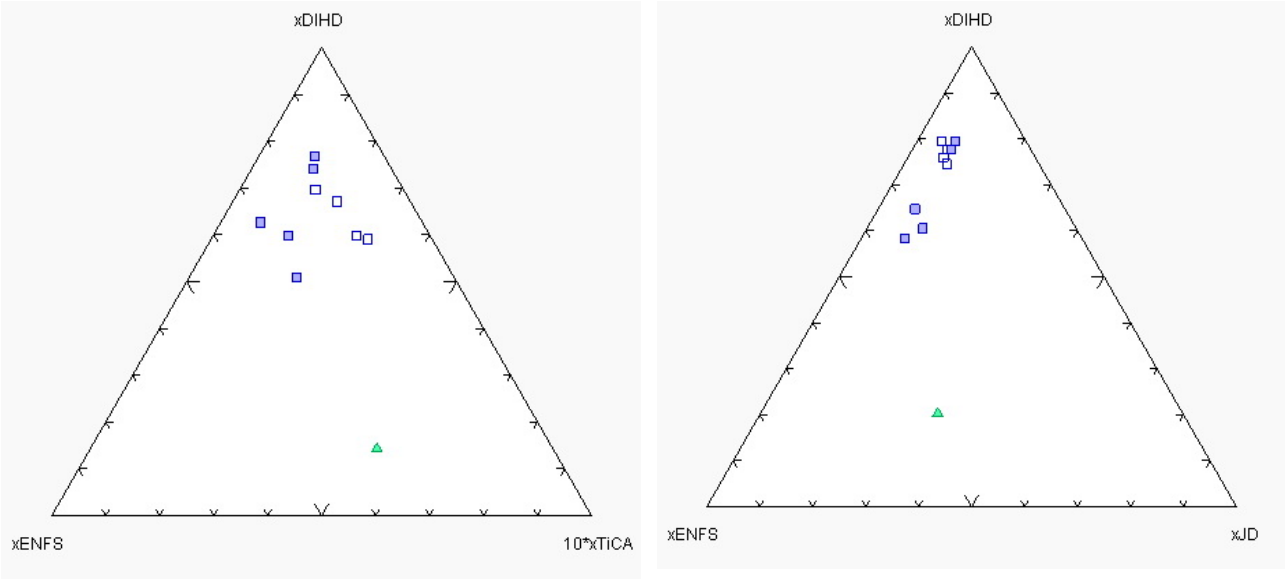


Рисунок 3.33. Вариации состава пироксенов в опытах при различных температурах. Зеленый треугольник – 1200ºC, Синий залитый квадрат - 1180ºC, синий незалитый квадрат - 1150ºC.

При 1200ºС появлялись единичные кристаллы, но стекла было более 80%. Ниже по температуре кристаллизация была очень активна, доля стекла резко падала. При более низких температурах (1130°С) стекло обнаружить не удалось.

Как видно из графиков (Рис. 3.32), содержание щелочей, кремния, железа, титана и особенно SiO2 после 1180ºС сильно колеблется, но остается на одном уровне. Причиной этого, как нам представляется, может быть сложность анализа неоднородной закалочной основной массы (мы пытались снять эту проблему, проводя анализ расфокусированным зондом).

Таблица 3.27. Состав минералов в опытах по данным микрозондового анализа. Все опыты выполнены при давлении 25 кбар (Bd – бадделеит, Grnt – гранат, Ol – оливин, Cpx – клинопироксен).

TC	1150	1200	1200	1150					1180				1200
фаза	Bd	Grnt	Ol	Cpx									
N анал.	15	3	32	17	12	1	5+	4+	24	23	6	2	1
SiO2		39.87	39.86	55.44	54.02	54.67	52.6	52.98	53.87	54.75	54.69	53.01	50.78
TiO2	4.47	0.64	0.23	0.6	2.137	0.65	0.6	1.1	1.01	0.88	0.83	1.08	1.73
Al2O3	0.1	4.04	0.27	2.13	1.81	2.22	4.35	4.451	2.99	2.49	2.50	2.73	13.94
FeO	1.87	17.78	22.75	3.93	6.03	3.67	3.63	3.73	4.34	4.73	4.11	3.8	11.08
MgO		31.62	36.14	17.13	13.95	17.35	17.43	18.83	16.89	16.7	17.20	17.06	6.8
CaO	0.25	2.38	0.69	20.4	13.15	19.74	15.02	15.02	19.3	19.71	18.86	19.99	11.06
K2O	0.07	0.65	0.01	0.065	0.11	0.04	0.165	0.03	0.08	0.07	0.28	0.06	0.23
Na2O		1.87	0.06	1.034	3.959	1.07	1.22	1.05	1.4	1.26	1.09	1.18	2.84
P2O5				0.174	0.247	0.11	1.664	0.7	0.85	0.31	0.45	0.286	
ZrO2	40.13	0.04		0.34	2.11	0.28	0.11	0.077	0.069	0.6	0.51	0.49	
HfO2	46.86	0.18		0.48	3.74	0.31	0.917	0.89	0.82	0.77	0.44	0.92	
Total	93.62	99.07	100.02	101.72	101.26	100.1	98.8	99.55	102.22	102.26	100.95	100.6	98.46
				Катионные количества									
O_Sum				3.89	3.98	4.00	3.99	4.00	3.95	3.96	3.98	3.96	3.99
Si				1.922	1.980	1.938	1.9638	1.9256	1.969	1.94	1.9876	1.994	1.983
Al^{IV}				0.1355	0.0292	0.0635	0.0424	0.0729	0.0544	0.0793	0.0210	0.0239	0.0236
Al^{VI}				0.5005	0.0780	0.0632	0.0629	0.0441	0.1390	0.1139	0.0693	0.0554	0.0715
Al				0.6361	0.1072	0.1266	0.1053	0.1170	0.1934	0.1932	0.0903	0.0792	0.0951
Fe				0.3611	0.1249	0.1306	0.1424	0.1153	0.1151	0.1154	0.1183	0.1877	0.1116
Fe2				0.3611	0.1249	0.1306	0.1424	0.1153	0.1151	0.1154	0.1183	0.1877	0.1116
Ti				0.0508	0.0395	0.0539	0.0478	0.0544	0.0545	0.0606	0.0307	0.1662	0.0281
Mg				0.3948	0.9330	0.9066	0.8959	0.9230	0.9841	1.0382	0.9194	0.7745	0.9414
Ca				0.4619	0.7351	0.7445	0.7599	0.7773	0.6094	0.5949	0.7872	0.5249	0.7697
Na				0.2146	0.0766	0.0976	0.0881	0.0832	0.0898	0.0754	0.0722	0.2859	0.0757
K				0.0114	0.0129	0.0036	0.0031	0.0028	0.0080	0.0016	0.0030	0.0054	0.0019
				Миналы пироксена									
JD				17.25	6.78	5.58	5.60	3.94	7.86	5.97	6.20	5.38	6.30
TiCA				3.88	1.27	2.80	1.89	3.26	0.53	1.64	0.94	1.16	1.04
EN				9.86	9.24	8.56	7.00	8.14	16.97	19.45	6.39	12.71	8.07
FS				13.79	5.43	5.77	6.34	5.15	4.62	4.48	5.29	9.12	4.91
ChRM				20.96	0.00	0.00	0.00	0.00	3.31	2.87	0.00	0.00	0.00
ENFS				23.83	14.67	14.33	13.34	13.29	21.59	23.93	11.68	21.82	12.99
DIHD				10.43	62.62	62.95	65.82	66.22	45.12	41.66	69.50	49.82	66.69

Другой причиной может быть недостаточная длительность выдержки на изотерме, из-за чего расплав не успевал прийти в равновесие с активно кристаллизующимися фазами – слюдой и пироксеном. Не исключено также наличие реакции гранат + оливин + вода = пироксен + флогопит. Такое предположение, позволяет сделать единичный анализ граната, обнаруженного в продуктах опытов при 1250ºС. Таким образом, по-видимому, исследованный состав представлял систему, близкую к эвтектической смеси. Незначительное фракционирование магния, фосфора и алюминия объясняется изменением степени кристаллизации системы.

Состав клинопироксена характеризуется низким содержанием TiO2 – 0.6% и Na2O - 1%. Отсутствует эгириновый минал, возможно из-за низкой (QFM) фугитивности кислорода. В пироксене нет избыточного кальция в виде чермакового или эсколового минала. Закалочный пироксен из основной массы характеризуется повышенным содержанием Na2O – 4% и TiO2 –2% (анализ 12 из табл. 3.27). В целом, оценка равновесности по величине Kd железа-магния и содержанию жадеитового компонента дает близкие к эксперименту температуры равновесия, но для некоторых анализов рассчитанная величина Kd < 0.2 (интервал 0.05-0.19), что может говорить о неравновесности пироксена в опытах. В то же время для уже упомянутого высоконатриевого пироксена Kd равно 0.26 (равновесное значение).

Кристаллизация флогопита начинается при 1200ºС. Хотя наблюдаются достаточно сильные вариации в его составе, определенной зависимости от температуры равновесия нами не выявлено. Состав слюд близок к слюдам из природных камофугитов [Stoppa & Cundari, 1995]. Высокие содержания титана и магния - характерные особенности слюд

Высокие содержания циркония и гафния в расплаве позволяют с помощью разработанной методики измерения этих элементов на микрозонде оценить величины Кр для пироксена и флогопита. Измерения проводили по программе TRACE. В связи с неоднородностью закалочной основной массой в опытах анализ стекол проводили расфокусированным пучком. Это обстоятельство и вероятная неравновесность минералов и расплава в опытах приводит к значительной неопределенности в интерпретации полученных результатов. Несмотря на значительные колебания величин Кр пироксена, можно с уверенностью утверждать, что Кр гафния в несколько раз выше, чем Кр циркония. При небольшой разнице в температурах опытов, температура на величине Кр почти не сказывается. Некоторая тенденция снижения величины Кр гафния отмечается на левом рисунке 3.34, однако для циркония этого нет. Колебания Кр циркония более значительны - составляют почти порядок величин. Возможно, это связано с низким содержанием в пироксене и

соответственно большой аналитической ошибкой определения концентраций (до 20-30 относительных %).

На графике Кр можно выделить две группы точек. Одна отвечает, по-видимому, равновесным значением Кр, другая получена при анализе неравновесных составов пироксенов. Величина неравновесного Кр циркония значительно ниже. По видимому, при данных температурах, времени выдержки в 1 час было недостаточно для получения однородного по распределению редких элементов состава системы. Кроме того при анализе сложно отличить закалочные кристаллы от вкрапленников, поскольку кристаллизация идет очень хорошо, и формируются довольно крупные кристаллы пироксена в основной массе. Полученные данные подтверждают наши результаты в других щелочных системах, Кр Zr < Hf. Отличительной особенностью являются чрезвычайно низкие значения измеренных Кр пироксен-расплав. Вероятно, это связано с низкой долей в составе пироксена субкальциевых миналов – Чермака и Эскола.

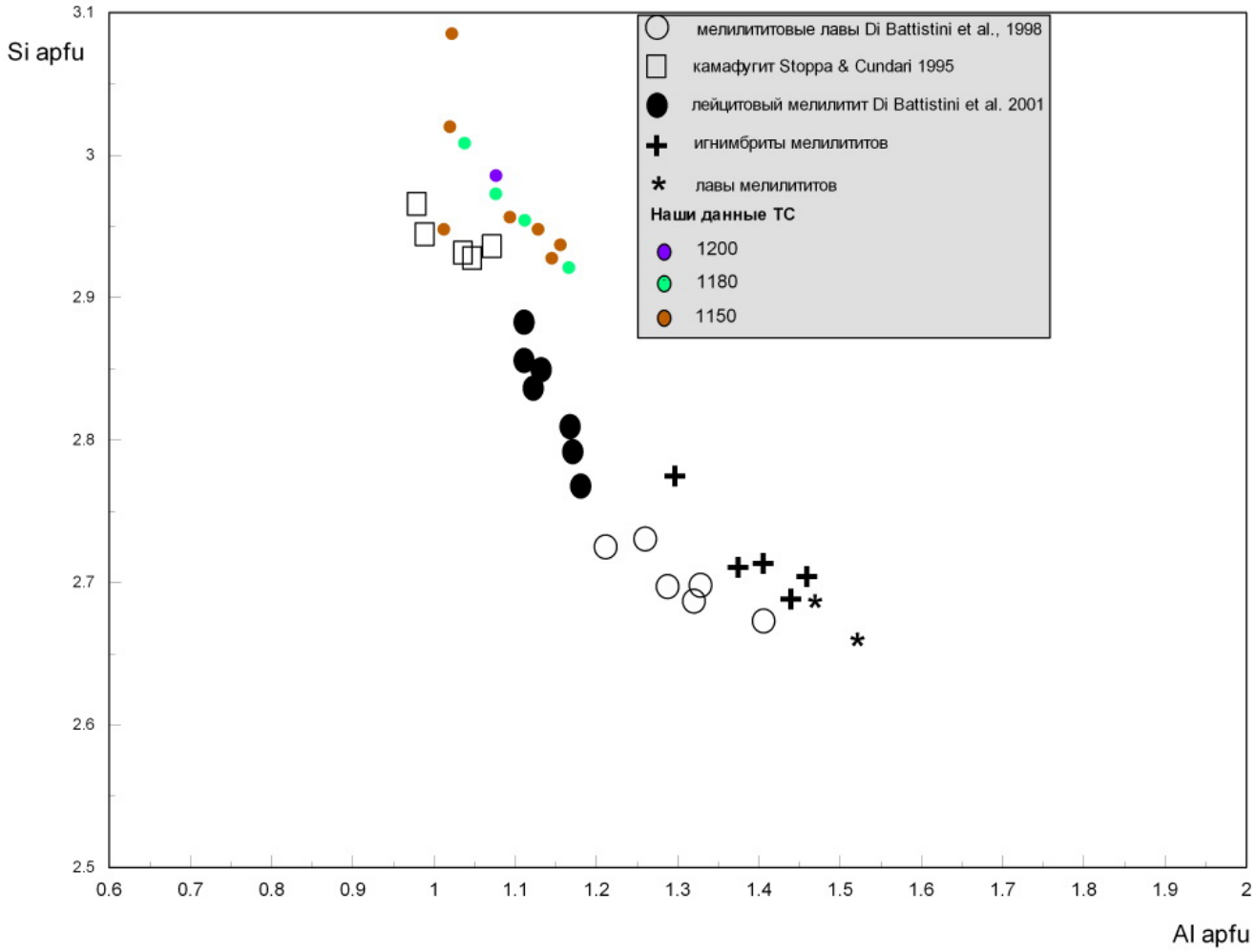


Рисунок 3.34. Вариации состава флогопитов в опытах при различных температурах. Темно-синяя точка – 1200ºС; Зеленые - 1180ºС; коричневые - 1150ºС.

Этому способствует относительно высокие содержание кремнезема в лампроитовых расплавах, что отличает эти расплавы от мелилититовых ларнитнормативных магм.

Насыщенность водой наших расплавов обусловила раннюю кристаллизацию слюды (не мене 1200ºС). В природе вполне вероятна еще более высокотемпературная кристаллизация слюд, поскольку для щелочных расплавов характерны повышенные содержания фтора, который обуславливает увеличение температурной стабильности флогопита [Foley et al., 1987].

С учетом этого, возможное фракционирование редких элементов слюдами на магматической стадии вполне вероятный важный фактор, определяющий геохимию водосодержащих щелочных расплавов. С этой точки зрения, первые экспериментальные данные по Кр Zr и Hf, полученные нами, представляют большой интерес. Колебания величины Кр для флогопита больше, чем для пироксена. Это объясняется более низкими содержаниями редких элементов и меньшим размером кристаллов, что затрудняет анализ. Величины оказались очень низкими (Кр Zr меньше Кр Hf).

Таблица 3.28. Состав слюд в опытах по данным микрозондового анализа. Все опыты выполнены при давлении 25кбар (анализы приведены без содержания ZrO2 и HfO2, которые составляют <0.5%).

T °C	1200	1180			1150							
Анализ	29	3	4	5	16	7	10	1+	18	2+	-3	-2
SiO2	41.95	42.40	41.68	41.03	41.69	42.05	42.20	39.10	42.18	42.44	44.45	41.10
TiO2	2.61	2.66	2.87	2.69	2.77	2.14	4.80	1.70	2.70	2.55	2.57	2.70
MgO	21.80	22.75	21.45	21.94	21.97	23.56	18.13	23.60	22.41	22.59	23.78	21.60
FeO	4.85	4.58	6.93	5.19	5.03	3.87	2.60	5.45	4.94	4.93	4.94	5.46
Na2O	0.57	0.38	0.36	0.29	0.35	0.33	0.37	0.34	0.30	0.55	0.29	0.34
K2O	9.93	10.55	9.44	10.27	10.29	9.35	12.77	7.52	10.66	10.71	10.69	10.52
CaO	0.28	0.23	0.14	0.11	0.13	0.21	0.16	0.14	0.12	0.19	0.09	0.10
Al2O3	12.03	13.03	13.09	13.63	13.93	12.87	11.87	11.40	13.71	13.56	13.02	13.93
P2O5	0.62	0.09	0.07	0.08		0.22	1.18	0.03	0.06	0.39	0.07	0.02
Сумма	94.62	96.66	96.03	95.21	96.15	94.60	94.08	89.28	97.07	97.90	99.90	95.77
	Катионные доли (расчет на 8 катионов)											
Si	3.0195	2.9724	2.9560	2.9272	2.9366	2.9852	3.0848	2.9475	2.9475	2.9538	3.0079	2.9206
Al	1.0202	1.0767	1.0941	1.1457	1.1562	1.0770	1.0226	1.0128	1.1288	1.1124	1.0383	1.1666
Al^{IV}	0.9805	1.0276	1.0440	1.0728	1.0634	1.0148	0.9152	1.0128	1.0525	1.0462	0.9921	1.0794
Al^{VI}	0.0397	0.0491	0.0501	0.0729	0.0928	0.0621	0.1074	0.0000	0.0763	0.0662	0.0462	0.0872
Ti	0.1413	0.1403	0.1531	0.1443	0.1465	0.1144	0.2639	0.0964	0.1420	0.1337	0.1308	0.1443
Fe	0.2919	0.2682	0.4110	0.3097	0.2965	0.2295	0.1589	0.3435	0.2884	0.2867	0.2795	0.3244
Mg	2.3396	2.3770	2.2676	2.3330	2.3070	2.4936	1.9756	2.6519	2.3347	2.3432	2.3987	2.2880
Ca	0.0214	0.0169	0.0106	0.0085	0.0100	0.0158	0.0125	0.0113	0.0092	0.0143	0.0065	0.0076
Na	0.0788	0.0516	0.0489	0.0397	0.0475	0.0460	0.0524	0.0497	0.0405	0.0737	0.0380	0.0468
K	0.9114	0.9434	0.8540	0.9350	0.9243	0.8472	1.1908	0.7231	0.9505	0.9505	0.9227	0.9536
Сумма кат.	7.82	7.85	7.80	7.84	7.82	7.81	7.76	7.84	7.84	7.87	7.82	7.85
H2O	2.013	1.982	1.971	1.951	1.958	1.990	2.057	1.965	1.965	1.969	2.005	1.947

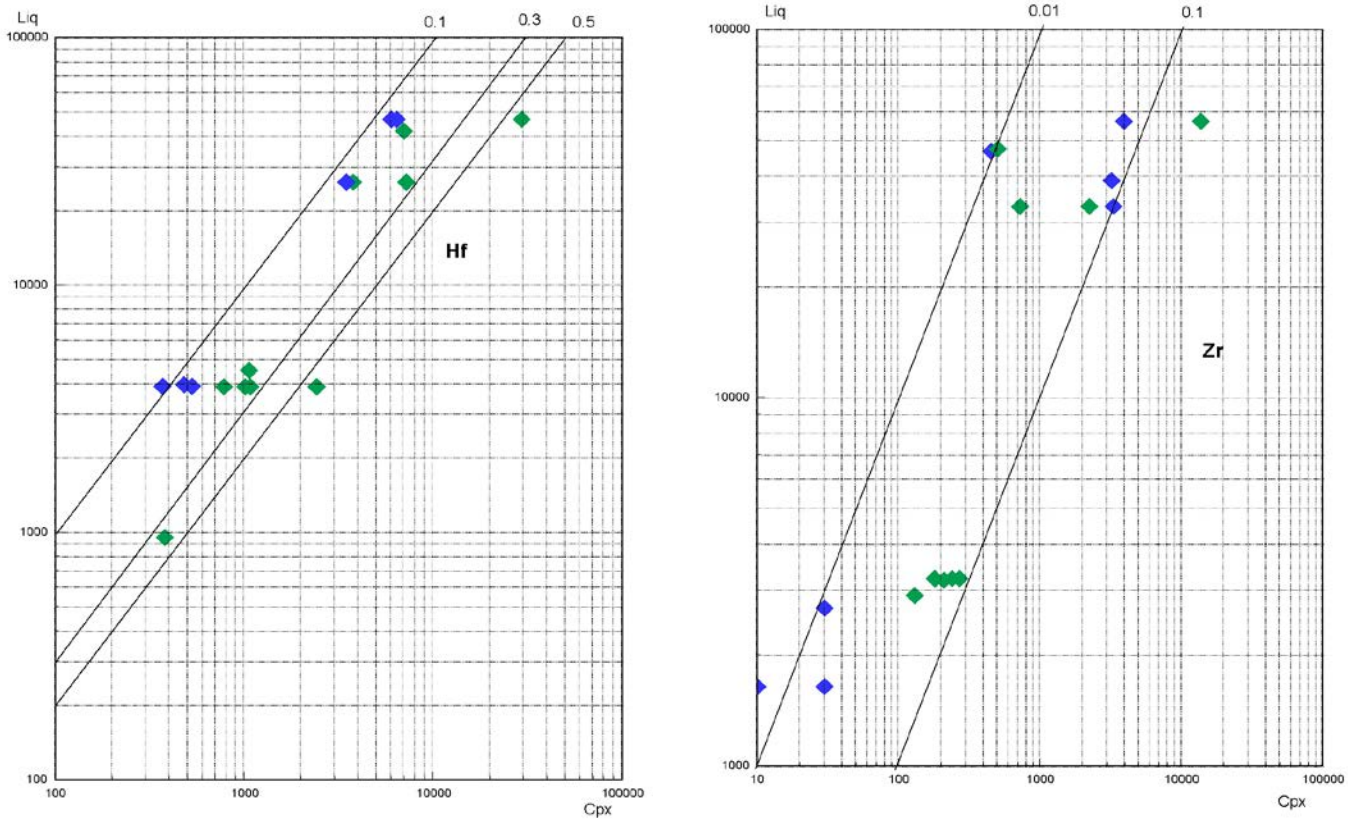


Рисунок 3.35. Содержание Hf и Zr в стеклах и пироксене и величины Кр (цифры возле линий на графике) в опытах при 25 кбар. Синие точки - 1180 ºС, зеленые - 1150 ºС.

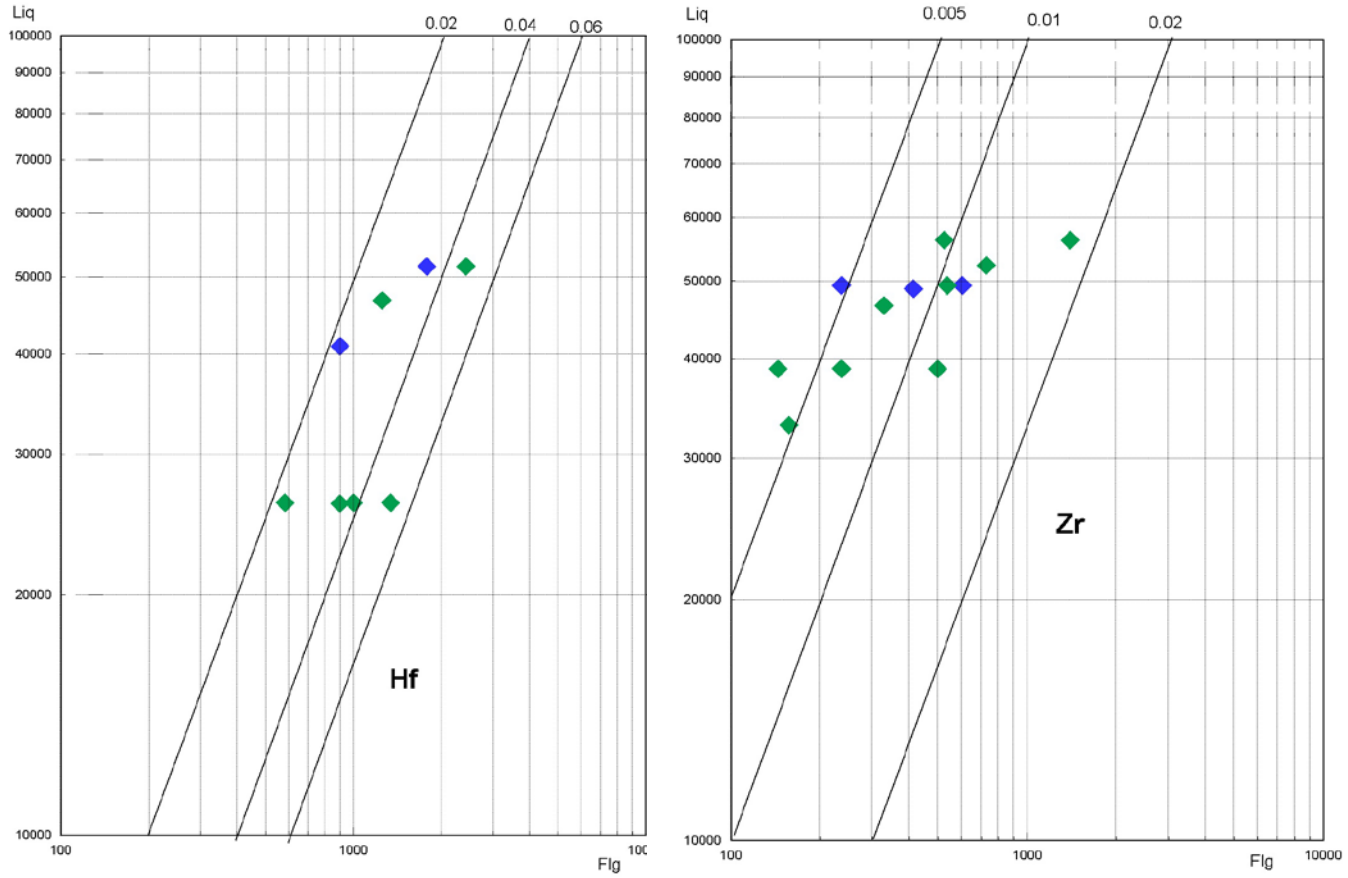


Рисунок 3.36. Содержание Hf и Zr в стеклах и слюде и величины Кр флогопита (цифры возле линий на графике) в опытах при 25 кбар по плавлению лампроита. Синие точки - 1180 ºС, зеленые - 1150 ºС.

Таблица 3.29. Содержание Zr и Hf в продуктах опытах (ppm) по данным микрозондового анализа. (n = число измерений, при расчете концентраций и величин Kp гафния используется поправка на концентрацию Zr согласно разработанной методики).

ТС	Конц. минерал			Конц. расплав			Kp	
	Hf	Zr	n	Zr	Hf	n	Zr	Hf
	Флогопит							
1180		603	4	49351	51486	3	0.01	
1150	1001	236	5	38835	26063	2	0.01	0.04
1180	898	413	3	48873	40911	6	0.01	0.02
1150		727	5	52280	48097	2	0.01	
1150		328	5	46580	36997	5	0.01	
1150	583	498	6	38835	26063	2	0.01	0.02
1150	2424	536	7	49351	51486	3	0.01	0.05
1150	1340	144	4	38835	26063	2	0.00	0.05
1150	898	157	4	33023	26006	2	0.00	0.03
1180	1781	236	5	49351	51486	3	0.00	0.03
1150	1253	1396	3	56211	46675	3	0.02	0.03
1150		524	5	56211	46675	3	0.01	
	Пироксен							
1150	130		4	2896		5	0.04	
1150	240	1080		3220	3867	6	0.07	0.28
1150	270	780		3220	3867	6	0.08	0.20
1180	30	480		2680	3946	4	0.01	0.12
1150	210	1060		3190	4508	5	0.07	0.24
1150	180	1010		3220	3867	4	0.06	0.26
1150		380		259	950	4		0.40
1180		530		1638	3883	5		0.14
1180		370		1638	3883	5		0.10
1150	2247	3774		33023	26006	2	0.07	0.15
1180	3938	6012	6	56211	46675		0.07	0.13
1180	3335	3475	10	33023	26006		0.10	0.13
1150	182	2419		3220	3867		0.06	0.63
1150	13792	29455		56211	46675	3	0.25	0.63
1180	453	6430		46626	46577		0.01	0.14
1180	3230	7218	5	38835	26063		0.08	0.28
1150	504	7005	4	47300	41834		0.01	0.17
1150	724	7226	5	33023	26006	2	0.02	0.28

Причем по сравнению с пироксеном разница между Kp Zr и Hf меньше. Это интересное явление, поскольку возможно является редкоэлементным природным буфером (относительно пироксена) для сохранения постоянства Zr/Hf отношения при частичном плавлении флогопитсодержащей мантии.

Наши данные показывают, что низкие величины Kp (< 1), обусловленные высокой щелочностью расплава и давлением, приводят к формированию расплавов с высоким содержанием Zr и Hf при частичном плавлении мантийного материала, содержащего флогопит. Обращает на себя внимание зависимость Kp от концентрации Zr и Hf в расплаве. Величина Kp растет при увеличении содержания редкого элемента.

3.9. Заключение

Проведенные экспериментальные исследования, анализ природных образцов и систематизация литературных данных позволили выявить существенное фракционирование редких литофильных элементов в равновесиях пироксен-расплав, мелилит-расплав, шпинель-расплав. Если в природных образцах эти наблюдения могли бы быть подвергнуты сомнению и объяснены мелкими включениями редкометальных собственных минералов, то данные эксперимента однозначно указывают на разницу в величинах Кр Zr и Hf. В чем заключается кристаллохимическая причина такого различия пока остается неясным, поскольку таких исследований до сих пор не проводилось. Для клинопироксенов достаточно подробно изучен механизм изоморфизма циркония, гораздо хуже исследовано вхождение в структуру остальных литофильных элементов. Цирконий и гафний легко входят в решетку пироксена по сравнению с другими литофильными элементами (Nb, Ta, Th, U). Об этом свидетельствует тот факт, что в ряде щелочных пород, обогащенных ZrO_2, пироксены часто содержат несколько процентов двуокиси циркония, иногда до 10% [Jones & Peckett, 1980; Larsen, 1976], и до 0.5% HfO_2 [Larsen, 1976], но не содержат повышенных содержаний остальных элементов. Предполагается существование нескольких механизмов изоморфизма циркония. Для природных щелочных пироксенов замещение на Ti осуществляется в так называемом FM-NAZ минале - $Na(Ti, Zr)_{0.5}(Fe^{2+}, Mg)_{0.5}Si_2O_6$. Эта точка зрения поддерживается Лоттой Ларсен [Larsen, 1981; Larsen, 1976], Джонс и Пачека [Jones & Peckett, 1980] и рядом других исследователей [Кухаренко и др., 1960; Wagner & Guille, 1988]. Они основываются главным образом на факте обратной корреляции между содержаниями титана и циркония в пироксене и стехиометричности расчетов составов природных пироксенов. Косвенное подтверждение эта точка зрения получила в результате работы Федерико с соавторами [Federico et al., 1988]. Их структурные исследования калиевого фасаита показали, что цирконий занимает преимущественно Ml позицию вместо Ti. С другой стороны, Дун и Мак-Калум в своих экспериментальных исследованиях [Dunn & McCallum, 1982] выявили прямую корреляцию между содержаниями Al и ZrO_2 в позиции T и выдвинули предположение о существовании $CaZrA1_2O_5$ минала. Точки в этом вопросе не поставлено, возможно, это конкурирующие механизмы, а может быть, они проявляются в зависимости от условий кристаллизации. Вхождение Nb, Ta, Th, U в структуру пироксена остается неисследованным. Наиболее вероятным механизмом внедрения Nb и Ta следует считать замещение Ti^{4+}. Однако в высокотитанистых пироксенах не отмечено соответствующего повышения содержаний этих элементов. Кроме того, несмотря на высокие содержания титана в пироксенах, в большинстве случаев Кр Nb намного ниже, чем Zr, что, вероятно,

свидетельствует об иной схеме изоморфизма для Nb, Ta. Интересной особенностью клинопироксенов является тот факт, что во многих случаях отмечаются различия между величинами Kp парных элементов: Kp Th во много раз выше U, Kp Ta больше Nb.

Литературных данных по экспериментальному определению Kp литофильных элементов пироксен-расплав немного. В основном они касаются расплавов нормальной щелочности, но и в них наблюдаются заметные различия в величинах Kp парных редких элементов. Распределение циркония впервые исследовалось Мак Калумом и Хагерти в расплаве высокотитанистого лунного базальта при 1 атм. и температуре 1128°C [McCallum & Charette, 1978]. Величина Kp незакономерно менялась от 0.005 до 0.22 (по мнению авторов, из-за аналитических погрешностей и кинетических осложнений), в среднем составляя 0.12. Изучение близких к базальтам составов в системе Di-Ab-An позднее было проведено Дуном и Мак Калумом, получено близкое значение (0.24) при более высокой температуре (1270°C) [Dunn & McCallum, 1982]. Показана обратно пропорциональная зависимость Kp от температуры. В интервале 1118-1345°C коэффициент распределения менялся от 0.45 до 0.05. Эти авторы, кроме того, показали, что величина Kp не зависит от значения NBO/T (щелочности) расплава, и в интервале концентраций циркония в расплаве 0.08-2% закон Генри выполняется. Эти данные подтверждены работами Ватсона с соавторами, ими было получено Zr 0.32, Hf – 0.36 [Watson et al., 1987, Watson & Ryerson, 1986], чуть позже, то же значение Kp Hf получено Дуном [Dunn, 1987]. Фиджимаки с соавт. впервые оценил Kp Zr, Hf при повышенном давлении (2.05 ГПа, 1150°C), они оказались близки 0.14 [Fujimaki et al., 1984]. При сходных условиях (2.5 ГПа, 1100°C) в опытах Грина и Сая Zr составил 0.1 [Green et al., 1989]. Заметное уменьшение величины Kp в высокобарных опытах (16 ГПа, 1150°C) показано в работе Мориамо с соавторами [Moriyama et al., 1992]. Ими впервые установлена разница между Kp Zr – 0.03 и Hf – 0.01.

Оливин является фазой с низкими и примерно равными величинами Kp. Исключение составляет Kp редкоземельных элементов, для которых, как и для ультраосновных расплавов наблюдается разница величин Kp легких редких земель по сравнению с тяжелыми (LTR<HTR). Низкие температуры равновесия обуславливают очень высокие (>10) Kp Ni, Co, повышается Kp цинка, что приводит к быстрому обеднению расплавов этими элементами.

Основными факторами, определяющими вариации Kp, в рассмотренных щелочных расплавах является недосыщенность расплава кремнием и высокие содержания кальция. Это обуславливает высокое содержание субкальциевых миналов в составе пироксена и росте Kp редкоземельных элементов (прежде всего, тяжелой и средней подгруппы), тория и урана циркония, гафния. Соответственно при этом темп накопления этих элементов при

дифференциации снижается и может даже остановится. Вместе с тем, при эволюции расплавов по нефелинитовому тренду состав пироксенов меняется в сторону возрастания акмитовой составляющей. Так, в наших экспериментах с лампроитом субкальциевые миналы в составе пироксена отсутствуют, и величины Кр низки. Этот пример показывает, что влияние состава расплава на вариации Кр значительно и реализуется через изменение состава пироксена. Соответственно даже на ранней стадии формирования первичных расплавов вероятны большие колебание в величинах Кр и их соотношений. Еще один важный фактор, который определяет возможность сильного изменения Кр в рассмотренных щелочных расплавах, является широкое развитие перетектических реакций в расплавах. Это обуславливает широкое развитие неравновесных ассоциаций зональных кристаллов, колебания величин Кр.

Таким образом, в высокощелочных расплавах - мелилититах и лампроитах - отклонение реперных отношений парных редких элементов вполне возможны, кроме того, если рассматривать эти расплавы как активный подвижный агент, то в очагах плавления мантии они могут радикально менять реперные отношения в первичных магмах и последующих дифференциатах.

В результате изложенных в данном разделе исследований можно сформулировать третье защищаемое положение данной работы:

В высокощелочных расплавах, изученных экспериментально с применением авторских методик анализа редких элементов, коэффициенты распределения Zr и Hf значительно различаются, что установлено для клинопироксена, флогопита и магнетита. Экспериментально оценены величины Кр Ni, Mn, TR мелилита. Более высокие величины Кр редкоземельных элементов в мелилите по сравнению с клинопироксеном, приводят к изменению темпов накопления TR в ходе эволюции мелилититовых расплавов. В фоидитовых расплавах, в отличие от расплавов нормальной щелочности, Zr/Hf отношение при фракционировании возрастает.

Глава 4
Щелочно-базальтовые магмы

4.1. Введение

Щелочно-базальтовые расплавы являются одним из наиболее широко развитых на океанических островах типом магм. Их доля в первичных магмах Атлантики, по нашим расчетам составляет 20% (или без учета Исландии, - 14%). По петрохимической классификации производные этих расплавов относятся к промежуточному (субщелочному) типу между расплавами нормальной щелочности (толеитами) и щелочными (нефелинитами). Они выделены нами в первой главе как четвертый тип первичных магм. Этот тип преобладает на островах: Азорских, Тристан да Кунья, Святой Елены, Ян Майн. В значительных количествах присутствуют на о-вах Канарского архипелага, Исландии, Новоанглийской цепи подводных гор и в других проявлениях внутриплитного магматизма. К типичным вулканитам, которые формируются в результате кристаллизации таких расплавов, относятся щелочные оливиновые базальты и более дифференцированные члены щелочных серий – трахибазальты, трахиандезиты и их разновидности (гаваиты, муджиериты). К более примитивным членам ряда относятся анкарамиты и анкарамитобазальты (они относятся к пикритовому типу). Весь комплекс пород, слагающих щелочно-базальтовые серии, представляет собой устойчивую ассоциацию, объединенную постепенными переходами по минералогическим и петрохимическим характеристикам – состав вкрапленников, содержания основных компонентов и т.п. Эта непрерывность в изменении характеристик интерпретируется как проявление процессов дифференциации в промежуточных магматических камерах. Таким образом, существует представление, что вулканиты, слагающие вулканические серии, являются последовательными порциями расплава, доставленные на поверхность из магматического очага. На примере данных вулканитов можно оценить вариации Кр редких элементов в магматической камере в ходе эволюции щелочно-базальтовых магм, он также представляет значительный интерес для понимания процессов фракционирования редких элементов.

Материалом для рассмотрения щелочно-базальтовых серий послужила коллекция вулканитов, собранная в рейсе НИС «Академик Курчатов» в 1974г. на островах Атлантического океана – Святой Елены, Тристан да Кунья, Гран Канария. Каменный материал был предоставлен для исследования автору Л.Н. Когарко. Кроме того, в рейсах НИС «Академик Борис Петров» автор участвовал в исследовании щелочно-базальтовых

серий островов Тенериф, Ла Пальма, Гран Канария, Мадейра, Фернандо де Норонья, где мы также исследовали вулканиты щелочно-базальтовой серии.

Исследованные вулканиты принадлежат к разным по возрасту сериям. Остров Гран Канария - серия Роке Нубло, 0.5 млн. лет, Святая Елена 7-14 млн. лет и Тристан. Да Кунья 0.1 млн. лет. Это практически неизмененные вулканиты, с большим количеством минералов вкрапленников и мелкокристаллической основной массой.

4.2 Петрохимия пород

Макросостав изученных пород представлен на Рис.4.1 и в табл. 4.1. На рисунке показана область щелочных оливиновых базальтов и производных дифференциатов, которые слагают щелочно-базальтовые серии. Обобщенный петрографический состав серий следующий:

Анкарамиты (анкарамито-базальты) → Щелочные оливиновые базальты → трахибазальты → трахиандезиты → трахиты (фонолиты).

Обобщенная минералогия вкрапленников следующая:

Оливин + пироксен + (плагиоклаз) → Оливин+пироксен+ плагиоклаз → Плагиоклаз +магнетит +пироксен (амфибол) → Микроклин+ плагиоклаз+ пироксен+нефелин

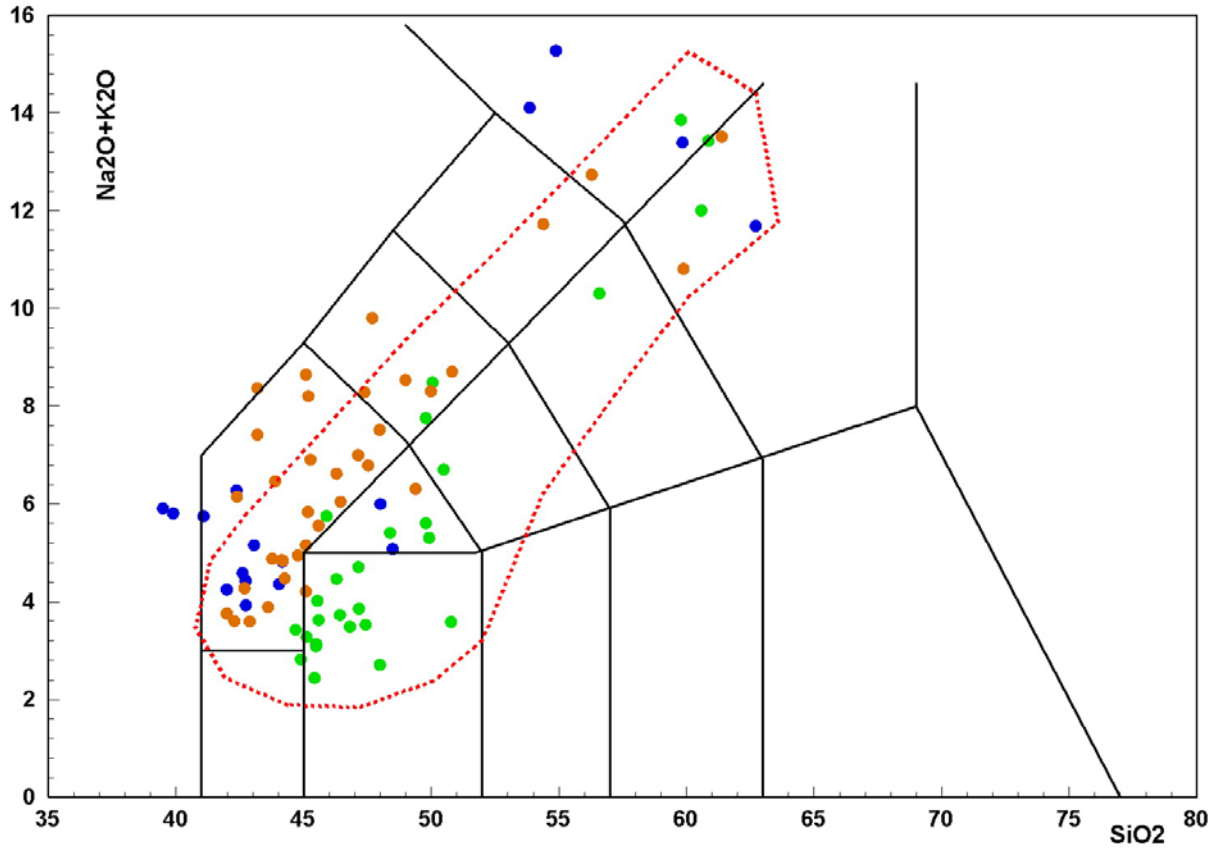


Рисунок 4.1 Составы исследованных пород на классификационной диаграмме. Красная точечная линия ограничивает область вулканитов щелочно-базальтовой серии (серия Гран Канария – синие точки; Святая Елена – зеленые; Тристан да Кунья - коричневые).

На рисунке 4.1 видно, что по основным компонентам наблюдается постепенное изменение состава в вулканической серии, еще нагляднее это видно на Рис.4.2, где в качестве показателя фракционирования используется содержание магния в породе. Перерывы в составах наблюдаются только на конечном этапе при формировании трахитов

Слабая распространенность вулканитов средних этапов фракционирования выражена в широко известном разрыве Дэли (см. обсуждение в главе 1). Как видно из рисунка, наиболее выражен этот разрыв для серии о-ва Гран Канария. Однако анализ литературы по магматизму Канарского архипелага показывает, что промежуточные разновидности на о-ве Гран Канария также существуют [Brandle & Santin, 1979].

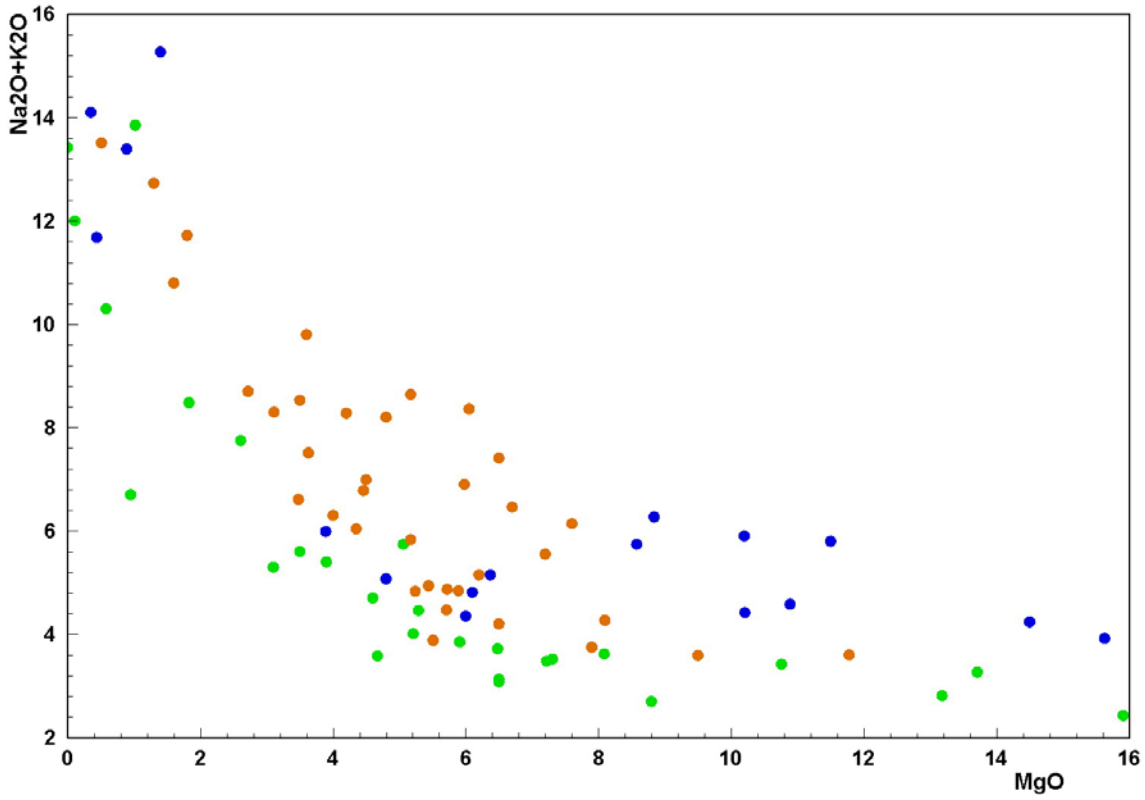


Рисунок 4.2 Составы исследованных пород на классификационной диаграмме. (Условные знаки как на Рис.4.1).

В наиболее магнезиальных разновидностях анкарамитов вкрапленники представлены крупными, хорошо выраженными, кристаллами оливина и клинопироксена. Плагиоклаз редок, но в менее магнезиальных разностях он довольно обычен. Основная масса сложена микролитами плагиоклаза и пироксена с большим количеством оливиновых микро вкрапленников второй генерации. В щелочных оливиновых базальтах плагиоклаз становится основным минералом вкрапленником.

Таблица 4.1 Содержание основных компонентов в вулканитах (om-основная масса) океанических серий (вес.%) по данным рентгенофлоуресцентного анализа (Fe2O3 по данным химического анализа, там, где содержание не определено все железо как Fe^{2+})

порода	Sample	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	H2O	ppp	Сумма
	Серия острова Гран Канария														
Анкарамит	12873	42	3.5	11.2	3.8	8.3	0.19	14.5	12.1	2.92	1.32		0.05	0.68	100.56
	12873om	42.74	3.93	12.26		13.31	0.17	10.21	13.62	2.89	1.53	0.87		0.5	99.03
	12875	42.75	3.37	10.59		12.79	0.18	15.63	10.05	3.07	0.85	0.86	0.29	0.25	100.68
	12880	42.38	4.32	13.87	4.4	8.6	0.17	8.84	9.56	4.31	1.96	0.99	0.32	0.58	98.78
	12885	39.9	4.5	12.4	4.5	8	0.18	11.5	11.8	3.8	2		0.04	0.02	98.64
	12885om	41.09	4.78	12.06		12.77	0.17	8.58	13.21	3.49	2.25	1.21		0.8	99.41
	12889	42.62	4.46	12.46		12.38	0.19	10.89	12.09	3.98	0.6	0.78	0.18	0.32	100.95
Щелочной оливиновый базальт	12893	44.18	4.31	14.63		11.21	0.2	6.1	11.52	3.58	1.23	1.11		1.9	99.97
	12894	44.05	4.4	15.02		11.23	0.2	6	11.41	3.12	1.23	1.12		2.4	100.18
	12877	43.07	4.47	13.84		11.91	0.17	6.37	11.59	3.37	1.78	1.16	0.15	2	99.88
Трахибазальт	12879	48.5	3.82	16.7	6.9	4.1	0.21	4.8	10.5	3.93	1.14		0.27	0.29	101.16
	12879om	49.14	3.37	17.99	1.48	8.26		3.61	9.81	4.07	1.26	1.48			100.47
	12891	48.02	3.44	17.81		7.82	0.17	3.89	9.65	3.63	2.36	1.01	0.9	2	100.70
	12891om	48.51	2.53	16.79		14.97	0.16	2.53	8.41	3.82	2.58	0.88			101.85
Орданшит	12882om	53.87	0.64	21.52		2.69	0.109	0.35	1.38	10.23	4.87	0.20		2.12	99.01
	12882	54.9	1.24	19.3		3.81	0.19	1.4	3.2	9.5	5.77	0.22	0.8	0.49	100.82
Фонолит	12870	62.73	0.92	17.73		3.59	0.24	0.44	1	6.21	5.47	0.12		1.5	99.95
	12887	59.86	1.29	17.73		5.32	0.25	0.89	0.89	8.21	5.18	0.13		0.5	100.25
	Серия острова Тристан да Кунья														
Анкарамит	TK46	42.3	3.13	10.26	5.77	9	0.14	11.78	12.01	2.1	1.5	0.14	0.13	0.73	98.99
	TK46om	44.16	3.87	15.12		12.75	0.15	5.89	11.56	2.46	2.38	0.56		0.5	99.40
	TK34	42.9	4.04	13.3		14.4	0.15	9.5	12.1	2.19	1.4			0.36	100.34
	TK34om	44.2	4.16	15.86		12.51	0.16	5.24	10.82	2.47	2.36	0.7		0.5	98.98
Анкарамито-базальт	TK3	42.7	4.18	14.8		14.43	0.15	8.1	11.4	2.52	1.75		0.75		100.78
	TK3om	44.79	3.91	15.28		14.94	0.16	5.04	10.75	2.51	2.43	0.74		0.2	99.15
	TK41	42.4	3.69	13.5		13.9	0.18	7.6	12.1	4.08	2.06			0.38	99.89
	TK41om	43.78	3.8	14.6		12.02	0.15	5.72	12.01	2.77	2.1	0.53		1.5	98.98

Таблица 4.1 Продолжение

	TK40	45.6	3.49	16.6	4.3	7.7	0.17	7.2	8.9	3.27	2.28		0.07	0.3	99.88
	TK40om	46.46	3.64	17		10.16	0.17	4.35	9.47	3.34	2.7	0.82		0.8	98.91
	TK11	42	4.32	15.3		14.7	0.14	7.9	11.9	2.77	0.98		0.5	0.26	100.77
	TK11om	43.62	4.25	15.39		12.47	0.15	5.51	11.01	2.67	1.21	0.83		1.6	98.71
	TK7	45.1	2.5	13.2	5.61	9.6	0.14	6.5	11.6	2.3	1.9	0.2	0.36	0.34	99.35
	TK8	43.2	3.5	15		12.2	0.19	6.05	10.4	5.76	2.6			0.31	99.21
	TK8om	47.99	2.97	18.15		10.66	0.16	3.63	8.08	4.2	3.6	1.17		1	99.32
	TK35	43.2	3.75	14.9		12.4	0.18	6.5	10.6	4.98	2.43		0.13	0.33	99.40
	TK35om	45.18	3.75	16.7		10.68	0.16	5.17	9.93	2.98	2.85	0.89		0.5	98.79
	TK13	45.1	1.8	14	6.59	8.7	0.14	6.2	11.5	3.05	2.1	0.29	0.12	0.66	100.25
	TK13om	44.27	3.94	15.47		13.07	0.15	4.71	11.6	3.48	1.99	0.55		0.7	99.93
	TK38	45.1	3.45	16.2		10.72	0.19	5.17	9.68	5.66	2.98	0.72			99.87
	TK43	43.9	3.74	14		13.3	0.19	6.7	11.1	4.54	1.92		0.19	0.35	99.93
Щелочной оливиновый базальт	TK45	45.28	3.48	17.72		11.39	0.17	5.98	10.36	4.52	2.38	0.67			101.95
	TK12	49.4	2.9	16.8	4.23	6.3	0.14	4	8.8	5.1	1.2	0.62		0.7	100.19
	TK10	49	2.6	18.1		8.87	0.19	3.5	8.1	6.3	2.23	1.03			99.92
	TK2	45.2	3.23	16.7		10.7	0.19	4.8	9.7	5.2	3	1.2			99.92
	TK23	47.7	2.95	18.4		8.92	0.17	3.6	7.4	6.2	3.6	1.06	0.13	0.02	100.15
	TK9	50	2.64	18.5	3.1	5.3	0.21	3.11	8.2	4.6	3.7	1.04		0.76	101.16
	TK33	47.4	3.03	17.4		9.58	0.17	4.2	9	4.89	3.39	0.81			99.87
	TK4	46.3	3.38	16.7	4.22	7.2	0.28	3.48	9.12	3.89	2.72	1.03		0.3	98.62
	TK42	47.54	3.52	17.21		9.68	0.17	4.46	9.44	3.85	2.93	0.86		0.5	100.16
	TK42om	45.87	2.24	6.55		8.4	0.04	9.69	8.08	3.91	3.6				98.38
Трахибазальт	TK22	47.15	1.95	16.35	3.99	7.75	0.14	4.5	9.15	3.9	3.09	0.9	0.1	0.63	99.60
	TK50	54.4	1.64	19.1		5.4	0.18	1.8	5.5	6.83	4.89	0.34			100.08
	TK49	50.83	2.43	19.38		7.13	0.17	2.72	6.8	4.64	4.06	0.81		1	99.97
	TK49om	58.74	0.6	21.29		0.95	0.05	1.1	5.47	5.62	3.47	0.89			98.08
	TK19	56.3	1.27	19.3		4.38	0.17	1.3	4.4	7.33	5.4	0.23	0.09	0.28	100.45
	TK1	59.9	1.32	18.4	2.3	1.5	0.14	1.6	4.85	5.9	4.9	0.23		0.2	101.24
Трахиандезит	TK1om	55.92		27.34		0.75		1.2	2.8	7.14	5.04	0.81			100.0
Трахит	TK15	61.4	0.59	19.6	0.8	1.4	0.18	0.51	2	6.19	7.32	0.077		1.35	101.42

Таблица 4.1 Окончание

	TK15om	63.74	0.57	21.04		2.37		0.05	1.48	5.36	6.88				101.42
	TK14om	62.46	0.5	18.42		1.34			1.37	5.81	7.29	3.32			100.51
	Серия острова Святая Елена														
	CE3	44.7	2.84	13.43	5.01	8.15	0.2	10.76	8.89	2.51	0.91	0.25	1.31	0.5	99.46
	CE7	45.13	1.44	10.44	4.19	7.58	0.1	13.71	10.28	2.15	1.12	0.34	1.07	1.74	99.29
	CE7om	48	2.7	16		10.6	0.2	8.8	10.8	1.8	0.9	0.44		0.5	100.74
	CE9	45.44	1.95	9.74		12.38	0.2	15.91	11.57	1.86	0.57	0.25	0.7	0.34	100.91
	CE1	44.9	2.48	11.9	2.73	9.7	0.17	13.18	10.57	2.08	0.73	0.23	1.08	0.15	99.90
	CE1om	46.83	3.02	15.42		10.51	0.18	7.22	11.5	2.42	1.06	0.54		2.1	100.80
Анкарамит	CE1om	47.44	3.06	15.62		10.65	0.18	7.31	11.65	2.45	1.07				99.43
	CE17	45.6	3.09	14.34	5.36	6.36	0.26	8.09	11.03	2.54	1.08			1.81	99.56
	CE17om	45.5	3.05	13.93		10.75	0.23	6.5	12.98	1.97	1.11	0.75		2.4	99.17
	CE2	47.18	2.7	16		11.46	0.15	5.91	12.72	2.87	0.98			0.37	100.34
	CE2om	45.55	3.4	15.72		11.06	0.17	5.21	11.58	2.85	1.16	0.53		1.2	98.43
	CE10	45.91	3.18	17.38	6.52	4.5	0.16	5.06	11.03	4.59	1.15	0.5	0.57	0.24	100.79
	CE10om	46.3	3.7	16.08		11.24	0.18	5.29	10.24	3.14	1.32	0.66			98.15
	CE13	46.43	3.65	15.58		13.72	0.25	6.48	10.14	2.74	0.98	0.49	0.25	0.22	100.93
Щелочной оливиновый	CE19	45.5	3.64	17		10.75	0.23	6.5	12.98	1.97	1.16	0.75		0.4	100.88
базальт	CE15a	47.16	3.2	15.4	7.18	6.1	0.17	4.6	8.9	3.4	1.3	0.69	0.5	0.22	98.82
	CE14	49.8	1.6	16.6	4.39	8.1	0.17	3.5	7.3	4	1.6	0.6	0.96	1.15	99.77
	CE15b	49.8	2.27	16.91		12.88	0.2	2.61	6.17	5.83	1.92	1.4			99.99
	CE16	49.93	1.67	16.6	10.96	2.06	0.14	3.1	7.1	3.9	1.4	0.65	1.07	0.3	98.88
Трахибазальт	CE18a	48.4	1.9	17.5	3.7	7.5	0.14	3.9	8.9	3.9	1.5	0.73	0.8	0.25	99.12
	CE15d	50.06	2.39	17.87		13.29	0.16	1.83	4.38	6.42	2.06	1.53			99.99
	CE15e	50.79	2.43	17.38	13.61	0.13	1.42	4.67	5.98	2.08	1.5				99.99
Трахиандезит	CE15g	50.5	1.8	16.7	11.55	2.6	0.14	0.95	5.5	4.8	1.9	0.8	0.56	1.5	99.30
	CE12	56.6	0.5	17.7	3.77	4.5	0.14	0.58	3.46	6.9	3.4	0.11	1.4	0.45	99.51
	CE5om	60.87	0.07	18.88		3.99	0.23	0	0.64	8.5	4.92	0.07		2.5	100.67
	CE6	59.8	0.08	17.68	3.55	0.47	0.14	1.02	0.59	8.67	5.18	1.42	1.31	0.45	100.36
Фонолит	CE11	60.6	0.32	17.2	4.02	2.1	0.14	0.11	2.1	7.8	4.2	0.03	0.13	0.45	99.20

В трахибазальтах в заметных количествах появляются вкрапленники магнетита (максимальное количество в трахиандезитах). В трахиандезитах пироксен также может замещаться керсутитом, во вкрапленниках появляется анортоклаз. Доля вкрапленников в трахибазальтах и трахиандезитах резко падает.

Расчет хода фракционирования, проведенный в работе [Барсуков и др., 1979], показывает, что процесс кристаллизационной дифференциации количественно объясняет формирование вулканитов щелочно-базальтовой серии. Кроме того, в работе [Барсуков и др., 1981] по данным исследования микровключений установлено постепенное и непрерывное изменение температур кристаллизации основных минералов вкрапленников, что, по мнению авторов работы, доказывает единый механизм формирования вулканитов, обусловленный процессами кристаллизационной дифференциации в промежуточном магматическом очаге. Эволюция состава расплавов в серии отражается в возрастании щелочности, уменьшении содержания нормативного пироксена и оливина (Рис. 4.3).

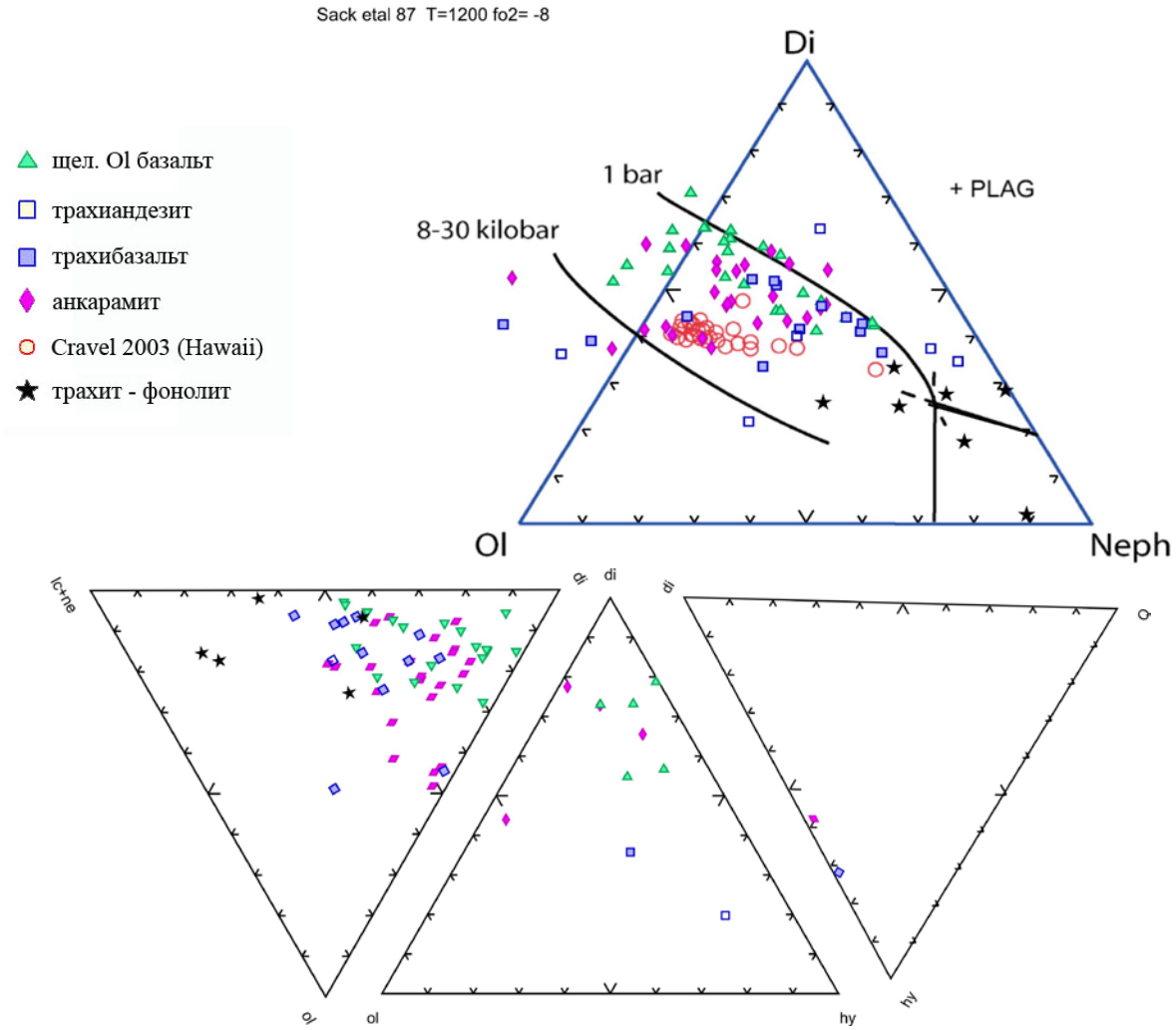


Рисунок 4.3 Нормативные (CIPW) составы пород щелочно-базальтовых серий. Верхняя часть рисунка – диаграмма [Sack et al., 1987] с данными по щелочным базальтам о-ва Мауи (Гавайи) [Craven, 2003]. Линия котектики дана схематически по данным [Stolper, 1980; Takahashi & Kushiro, 1983; Fujii & Scarfe, 1985] (углы треугольников: кварц – Q; лейцит+нефелин – Lc+Ne; оливин – Ol; диопсид – Di; гиперстен - Hy).

На рисунке большинство составов локализовано в области низкобарной эвтектики, хотя отдельные образцы анкарамитов представляют собой, по-видимому, более глубинные выплавки. Трахиты и фонолиты попадают в область кристаллизации нефелина. В вулканических сериях практически нет пород с нормативным кварцем и гиперстеном. Вариации содержания нормативного нефелина в высокомагнезиальных породах достаточно велики (5-20%). Это указывает, что в выборке также присутствуют члены нефелинитовой серии базаниты-нефелиниты и их производные. К этой серии относятся, например, базальты о-ва Мауи (Гавайи) [Craven, 2003] (Рис.4.3). Помимо этого, наличие гиперстен нормативных и кварцнормативных пород указывает, что единичные образцы вулканитов относятся к толеитовой серии. Широкие вариации составов особенно хорошо видны на диаграмме, предложенной [Coombs & Wilinson, 1969] (Рис.4.4).

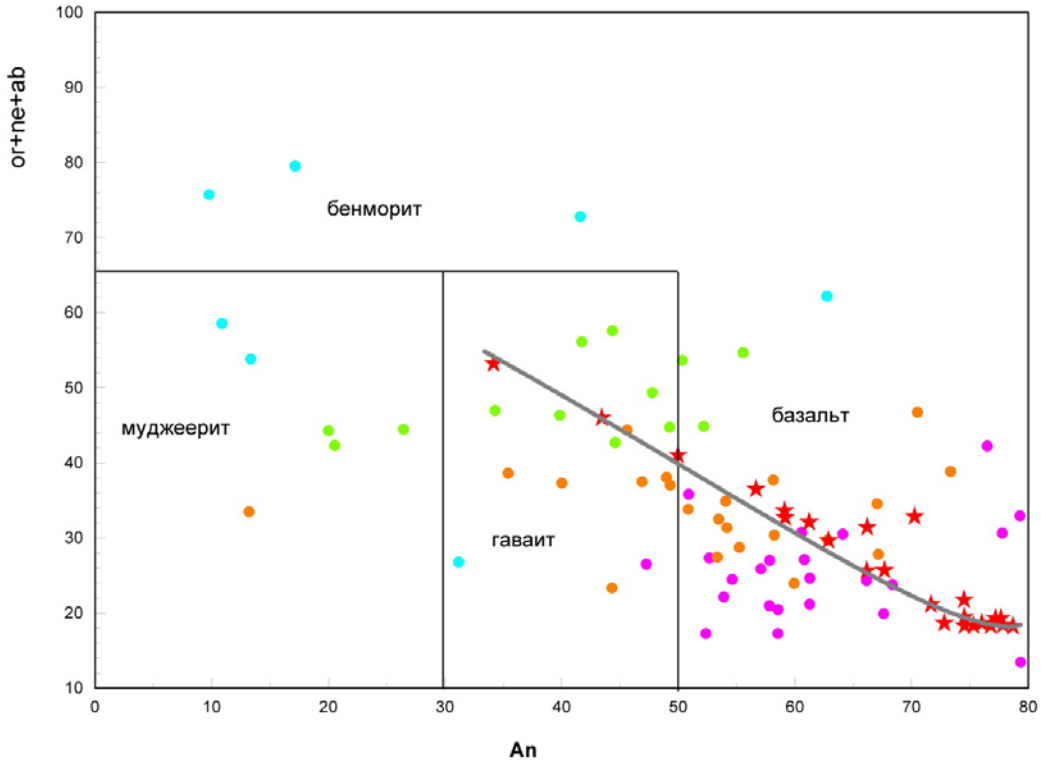


Рисунок 4.4 Нормативные (CIPW) составы пород исследованных щелочно-базальтовых серий (розовое – анкарамиты, оранжевое – щелочные базальты, зеленое – трахибазальты, голубое – трахиандезиты). Данные по щелочным базальтам о-ва Мауи (Гавайи) - красные звездочки [Craven, 2003], серая линия показывает тренд этой серии (or+ne+ab - ортоклаз+нефелин+ альбит; анортит – An).

Видно, что в отличие от высокобарной серии о-ва Мауи исследованные вулканиты щелочно-базальтовых серий не образуют тренда, отвечающего последовательным выплавкам из мантии. Наиболее вероятной причиной вариаций составов можно предполагать процессы кристаллизационной дифференциации. Одна из существующих гипотез образования вулканических серий – периодически наполняемая магматическая

камера FCM [Neuman et al., 1999], предложенная на примере серии о-ва Тенериф. Суть гипотезы состоит в представлении о пульсационном наполнении промежуточного магматического очага первичными мантийными выплавками из зоны частичного плавления, которые затем, после этапа кристаллизационной дифференциации в очаге, поступают на поверхность. Циклов FCM много, условия в очаге частичного плавления закономерно меняются, что обеспечивает широкий спектр составов, как по макро, так и по микрокомпонентам. Более традиционной точкой зрения на образование пород вулканической серии является долговременное нахождение в промежуточном очаге больших объемов первичных расплавов. В результате чего возникает стационарная система стратифицированной магматической камеры, представляющая собой гетерогенную смесь кристаллов и дифференцированных расплавов. При случайном прорыве очага, на поверхность попадают химически различные части этой системы, представляющие собой различные временные или пространственные стадии дифференциации. При этом излившаяся магма варьирует по составу, в том числе за счет захвата значительного количества ксеногенных минералов-вкрапленников, входящих в состав кумулуса. В общем нельзя сказать, что этот вопрос разработан достаточно детально, поэтому на сегодня его решение остается под большим вопросом. Центральная проблема данной работы – вариации коэффициентов распределения в природных расплавах и вопрос о равновесности минералов-вкрапленников с расплавами, позволит получить дополнительную информацию для разработки данных гипотез.

4.3 Геохимия редких элементов

Использованные аналитические методики для исследования распределения редких элементов в основном описаны во второй главе. Содержание Ni, Co, Cr, V, Cu, Sr, Ba оценены квантометрическим методом, содержание Zr, Rb, Nb рентгенофлоуресцентным методом. Кроме того, Zr, Nb определялись колориметрическим химическим методом. Монофракции минералов и стекла анализировались с помощью искровой масс-спектрометрии. Содержание в породах TR, Y, Hf, Ta, Th, U оценивались с помощью нейтронно-активационного анализа.

В данном разделе будут рассмотрены в основном вопросы фракционирования редких элементов в пределах вулканических серий. Сопоставление серий разных островов друг с другом и с породами на других океанических островах рассмотрено в первой главе. Данные по содержанию микроэлементов представлены в Табл.4.2. Для графического представления вариаций содержаний редких элементов в вулканических сериях используются различные методы.

Таблица 4.2. Содержание (ppm) микроэлементов в вулканитах (val – порода в целом, om-основная масса) океанических серий. Серия о-ва Гран Канария

Порода	№ обр.	тип	Sr	Ba	Sc	Y	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U	Li	Rb	V	Cu	Ni	Co	Cr
Анкарамит	12873	val	990	500	34		352	5	75	4.2	4.7	1.1	7.00	41.5	270	91	135	47	860
	12873	Om	1221	577	77.2	27	914	8.1	59.7	6.1	7	1.45		32.2	190	110	290	50	1000
	12896	val	880	460	29		384	11.6	70	1.8	7.7	1	7.20	65	140	106	360	82	375
	12875	val	1150	700	22		336	5.1	75	5.3	7.7	1.4	6.40	40	145	62	400	70	400
	12880	val	1531	85		33	346		50.7	3.8				33.8	323	64	154	44	280
	12880	om			27				90	6.1					180	93	120	43	203
	12885	val	1450	950	22		392		51		9.3	2.1	6.50	52	125	87	110	34	480
	12885	om					450	7.5	75	6	14	2.7							
	12889	val	1250	800			510	7		5.3	4.4	1.2	6.30						
	12889	om	1250	870	19		490	4.1	90	0.9	4.4	1.2	6.30	310	160	94	130	34	470
Щел Ol базальт	12894	val	1103	380	19		505	12.3	117	9.9	3.6	5.3			215		60	17	90
	12893	val			11		450	10.5	101	12.2					240	63	55	22	85
	12877	val	1300	800	24		420	6.2	90	5.1	6.1	1.1	7.40	43	160	134	65	34	40
Трахибазальт	12891	val	1700	1350	12	4	458	10.8	125	5.8	13	2.2	11.00	29	175	27	24	20	17
	12891	om	755	900	6.4	4	659	17.6	180	11.5	15	3		6.2	260	53	35	14	20
	12879	val	1500	1000			660	9.1	153	8.6	11.5	2.2	13.40	21					
	12879	om	1730	1450	11.9	45.1	1190	13.8	153	2	10.3	2.26	13.40	14	180	58	30	8	7
Фонолит	12870	val						8.7	110	12.2	10.3	0.8							
	12870	om	30	9	10		593	10	110	15	15.5	1.6	12.40	80	20	14	10	16	5
	12887	val	85	7	10		1560	19.8	220	14.6	27.4	2.7	16.00	196	50	10		6	6
Орданшит	12882	val	650	1800	10	21	1290	16	90	1.7	36	10.2	24.00	174	185		10	18	22
	12882	om	1330	1000	4	21	2100	33	114	6.2	34	14.7	24.00	97	117		10.5	5.7	7.6

Таблица 4.2. Продолжение серии о-ва Гран Канария

Порода	№ обр.	тип	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	12873	val	75	94											2.6	
	12873	om	57	152	15.2	63.2	16.8	3.86	7.1		5.4		2.62		2.19	
Анкарамит	12896	val	65	87	10.4	46	15.2	6.4	16.5							

Таблица 4.2. Продолжение серии о-ва Гран Канария

	12896	val	75	140	15	58	14.6	3.9	11.2	1.9						
Среднее из 5	12800	val	60	78	9	39	11.9	4.6	13.4	1.6	8.1	1.5	3.6	0.49	2.8	0.35
Щел Ol базальт	12894	val	100	110	12	58	18.5	6.71	17.5	1.4	6	1.3	3.3	0.43	2.7	0.37
Трахибазальт	12891	val	100	180	35.8	163	36	5.2							1.9	
	12891	om	116.2	202.2	35.8	163	17.3	4.98	27.4	2.56	13.5		3.6		4.2	0.4
	12879	val	100	110	33.7	140	19.1	10.1	36		7.3		1.87		2.7	
	12879	om	169	342	33.7	140	19.1	10.1							2.29	
Фонолит	12870	val	97	150											3.4	
	12870	om	210	190	25	120	32	6.4	17.5	2.6	13.5	2.7	7.2	1	5.6	0.93
Орданшит	12882	val	107	140	11	41	10.2	3.22	8.7	1.2	7.5	1.7	4.7	0.78	4.7	0.77
	12882	om	97	153	11	39	4.1	2.2	6.3		2.6		1.9		3.9	

Серия о-ва Тристан да Кунья

Порода	№ обр.	тип	Sr	Ba	Sc	Y	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U	Li	Rb	V	Cu	Ni	Co	Cr
	TK34	val			18		290	2.8		2.6					280	87	100	56	230
	TK34	om	700	370			250	5.5		4.8	9	1.4	5.00	35					
Анкарамит	TK46	val	770	380	32			4.6		3.4			3.90	43	175	94	130	88	370
	TK11	val	1100	540	18		233	3.8	51	3.4	2.4		4.40	4.6	190	28	35	45	66
	TK3	val	820	410	15	37	240	5	58	4	5.7	1.3	5.20	47	200	51	45	33	47
	TK3	om	1082	661	21.6	37	768	7.8	73	4.9	7.8	2.1		46.9					
	TK40	val	1200	580	17		260	4.6	60	5.6			3.60	61	185	43	50	20	40
Анкарамито-базальт	TK41	val	690	580	22		310		53				3.60	55	260	120	80	48	115
	TK13	val	830	540	13		260	3.9	51	3.5	3.5	0.7	7.30	47	300	78	50	45	40
	TK35	val	1100	780	22		320		70				6.10	48	225	71	50	25	43
	TK43	val		640	25								4.90	47	200	46	40	38	50
	TK6	val	1400	62	37								8.60	15	1100	26	30	17	7
	TK7	val	780	560	30		290	4.4	60	3.4	3.3	1.6	5.00	45	150	250	35	37	215
	TK8	val	1400	980	10.5		295	5.9	70	4	6.3				120	36	30	20	20
Щел Ol базальт	TK8	om					530	8.5	98	6.5	14	2.5							
Трахибазальт	TK12	val	1700	1300	10		332	7	96	6.7	10.2	2.1	6.00	65	140	22	10	12	7
	TK10	val	2000	1550	10		360	5	100	6.2			9.20	47	156	21	10	9	7
	TK2	val	1500	1300	10		360	5.2	70	5.3	10	2.1	7.00	88	160	37	20	12	7
	TK20	val	1700	450	24								4.40	49	150	25	15	45	7
	TK22	val	1500	1150	10			7.3		5.8	10.5	2.1	6.00	70	130	23	15	15	7
	TK23	val	1960	1650	10		300	5	75	5.9	8.7	2.1	5.60	95	135	24	10	15	8

Таблица 4.2. Продолжение

	TK33	val	1500	1300	10		380	6.4	70	4.8	13	7.5	7.50	87	150	28	10	10	5
	TK38	val	1300	1150									5.20	78	185	38	30	19	8
	TK4	val	1470	980	14								8.30	82	115	23	20	12	7
	TK45	val	1700	1300	10		365		70				5.60	79	140	20	15	7	7
	TK48	val			20										200	49	45	23	40
	TK9	val	1850	1200	40		316	5.1	76	5.9	10		8.80	75	95	32	20	9	7
Трахиандезит	TK1	val	600	1600	10		540	8	110	11.5	17.2	4.1	12.20	120	35	9	7	7	18
	TK19	val	520	1500	10			7		8.3	15		8.20	132	25	9		17	12
	TK49	val	1850	1500	10.5		407	7.8	75	8.2	12.9	2.6	8.40	75	160	21	10	7	7
	TK49	om	1714	922	18	28.5	836	8.1	106	11.5	12	2.1		51.2					
	TK50	val	560	1650	10								10.00	116	50	12		17.5	14
	TK14	val	50	7	10		770	14	160	9.8	33.8	4.7	13.60	17	20	5	7	5	6
	TK15	val	77	14	10		720	13.2	120	9.9	36.3		14.00	199	25	10	7	5	7
	TK15	om	47	27	8	34	2174	18.9	193	12	27.8	8.4		126					
Трахит	TK15	om			10	34	770	11.5	120	2.4	26.5	4.7							

Продолжение серии о-ва Тристан да Кунья

Порода	№ обр.	тип	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Анкарамито базальт	TK3	om	57	144.1	14	71.9	10.9	4.45	11.2		5.1		2.66		2.63	
средн. Из 11		val	54	70	7.7	31	8.6	2.4	7.2	1.2	6	1.2	3.2	0.44	2.4	0.36
Трахибазальт	TK2	val	65	110	12	50	13.6	3.76	11	1.6	9	1.5	4.1	0.57	3.3	0.56
Трахиандезит	TK49	val	91	79	8.6	35	9.6	2.8	7.4	1.2	5.7	1.2	3.1	0.41	2.1	0.3
	TK49	om	93.5	220	22.1	103.5	14.3	6.16	14.7		5.4		1.92		2.43	
	TK15	val	160	85	8.1	29	6	1.77	5.6	0.86	4.8	1	2.8	0.38	2.1	0.3
Трахит	TK15	om	158	449	25.7	88.6	6.8	1.47	9.66		3.37		2.02		3.28	

Серия о-ва Святая Елена

Порода	№ обр.	тип	Sr	Ba	Sc	Y	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U	Li	Rb	V	Cu	Ni	Co	Cr
	CE1	val	160	160	45		176	4.8	35	2.5	2.5	0.7	4.50	11	100	73	280	70	650
	CE1	om	747	487	28	26.5	150	7.4	50	3.7	6	1.5		30					
	CE3	val	500	190	29		185	2.9	43	2.7	3.8	0.7	7.10	31	130	79	150	52	270
	CE7	val	290	145	29		172	4.9		3	2.8	0.8	5.00	97	130	82	340	52	1100
	CE7	om	725	319	27.9	24.2	327	6.3	32	3.7	5.2	1.07		12.2					
Анкарамито базальт	CE9	val	330	110	37		147	3.5		2.2			5.30	92	160	75	540	72	1000
	CE10	val	750	260	21		250	7.2	47	2.6	3.9	1.2	6.00	19	160	54	12	17	34
Щел Ol базальт	CE13	val	490	210	24		224	5.3	44	2.7	3.2	0.7	6.60	20	250	116	39	37	50

Таблица 4.2. Окончание

	CE15a	val	900	330	15		300	7.9	60	5			4.00	30	125	65	50	28	20
	CE17	val	480	370	32		240	6.6	53	4.2			8.60	38	130	105	160	33	230
	CE19	val	710	350	20		300	5.6	65		5.2	1.3	7.50	29	90	65	45	22	35
	CE2	val	500	1400	39		199	3.8	37	1.6	3.6	0.3	5.60	23.5	175	88	30	30	130
Трахибазальт	CE14	val	460	870	15		345	7.8	90	4.6	6.7	1	11.00	30	125	55	30	15	7
	CE15b	val	990	640	14		440	8.2	77	6.2	6.6	1.6	8.20	38	65	42	20	12	7
	CE16	val	720	440	13.5		350	7.3	76	4.3			7.15	33	95	105	40	16	35
	CE15d	val					490	8.9		6.9									
	CE15e	val	440	1200	12.5			9.4		6.7			7.30	40	20	32	8	16	9
Трахиандезит	CE15g	val	960	720	13		470	9	85	6.4			8.10	42	60	145	2	9	7
	CE4	val	65	415	10		993		120	6.1	40		18.00	130	15	6	11	4	5
	CE11	val	230	1800	10		822	21.5		13.4		4.3	97.00	113	15	8		6	7
	CE12	val	690	1250	11		722	14.8	145	9.4		3.8	17.00		15	7		6	12
	CE5	val	18	35	10		1260	17.8	120	12.2	52	6.1	36.00	173	15	7		6	6
	CE6	val	24	40	0.44			16.5	120	12.3	44								
Фонолит	CE6	om	240	40	10	19	1095	12	190	18	18.6	4.3	30.00	140				0.14	1.6

Продолжение серии о-ва Святая Елена.

Порода	№ обр.	тип	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	CE1	val	32	31.6	4.1	17.9	5.4	1.63	4.8	0.72	4.2	0.96	2.8	0.42	2.4	0.38
	CE1	om	25.9	62.4	7.4	37	7.7	3.7	6.1		4.1		2		2	
Анкарамит	CE7	om	35.1	81	9.7	46	8.1	1.73	7.05		3.48		2.15		1.76	
средн. из 3		val	30	33	4.2	18	5.5	1.43		0.71	4	0.86	2.4	0.33	2	0.3
Щелоч. Ol базальт средн. Из 6		val	38	56	6	24	6.6	2.1	6	0.97	5.4	1.1	2.9	0.4	2.2	0.33
Трахибазальт	CE15b	val	70	90	13	37	9.8	2.12	5	0.77	3.9	0.7	1.8	0.29	1.8	0.22
Трахиандезит	CE15e	val	70	140	14	46	12.6	2.65	7.5	1.1	5.4	0.91	2.3	0.31	1.6	0.23
	CE6	val	138	156	6	24	6.6	2.1	6	0.97	5.4	1.1	2.9	0.4	2.2	0.33
Фонолит	CE6	om	193	287.9			10.6	3.56		1.72					4.69	0.4
средн. из 3		val	110	140	11	30	8	3	7	1.1	6	1.4	2	0.3	2	0.5

Можно использовать магнезиальность как показатель фракционирования. Ряд авторов применяет содержание некогерентного элемента или параметр, показывающий степень его относительного накопления. Кроме того, иногда напрямую рассчитывается степень фракционирования, и затем можно рассматривать долю остаточного расплава как наиболее правильный показатель, отражающий эволюцию магмы. Однако на Рис.4.5-4.8 мы использовали другой подход. Поскольку в задачу исследования входит оценка вариаций условий фракционирования на каждом из этапов эволюции магматической системы, то наиболее логичным нам представляется сгруппировать данные по выделенным этапам, не применяя никакого параметра разделяющего породы в пределах каждого этапа. С нашей точки зрения, используя любой разделяющий параметр при нанесении точек, мы рискуем смешать данные из разных этапов за счет перекрытия значений используемого параметра дифференциации. Кроме того поскольку составы основной массы в образцах сильно отличаются от их валовых составов, использование параметров фракционирования на графиках визуально разделяет эти точки, что не позволяет разделить фракционирование существующее внутри отдельного этапа от общего тренда эволюции. Выделение породных групп в качестве этапов большей частью подтверждается и геологическими данными, поскольку обычно на каждом историческом отрезке времени формирования вулканической структуры, этапе ее эволюции, составы изливающихся лав или пирокластики относятся к определенному типу пород. Например, серия Роке Нубло сложена преимущественно анкарамитами или анкарамитобазальтами. Главная серия о-ва Тристан да Кунья - щелочными базальтами, а молодые извержения - трахибазальтами и трахиандезитами. На острове Тенериф выделяется серия, сложенная только фонолитами и трахитами, и собственно так и названная. Таким образом, постоянство петрохимических составов в пределах каждого из этапов извержений на океанических островах, видимо, является обычным явлением.

Таким образом, по количеству групп пород мы выделили 5 основных этапов: 1- анкарамиты, 2- щелочные оливиновые базальты, 3- трахибазальты, 4- трахиандезиты, 5 – фонолиты, трахиты. Кроме того, дополнительно выделили этап 6 – для орданшитов и этап 1.5 – для анкарамитобазальтов. Цифры - номера этапов и составили значения оси x на графиках 4.5-4.8.

На рисунках 4.5-4.9 представлено распределение типичных когерентных (Ni,Co,Cr), некогерентных элементов (Zr, Nb, Th), а также элементов, чье фракционирование тесно связано с кристаллизацией полевых шпатов (Sr, Ba).

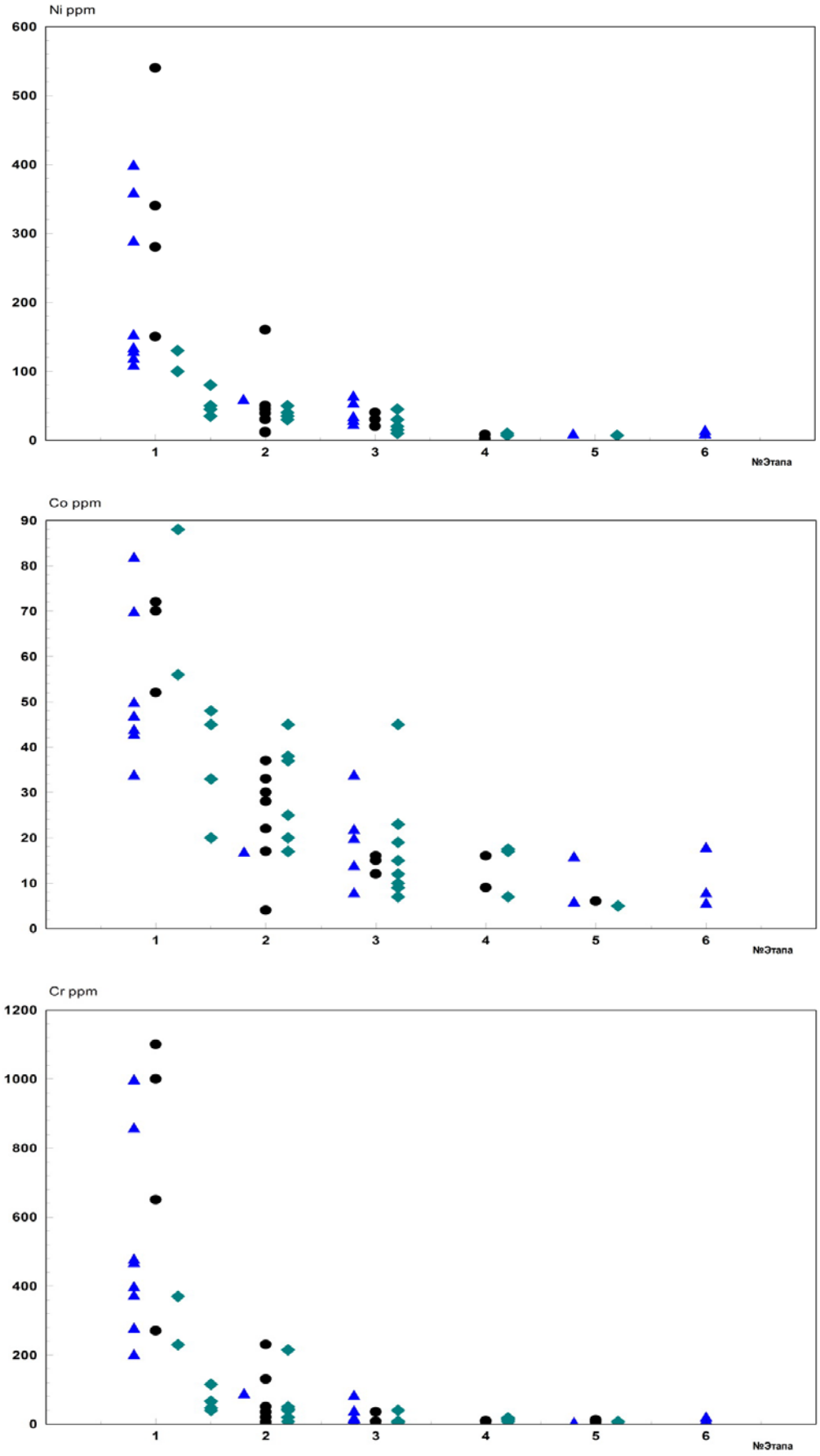


Рисунок 4.5. Фракционирование элементов группы железа в щелочно-базальтовых сериях океанических островов: черные точки – о-в Святая Елена; синие треугольники – о-в Гран Канария; серые ромбы – о-в Тристан да Кунья. Ось x – номера этапов (см. текст).

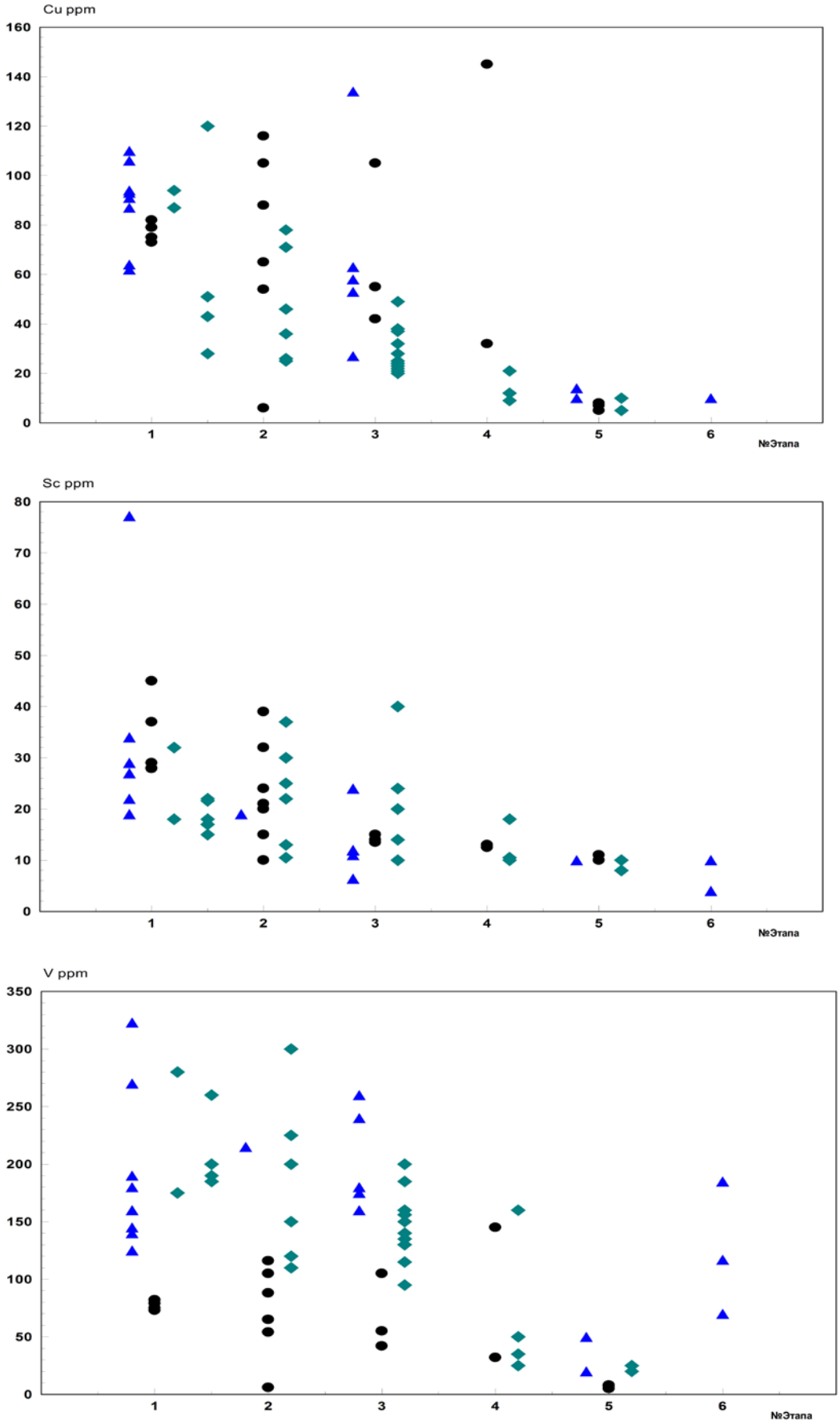


Рисунок 4.6. Фракционирование слабо когерентных элементов группы железа в щелочно-базальтовых сериях океанических островов (условные обозначения см. на Рис.4.5).

Отмечается большое сходство в характере распределения рассмотренных элементов в породах щелочно-базальтовых серий островов Гран Канария, Св. Елены и Тристан да Кунья.

Главной особенностью в распределении элементов группы железа (Рис. 4.5-4.6) является резкое снижение концентраций Cr, Co, Ni, Cu, Sc, V, Ti от исходных анкарамитовых расплавов к остаточным жидкостям фонолитового и трахитового состава. Максимальное падение концентрации, почти на два порядка, отмечается для Cr и Ni, на порядок снижается концентрация V, в несколько раз Co, Sc, $Ti0_2$ (табл. 4.2**).** Для марганца характерен почти постоянный уровень концентраций на всех стадиях эволюции (табл.4.2**).**

Вместе с тем, среди этих элементов можно выделить две подгруппы элементов: первая - Cr, Co, Ni (для них характерно резкое снижение содержания на начальных этапах до трахибазальтов и затем содержание почти не меняется) и вторая - Cu, Sc, V, Ti. Для второй группы характерно постепенное снижение содержаний. Наряду со снижением содержаний элементов меняются их интервалы содержаний в пределах каждого этапа. Наблюдается уменьшение интервала концентрации элемента в породе от начальных к конечным членам серий, для первой подгруппы элементов - Cr, Ni, Co. Для второй подгруппы большие интервалы содержаний сохраняются до этапа формирования трахиандезитов.

Элементы, тесно связанные с фракционированием магнетита – V, Sc, Ti, относятся ко второй подгруппе, они могут формировать максимум в щелочных базальтах и трахибазальтах. Среди исследованных нами серий такой экстремум наблюдается в сериях о-вов Гран Канария и Тристан да Кунья, слабо выражен он только для серии о-ва Св. Елены. Отмечена закономерность, что тенденция накопления титана и ванадия на ранних стадиях ярче проявлена для серий, где отмечены максимальные содержания TiO_2.

В условиях низкого потенциала серы в щелочных расплавах халькофильные элементы типа меди фракционируют аналогично элементам группы железа. Содержание меди также снижается при фракционировании, однако в отдельных образцах трахибазальтов и трахиандезитов (о-в Гран Канария и о-в святая Елена) отмечены аномально высокие содержания, что говорит о возможности локального изменения обстановки в расплавах и появления тенденций накопления меди в расплаве.

Фракционирование Sr, Ba (Рис.4.7) также носит сложный характер. Стронций накапливается до этапа формирования трахибазальтов, а затем его содержание резко падает, что, по-видимому, обусловлено фракционированием плагиоклаза. А барий ведет себя как сильно некогерентный элемент на всех этапах эволюции, до тех пор, пока не начинает кристаллизоваться калиевый полевой шпат (трахиты, фонолиты), при этом темп накопления снижается, и в некоторых фонолитах содержание заметно падает. Интервалы

содержаний этих элементов в породах очень значительны. Это характерно как для начальных, так и для заключительных этапов эволюции щелочно-базальтовой серии.

Фракционирование некогерентных элементов представлено на Рис.4.8-4.9. Для этих элементов наблюдается незначительное накопление до этапа формирования трахиандезита и резкое увеличение концентраций на заключительных этапах эволюции. Как и для предыдущей группы элементов, отмечены очень широкие интервалы содержаний на начальных этапах - в анкарамитах и щелочных оливиновых базальтах. Особенно велики интервалы содержаний Nb, TR, Zr.

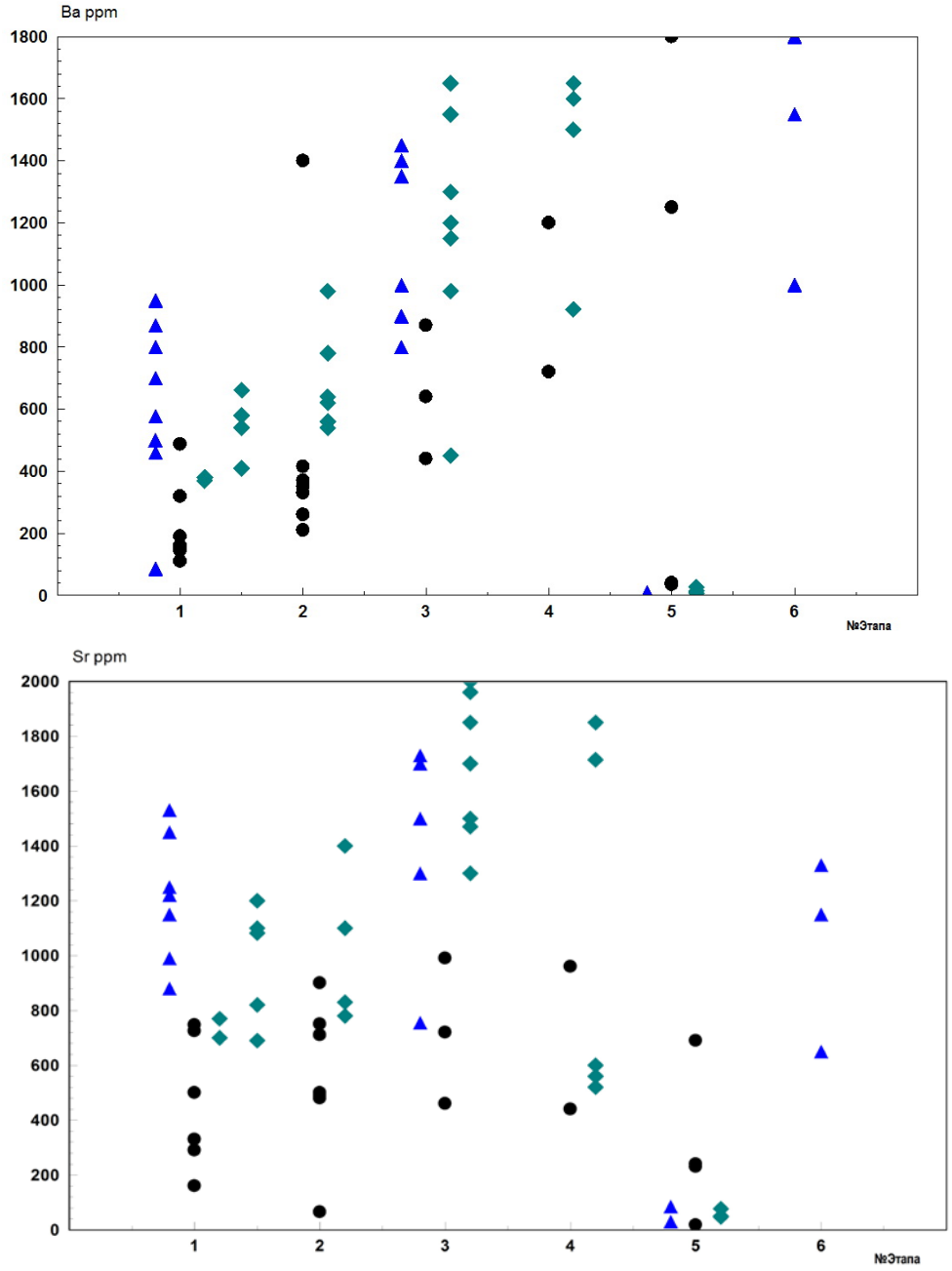


Рисунок 4.7. Фракционирование Sr, Ba в щелочно-базальтовых сериях океанических островов (условные обозначения см. на Рис.4.5).

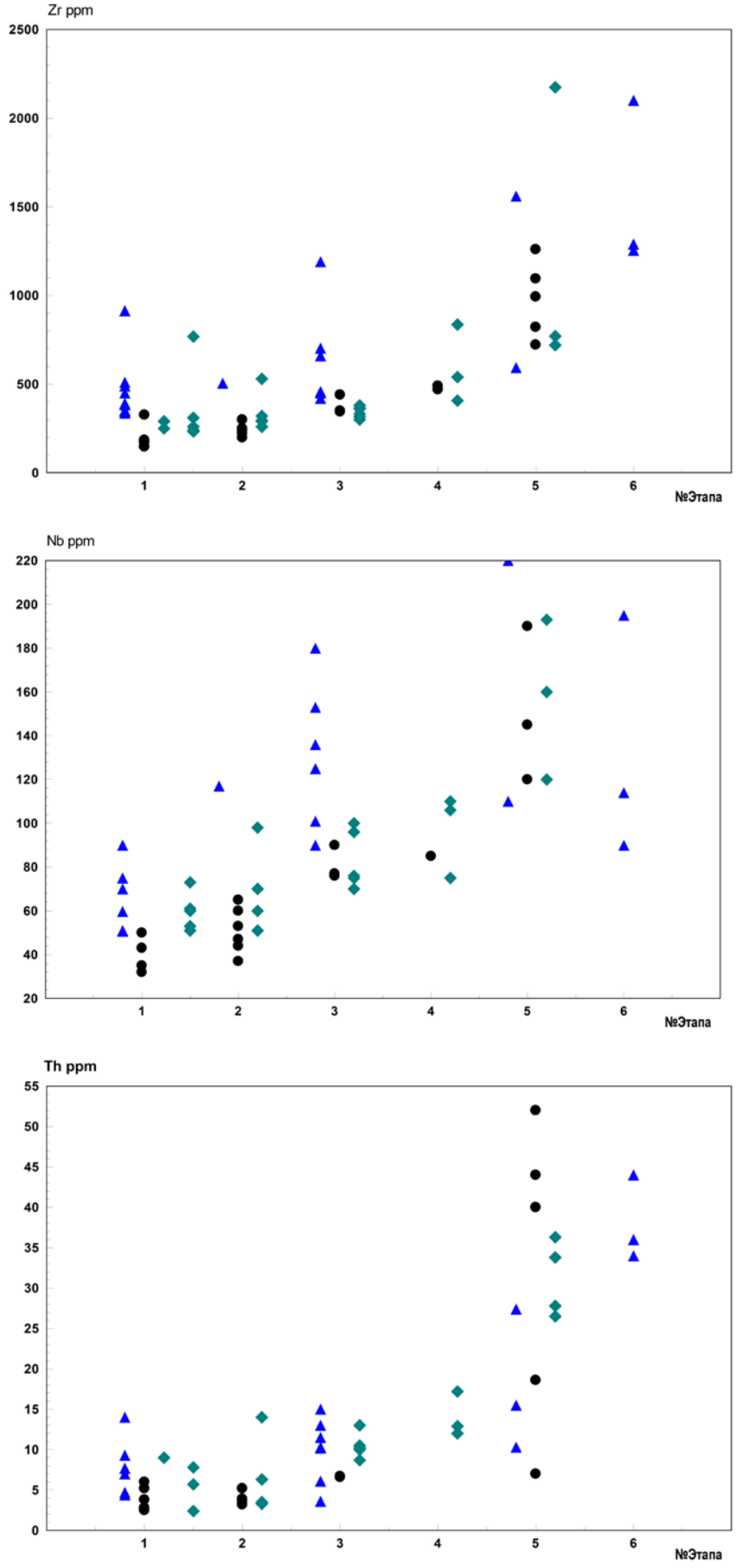


Рисунок 4.8. Фракционирование некогерентных элементов в щелочно-базальтовых сериях океанических островов (условные обозначения см. на Рис.4.5).

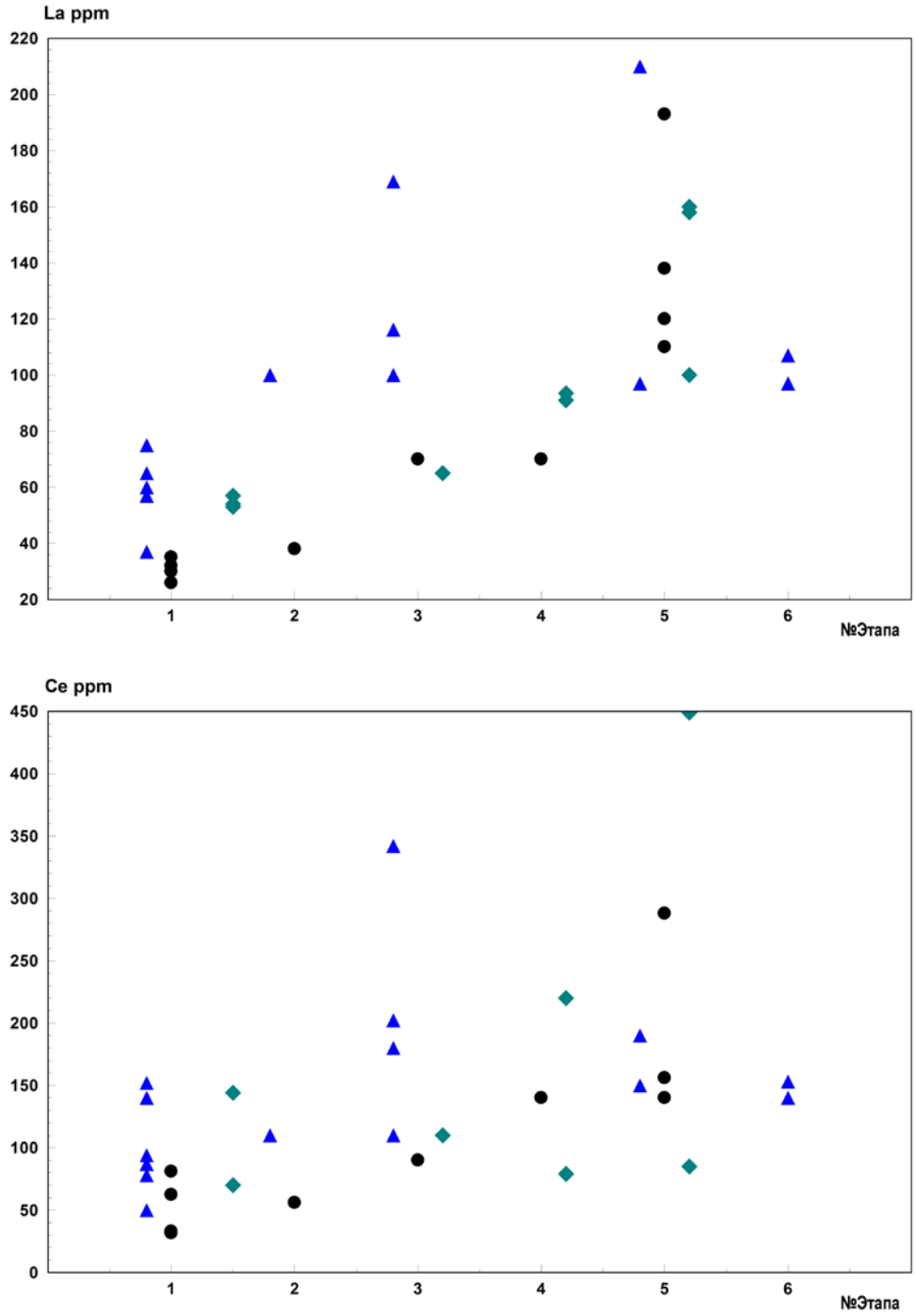


Рисунок 4.9. Фракционирование TR в щелочно-базальтовых сериях океанических островов (условные обозначения см. на Рис.4.5).

Наблюдаемые широкие колебания концентраций редких литофильных элементов иногда выражаются в необычном соотношении концентраций редких элементов в основной массе и породе в целом. Содержания всех рассмотренных элементов в основной массе резко возрастает. Однако для ряда вулканитов не отмечается роста концентраций редких элементов в процессах дифференциации, иногда происходит даже уменьшение их содержаний. Например, в анкарамитах о-ва Гран Канария, которые представляют собой первичные расплавы, концентрация Zr составляет 510 ppm (обр. 12889), а в более

дифференцированных и менее магнезиальных щелочных оливиновых базальтах (обр. 12893 и 12891), 450 и 458 при содержании MgO в породах - 10.3, 6.0, 4.2 соответственно (здесь и далее содержание MgO в масс.%, а магнезиальность - Mg#). В высокомагнезиальном анкарамите о-в Святой Елены, образец CE7 (MgO 13.7, Mg# 0.64), - содержание Hf выше, чем в менее магнезиальном щелочном оливиновом базальте, образец CE2 (MgO 5.9 Mg# 0.34), - 4.9 и 3.8 соответственно. В некоторых щелочных базальтах о-ва Святая Елена содержание тория практически остается постоянным при резком снижении содержания MgO - образец CE3 MgO 10.76, Mg# 0.57, Th 3.8, образец CE13 MgO 6.48, Mg# 0.32, Th 3.2. В щелочных оливиновых базальтах, трахибазальтах и трахиандезите острова Тристан да Кунья концентрация ниобия остается постоянной при значительно снижающейся магнезиальности (образцы TK8, TK2, TK49 Mg# соответственно - 0.33, 0.31, 0.56). Аналогичные примеры можно привести для Ta и U (см. табл. 4.2). Аналогичные наблюдения приводятся и другими исследователями океанических островов: средние концентрации циркония в анкарамитах и щелочных оливиновых базальтах: о-в Маврикий - 152 и 85 [Baxter, 1976], о-в Лансерот - 364 и 278 и о-в Фуэнтовентура 220 и 194 [Brandle & Cerguera, 1975] , о-в Святая Елена 233 и 230 [Weaver et al., 1987] соответственно. На рисунке 4.10 показаны распределение редких литофильных элементов в зависимости от величины магнезиальности породы. Видно, что накопление некогерентных элементов идет неравномерно, часто тренды порода - основная масса не совпадают с общим трендом. Таким образом, наряду с заметным накоплением редких элементов в процессах дифференциации щелочных магм в некоторых вулканитах подобные закономерности нарушаются, иногда даже отмечено обогащение редкими элементами магнезиальных примитивных лав.

Интервалы содержаний редкоземельных элементов (особенно тяжелой подгруппы) также перекрываются в вулканитах соседних этапов (Рис.4.11). Для ряда наиболее дифференцированных пород наблюдается резкое возрастание содержания редких земель (так же как и Zr, Nb, Th), хотя в отдельных разностях содержания, напротив, ниже, чем в трахиандезитах. Сложная картина распределения предполагает наличие нескольких факторов, управляющих фракционированием редких литофильных и редкоземельных элементов. К ним можно отнести: отделение флюидной фазы, кристаллизация акцессорных фаз с высоким величинами Kp, другие гетерогенные механизмы формирования фонолитов.

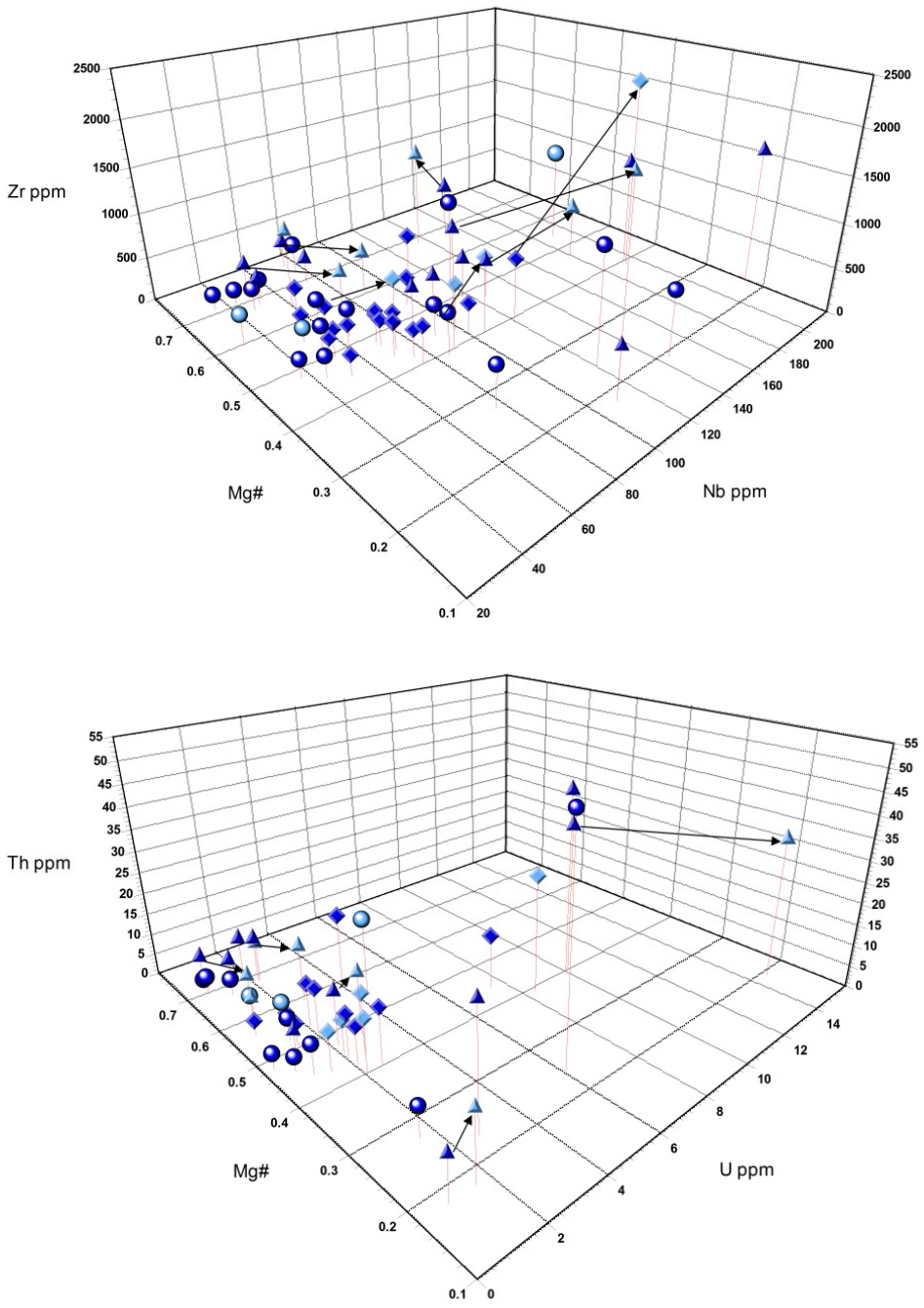
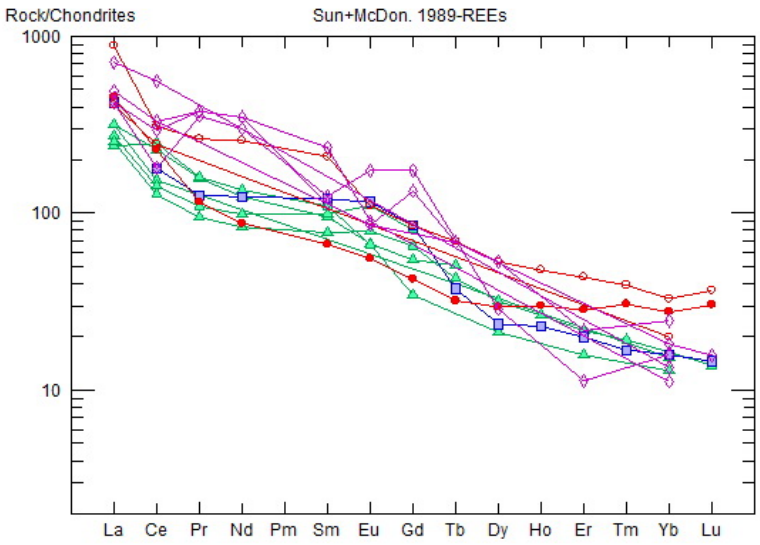
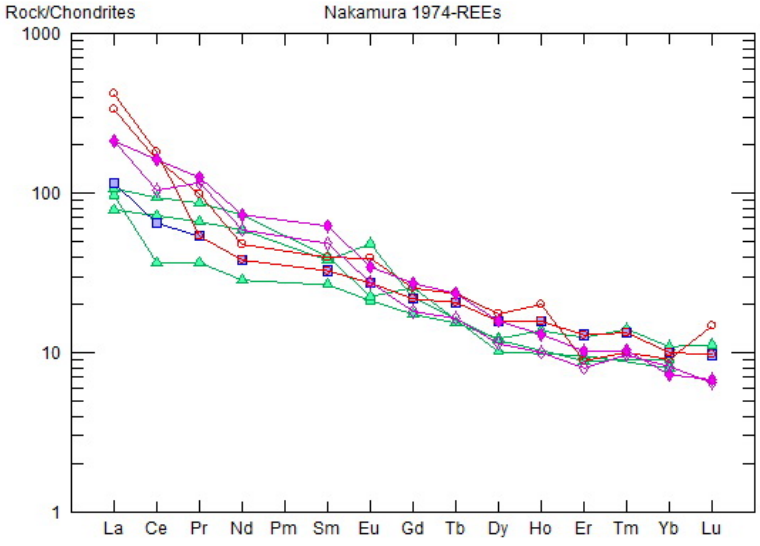


Рисунок 4.10. Фракционирование литофильных элементов в зависимости от магнезиальности (Mg#) породы. Стрелочки соединяют пары порода - основная масса. Серия о-ва Тристан да Кунья – ромбы, Гран Канария – треугольники, Святая Елена – кружки.

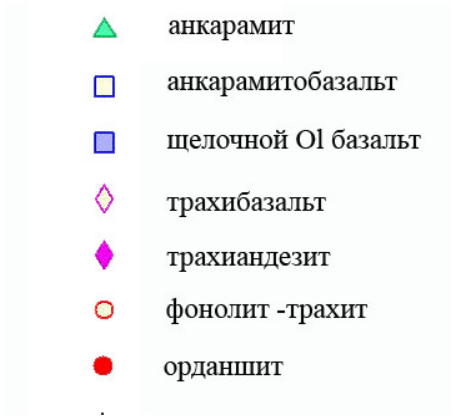
На рисунках видно, что во всех сериях составы вулканитов ранних этапов перекрываются с более поздними дифференциатами, в области средних и тяжелых TR. Наклон кривых (LTR/HTR) в ходе фракционирования возрастает. В целом для вулканитов не характерна Eu аномалия. Европиевая аномалия отмечена на вулканитах о-ва Тристан да Кунья и Гран Канария.

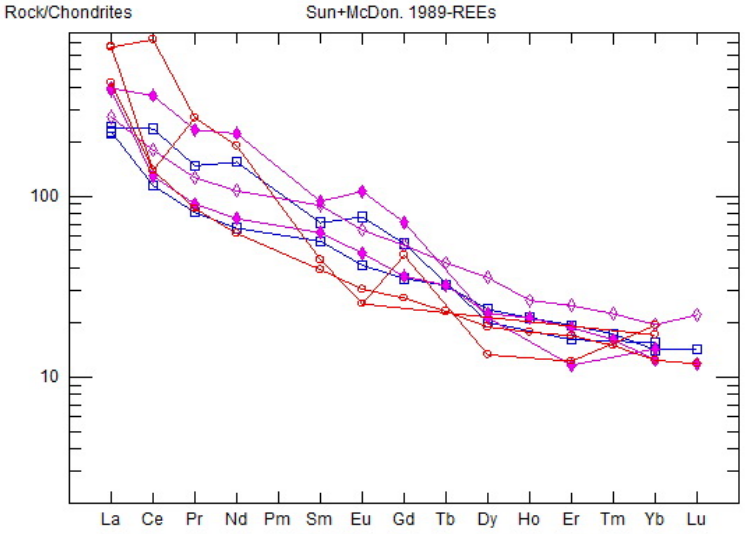


О-в Гран Канария



О-в Святая Елена





О-в Тристан да Кунья

Рисунок 4.11. Распределение редкоземельных элементов в щелочно-базальтовых сериях. Содержания нормированы к содержанию в хондритах по [Sun & McDonough, 1989].

Слабая положительная аномалия наблюдается в трахибазальтах, отрицательная - в фонолитах. В анкарамитах о-ва Святая Елена проявлены как положительные, так и отрицательные аномалии европия.

Перейдем к вопросу о соотношениях концентраций Zr и Hf, Nb и Ta,Th и U. На рисунке 4.12 представлены гистограммы Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U величин в сериях островов Гран Канария, Святой Елены, Тристан да Кунья.

Отношение Nb/Ta. Пик гистограмм исследованных серий близок к 15. Оценки ряда других авторов [Jochum et. al., 1989; Claque & Frey, 1980] дают близкую цифру. В некоторых фонолитах и трахитах отмечены значения - 9, 20, отличные от обычных. Вариации от 10 до 32, отмечены также в щелочных вулканитах о-в Тенериф и Кенийского рифта [Wolff, 1987; Baker et al., 1977]. Вероятным фактором, определяющим изменение этого отношения в трахитах и фонолитах, является кристаллизация сфена, который выделяется на заключительных этапах и, по экспериментальным данным Грина, обладает различными Кр для Nb и Ta [Green & Pearson, 1987]. Кристаллизация сфена должна приводить к заметному возрастанию Nb/Ta отношения. На Рис.4.12 видно, что в ряде островных серий Nb/Ta отношение имеет более широкий интервал. Например, по нашим данным, полученным в 17 рейсе НИС "Академик Борис Петров", в сериях островов Фернандо де Норонья и Триндади около половины образцов имеют Nb/Ta отношение больше 15.

Отношение Th/U. Среднее значение отношения в породах рассмотренных серий равно 4.2. Существенные отклонения от этой величины отмечены только в некоторых фонолитах и трахитах (10-13), кроме того наблюдается слабое, до 5 и выше, возрастание Th/U отношения в ходе фракционирования. Величина Th/U отношения в основных массах обычно выше относительно пород в целом. Возможно, это связано с некоторой подвижностью урана при взаимодействии вода/порода на поздних стадиях минералообразования.

Отношение Zr/Hf. Установлены значительные колебания этой величины в изученных породах. На гистограммах рис 4.12 можно выделить два максимума. Положение первого (Zr/Hf - 35-40) близко к величинам, характеризующим большинство вулканических серий [Garg, 1981; Jochum et al., 1989]. Этот максимум ярко выражен для серий островов Мао, Восточных Азорских островов и Кергелен. Второй максимум отвечает группе пород с высокими Zr/Hf отношениями - 60-70. Подобные значения в вулканитах других регионов редки, например, для толеитовых серий подводных гор характерно значение 35 [Claque & Frey, 1980]. Вместе с тем, наши данные показывают, что в ряде других островных серий (Фернандо де Норонья, Ла Пальма) присутствуют образцы с высоким Zr/Hf отношением.

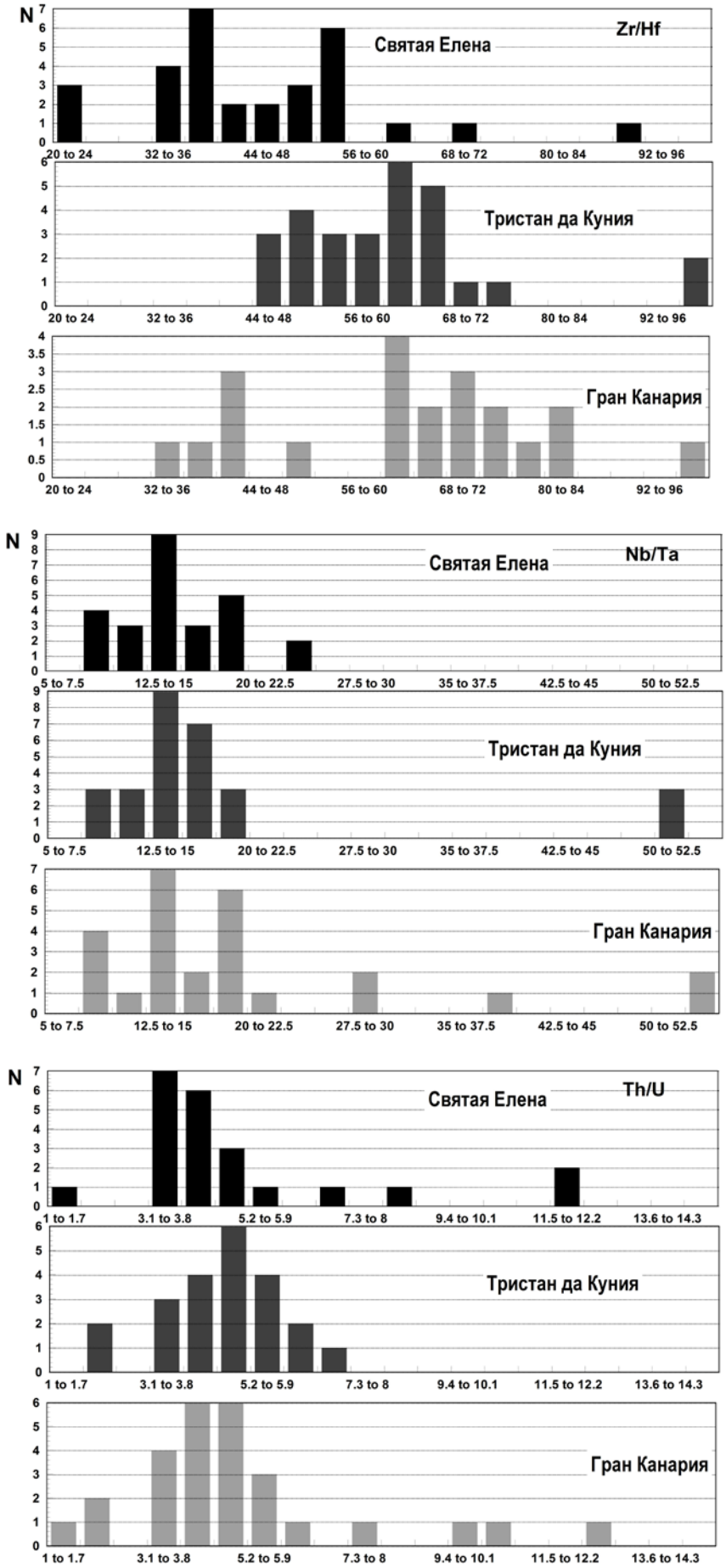


Рисунок 4.12. Гистограммы реперных отношений в щелочно-базальтовых сериях.

Как показывают наши материалы, величина Zr/Hf отношения не определяется составом породы. Выше это подтверждено распределением Zr и Hf в системе порода - основная масса. К вулканитам с высокой величиной Zr/Hf относится ряд образцов щелочных базальтов о-в Гран Канария и о-в Тристан да Кунья, большинство анкарамитов о-в Гран Канария, а также трахиты и фонолиты рассмотренных островов.

Прямой связи между степенью дифференциации в щелочных сериях изученных островов и Zr/Hf отношением не отмечено. Не ясно, какой процесс обуславливает изменение Zr/Hf отношения в расплавах. На заключительных этапах фракционирования наблюдаемые вариации можно попытаться объяснить участием в процессе дифференциации акцессорных минералов - сфена, апатита, циркона, отделением флюидной фазы, что может изменить величину Zr/Hf в остаточном расплаве, однако большие колебания наблюдаются и в продуктах начальных и средних этапов эволюции, где эти факторы не могут оказывать существенного влияния.

4.4 Заключение по разделу фракционирование редких элементов

Исследованы щелочно-базальтовые серии трех островных серий. Проанализировано около 100 образцов вулканитов и основных масс. Получено около 9000 элементо-определений. Анализ фракционирования редких элементов в вулканических сериях наряду с известными закономерностями - рассеяние редких элементов группы железа, накопление редких литофильных и редкоземельных элементов, позволил выявить новые факты.

Установлено наличие максимума в содержаниях титана, ванадия, скандия на средних (трахибазальты) этапах эволюции. По-видимому, этот максимум объясняется магнетитовым фракционированием. Плагиоклазовым фракционированием объясняется максимум в распределении стронция. Барий ведет себя как некогерентный элемент, накапливаясь в трахитах и фонолитах, до тех пор, пока доля кристаллизующегося калиевого полевого шпата не станет заметной, после чего его содержание в фонолитовых расплавах резко падает.

Установлено наличие широких интервалов содержаний редких элементов на начальных этапах – сидерофильных элементов, на средних этапах – Sr, Ba, TR, литофильных и редкоземельных элементов на заключительных стадиях. В результате, в породах соседних этапов эволюции содержание микроэлементов перекрываются. Для объяснения этих вариаций можно предложить несколько решений. Во-первых, это может быть следствием значительных вариаций коэффициентов распределения, даже при условиях постоянного состава кумулуса. Во-вторых, это может быть связано с последовательным поступлением в магматическую камеру разных порций первичных магм, с разным исходным

содержанием микроэлементов (пульсационная гипотеза). В-третьих, это может объясняться большим количеством ксеногенных минералов-вкрапленников в вулканитах, что приведет к случайным колебаниям в составе вулканитов. Возможны и другие объяснения этого явления.

Важным выводом из проведенных работ является установленный факт колебаний реперных отношений редких литофильных элементов в расплавах – Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U. Эти колебания не связаны с процессом дифференциации и, по-видимому, обусловлены исходным составов первичных магм.

4.5 Минералогия вкрапленников и термометрия

В процессе эволюции щелочно-базальтовых магм происходит закономерное изменение состава кристаллизующихся минералов, это подтверждает равновесность минералов вкрапленником и расплавов. Это точка зрения не всегда поддерживается исследователями вулканических серий, многие авторы рассматривают порфировые вкрапленники как частично ксеногенные кристаллы, захваченные расплавами при внезапном (взрывном) вскрытии вулканического очага [Миронов, 2009]. Такие процессы, несомненно, происходят в вулканическом процессе, поэтому необходимо оценить их масштаб при формировании исследуемых щелочно-базальтовых серий. Составы основных минералов приведены в табл.4.3-4.7.

Таблица 4.3 Составы (вес. %) оливиновых вкрапленников в анкарамитах, щелочных оливиновых базальтах и трахибазальтах. Доли миналов рассчитаны на 3 катиона: Fo – форстерит, Fa - фаялит La – ларнит.

№ обр.	SiO2	MnO	FeO	CaO	MgO	Al2O3	Сумма	Fo%	Fa%	La%	Сумм. кат.
12873	41.7		13.37	0.56	44.6		100.23	84.95	14.29	0.77	2.69
12873	40.7		10.4	0.28	48.3	0.32	100	88.89	10.74	0.37	2.70
12873	40.82		12.52		46.25	0.42	100.01	86.82	13.18	0.00	2.68
12879	38.87	0.18	21.25	0.24	39.25	0.09	99.88	76.29	23.17	0.34	2.57
12879	41.7		18.61		39.88		100.19	79.25	20.75	0.00	2.64
12885	41.6		12.96	0.65	44.86		100.07	85.29	13.82	0.89	2.69
CE7	40.4		17	0.65	42.33		100.38	80.89	18.22	0.89	2.64
CE7	40.37		16	0.22	43.03	0.38	100	82.49	17.21	0.30	2.64
CE7	40.05		16.6		43.36		100.01	82.32	17.68	0.00	2.64
CE7	40.15		16.84		43.01		100	81.99	18.01	0.00	2.64
CE7	39.68		16.97		43.34		99.99	81.99	18.01	0.00	2.63
TK13	39.01	0.2	23.48	0.25	37.67	0.09	100.7	73.67	25.76	0.35	2.57
TK3	36.92	0.21	23.8	0.3	37.44	0.07	98.74	73.23	26.11	0.42	2.50
TK3	38.34	0.18	23.56	0.23	37.13	0.06	99.5	73.36	26.11	0.33	2.53
TK40	40.7		17.68	3.63	37.27		99.28	74.84	19.92	5.24	2.59
TK8	40.02		19.98	0.41	39.41		99.82	77.41	22.01	0.58	2.60

Вкрапленники вулканитов в породах данных серий ранее детально исследованы методами термобарогеохимии микровключений [Барсуков и др., 1979; Барсуков и др., 1981]. Эти данные можно использовать для независимой оценки расчетных температур и давлений химического равновесия минералов вкрапленников и модельных расплавов (основных масс), полученных по данным геотермометров пироксен, оливин - расплав.

Кроме того, петрографические наблюдения и диаграммы состояний (см. раздел 4.2.) показывают, что кристаллизация расплавов, особенно на начальных этапах, происходила вблизи котектики оливин-пироксен, что позволяет ожидать сходства температур кристаллизации этих минералов.

Расчет равновесия оливин-расплав проводился по методике (по магнетит – расплавному равновесию), изложенной в главе 2 (стр.115). Рассчитанные нами оценки фугитивности кислорода в расплавах оказались близки значениям буфер QFM-2 log(fO2). Для анкарамитов и трахибазальтов log(fO2) равны -11 и -10, соответственно. Расчет равновесий представлен в Табл.4.4. Видно, что для большинства составов удалось получить хорошее совпадение реальных и расчетных коэффициентов сокристализации. Это свидетельствует о равновесности оливиновых вкрапленников с составами основных масс. Интересно отметить, что влияние состава расплава и относительно низкие температуры равновесия приведет к значительному снижению величины Kd. Интервал значений 0.19-0.26. Расплавы в расчетах рассматривались как сухие, хотя по данным исследования микровключений и петрографическим наблюдениям (присутствие керсутита в оторочках пироксена и в основной массе вулканитов) содержания воды в расплаве могли составлять 1-2%. В этом случае величины равновесных Kd должны несколько возрасти (до 0.28-0.3).

Таблица 4.4 Расчет условий равновесности вкрапленников оливина в анкарамитах, щелочных базальтах (Kd_calc – расчетная величина Kd).

№ обр.	Оливин		Основная масса		Kd	Kd_calc	ТС Град	Р Кбар	Магнезиальность		Log(fO_2)
	FeO	MgO	FeO	MgO					Оливин	Расплав	
12873	13.37	44.6	13.31	10.21	0.167	0.174	950	10	0.89	0.58	-13.49
12873	12.52	46.25	13.31	10.21	0.209	0.208	1220	10	0.87	0.58	-10.466
12885	12.96	44.86	12.77	8.58	0.196	0.191	1230	10	0.86	0.55	-10.358
CE7	17	42.33	13.65	8.8	0.254	0.257	1200	10	0.82	0.54	-10.682
CE7	16.6	43.36	13.65	8.8	0.248	0.250	1150	10	0.82	0.54	-11.222
12879a	18.61	39.88	10.6	3.8	0.188	0.196	1020	10	0.79	0.48	-12.626
12879	21.25	39.25	9.59	3.61	0.178	0.179	900	10	0.77	0.40	-13.922
TK40	17.68	37.44	10.16	4.35	0.205	0.202	1250	10	0.79	0.43	-10.142
TK8	19.98	39.41	10.66	4.2	0.201	0.183	1200	10	0.78	0.41	-10.898
TK13	23.48	37.67	13.07	4.71	0.226	0.229	1150	10	0.74	0.39	-11.222
TK3	23.8	37.44	14.94	5.04	0.215	0.214	1100	10	0.74	0.38	-11.762

Сопоставление температур равновесий, рассчитанных, нами, и полученных при гомогенизации микровключений, свидетельствует о том, что основной рост вкрапленников происходил уже на стадии движения расплавов из промежуточных камер к поверхности, а, следовательно, это движение было достаточно постепенным и продолжительным. Об этом, в частности, говорит и заметный интервал (2-3% Fo) вариаций состава оливиновых вкрапленников в анкарамитах и щелочных базальтах (Рис.4.13).

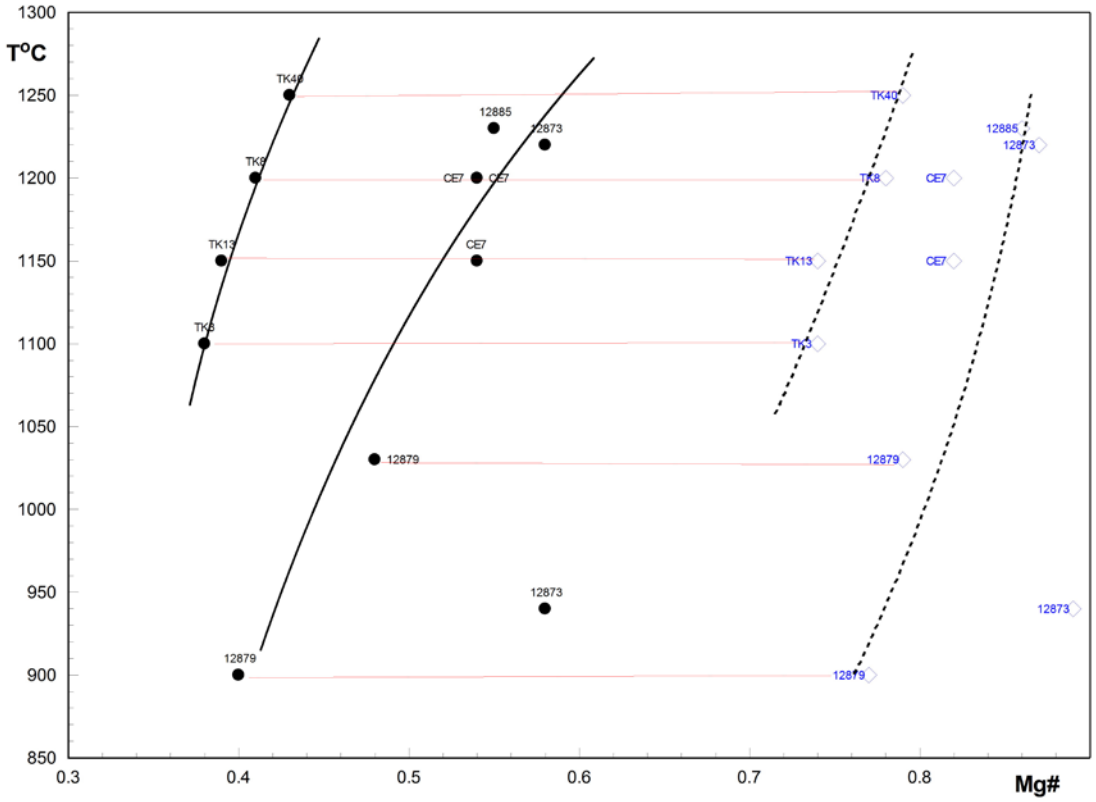


Рисунок 4.13. Расчет равновесных температур формирования вкрапленников оливина (не залитые синие ромбы) в расплавах (черные точки) в координатах: T°C – магнезиальность (Mg#). Сплошные черные кривые – линии условного ликвидуса (изменения состава расплава), черные пунктирные линии – изменение состава оливина, красные тонкие линии соединяют пары оливин - основная масса.

Значимость этих колебаний подчеркивает тот факт, что для каждого острова можно построить независимый тренд изменения состава расплава и оливина от температуры. Например, на Рис.4.13 все вкрапленники из вулканитов о-ва Тристан да Кунья сформировали отдельный тренд. К сожалению, данных, для убедительного подтверждения этой гипотезы, у нас не достаточно.

Для пироксеновых вкрапленников получен более представительный материал, представленный в Табл. 4.5. Составы вкрапленников сильно меняются как в пределах одного типа пород, так и от стадии к стадии при эволюции щелочно-базальтовых магм.

Таблица 4.5 Состав вкрапленников пироксенов (вес.%) в щелочно-базальтовых сериях (расчет Kd, T°C, P kbar, см главу 3 по [Putirka, 2008]).

Порода	Sample	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Cr2O3	Total	Mg# Liq	Kd	TC	P kbar
Анкарамито-базальт	TK20	48.12	2.41	7.09	6.63	0.09	14.53	19.99	0.28			0.01	99.15	0.54	0.31	1034	7
	TK20	48.30	2.39	8.95	7.65		12.89	19.92	0.47			0.03	100.60	0.54	0.40	1056	10
	TK3	46.00	2.60	8.20	7.10		13.80	21.90	0.50				100.10	0.38	0.12	969	9
	TK3	46.37	2.62	8.35	8.32	0.02	12.04	21.87	0.45				100.04	0.38	0.22	967	10
	TK40	47.40	2.56	9.60	8.60		11.72	19.28					99.16	0.43	0.31	1056	10
	TK43	48.00	2.35	8.00	7.29		11.76	21.29	0.50			0.04	99.23	0.54	0.42	1048	9
Анкарамит	12873	48.70	1.50	7.90	6.60		12.80	21.50	0.80			0.20	100.00	0.54	0.51	1097	13
	12875	44.60	3.20	8.24	9.22		10.89	23.02	0.81				99.98	0.54	0.45	1051	10
	12875	46.90	3.40	8.50	8.09		12.58	19.46					98.93	0.54	0.43	1071	11
	12889	48.35	1.22	5.52	12.67	0.32	8.47	22.71	1.38				100.64	0.39	0.54	920	13
	12889	47.11	1.32	5.40	13.33	0.33	7.12	23.74	1.06				99.41	0.39	0.65	916	11
	12889	47.95	2.43	5.17	12.23	0.26	7.84	22.74	1.19				99.81	0.39	0.56	914	11
	CE7	49.70	0.92	7.40	6.48		14.44	19.90				0.50	99.34	0.54	0.29	1071	11
	CE7	52.45	0.90	4.36	5.12		15.70	21.11				0.35	99.99	0.54	0.21	967	10
	CE7	52.45	0.77	3.46	5.04		15.87	21.09	0.54			0.77	99.99	0.54	0.21	1055	8
	CE7	50.72	1.33	5.76	5.72		14.29	21.56				0.61	99.99	0.54	0.26	1055	8
	TK34	46.33	3.15	7.50	7.32		12.87	22.82					99.99	0.43	0.21	1055	8
	TK34	46.19	2.84	8.13	7.27		12.83	22.77					100.03	0.43	0.20	1055	8
	TK34	47.02	2.55	7.39	7.15		13.17	22.71					99.99	0.43	0.20	1055	8
Щелочн. Ol базальт	CE13	47.80	1.89	6.55	9.82		14.92	17.96	0.72			0.10	99.76	0.54	0.40	1071	11
	CE2	48.09	2.10	6.29	6.65		14.08	22.39					99.60	0.46	0.20	967	10
	CE2	48.52	1.80	5.90	6.41		14.33	22.40				0.39	99.75	0.46	0.18	967	10
	CE2	49.16	1.48	5.31	5.96		14.56	22.83				0.64	99.94	0.46	0.15	967	10
	TK26	40.20	5.20	9.09	16.96	0.19	10.30	17.25	1.42	0.33	0.22	0.02	101.18	0.54	0.81	969	9
	TK27	39.00	5.68	8.68	18.12	0.21	9.71	17.06	1.62	0.31	0.13		100.52	0.54	0.89	969	9
	TK7	46.90	2.40	8.80	7.80		12.10	20.20	0.50				98.70	0.54	0.43	1055	10
	TK8	39.60	5.17	8.17	18.35	0.17	10.79	16.71	1.41	0.24	0.09	0.06	100.77	0.41	0.45	-273	0
Трахибазальт	12879	48.39	1.65	5.22	9.46	0.37	11.38	23.04	0.51				100.02	0.44	0.34	902	4

	12879	45.82	3.25	7.07	8.25		11.67	23.32	0.59				99.97	0.44	0.26	905	4
	12879	45.99	3.45	6.95	7.46		12.32	23.34	0.49				100.00	0.44	0.22	900	2
	12891	49.14	1.12	5.18	15.00	0.57	6.83	21.22	1.82				100.88	0.23	0.37	899	15
	12891	46.95	1.22	5.09	15.78	0.60	5.74	22.19	1.40				98.97	0.23	0.46	887	12
	12891	48.36	1.35	5.69	15.28	0.60	6.89	21.44	1.81				101.42	0.23	0.37	898	15
	12891	48.15	2.44	5.22	12.24	0.26	7.78	22.34	1.13				99.56	0.23	0.27	885	9
	12891	49.84	1.42	5.15	12.27	0.34	8.11	22.68	1.32			0.90	102.03	0.23	0.26	890	11
	12891	50.06	1.43	5.22	12.33	0.33	8.10	22.38	1.25				101.10	0.23	0.26	889	11
	12891	46.22	1.46	5.58	16.08	0.64	5.80	22.42	1.40				99.60	0.23	0.45	884	11
Трахиандезит	TK1	48.94	0.68	3.51	13.62	1.59	8.79	21.35	1.50				99.98	0.34	0.42	673	11
	TK1	48.39	0.78	4.40	13.66	1.54	8.69	21.34	1.19				99.99	0.34	0.43	677	10
	TK49	40.63	6.25	13.95	11.90	0.04	11.00	12.35	2.26	1.43			99.81	0.36	0.34	680	20
	TK49	39.79	6.27	14.32	11.65	0.04	11.63	12.10	2.14	1.48			99.42	0.36	0.32	681	19
	TK49	40.94	6.28	14.55	11.81	0.28	10.99	11.81	2.16	1.35			100.17	0.36	0.34	684	19

Таблица.4.5 Продолжение. Расчет мольных долей катионов в пироксене на 6 атомов кислорода и долей миналов на 100%.

№ обр.	Si	Al^{IV}	Al^{VI}	Fe	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg	Ti	Ca	Na	K	Сум. кат.	CaESC	JD	AE	TiCA	ChRM	ENFS	DIHD
TK20	1.79	0.21	0.10	0.21	0.21		0.81	0.07	0.80	0.02		4.00		2.0		6.6	8.0	18.2	65.2
TK20	1.78	0.23	0.16	0.24	0.24		0.71	0.07	0.79	0.03		3.98		3.4		5.1	12.9	17.0	61.7
TK3	1.68	0.29	0.06	0.24	0.15	0.09	0.74	0.07	0.85	0.03		4.06	8.4	3.2		12.1	2.7	9.7	63.9
TK3	1.72	0.26	0.10	0.26	0.25	0.02	0.66	0.07	0.87	0.03		4.02	1.6	3.2		9.5	6.8	10.3	68.6
TK40	1.79	0.24	0.19	0.27	0.27		0.67	0.07	0.79			3.95				2.2	19.9	18.9	59.0
TK43	1.80	0.21	0.15	0.23	0.23		0.66	0.07	0.86	0.04		3.98		3.7		5.0	11.1	9.6	70.7
12873	1.80	0.20	0.14	0.20	0.20		0.70	0.04	0.85	0.06		4.01		5.7		5.6	8.7	10.1	69.9
12875	1.66	0.31	0.05	0.31	0.22	0.09	0.59	0.09	0.90	0.06		4.07	7.5	4.7	0.6	14.4		3.3	69.5
12875	1.77	0.25	0.13	0.26	0.26		0.72	0.10	0.80			3.96				5.8	13.6	18.8	61.8
12889	1.82	0.16	0.09	0.39	0.39		0.47	0.03	0.90	0.10		4.05		8.7		7.7		2.3	81.4
12889	1.81	0.17	0.08	0.43	0.41	0.02	0.40	0.04	0.97	0.08		4.05	1.4	7.7	0.2	8.4			82.3
12889	1.83	0.16	0.07	0.39	0.39		0.44	0.07	0.93	0.09		4.02		7.4		8.1			84.5
CE7	1.84	0.17	0.16	0.20	0.20		0.80	0.03	0.80			3.97				0.6	15.9	19.4	64.0

Таблица.4.5 Продолжение.

CE7	1.93	0.09	0.10	0.16	0.16		0.87	0.03	0.84			3.97				2.5	10.1	16.0	71.4
CE7	1.92	0.08	0.07	0.15	0.15		0.87	0.02	0.83	0.04		3.99		3.9		2.7	2.9	13.2	77.3
CE7	1.88	0.14	0.11	0.18	0.18		0.79	0.04	0.86			3.97				1.5	11.5	12.6	74.5
TK34	1.72	0.27	0.06	0.24	0.20	0.04	0.71	0.09	0.90			4.02	3.8			10.3	5.7	8.2	72.0
TK34	1.71	0.28	0.08	0.24	0.19	0.05	0.71	0.08	0.90			4.02	4.6			9.7	7.4	8.5	69.8
TK34	1.74	0.25	0.07	0.23	0.20	0.04	0.72	0.07	0.90			4.02	3.6			8.6	7.1	8.9	71.7
CE13	1.76	0.22	0.07	0.31	0.27	0.05	0.81	0.05	0.70	0.05		4.05	4.5	4.9		9.5	1.6	23.7	55.8
CE2	1.78	0.21	0.06	0.22	0.18	0.03	0.78	0.06	0.89			4.01	3.2			7.1	6.3	10.3	73.2
CE2	1.79	0.20	0.06	0.21	0.16	0.05	0.79	0.05	0.88			4.02	4.7			7.0	5.5	9.8	73.0
CE2	1.81	0.18	0.05	0.20	0.14	0.06	0.80	0.04	0.90			4.02	5.8			6.6	4.6	8.1	74.9
TK26	1.49	0.40		0.56	0.36	0.20	0.54	0.14	0.65	0.10	0.01	4.16	8.2		10.3	18.5		21.3	41.7
TK27	1.45	0.38		0.60	0.37	0.23	0.50	0.15	0.63	0.11	0.01	4.18	9.8		11.3	17.7		20.3	40.8
TK7	1.77	0.24	0.15	0.25	0.25		0.68	0.07	0.82	0.04		3.99		3.7		6.1	11.7	14.4	64.1
TK8	1.46	0.36		0.61	0.35	0.26	0.55	0.13	0.61	0.09	0.01	4.19	14.0		9.4	16.2		21.4	39.0
12879	1.81	0.17	0.06	0.30	0.28	0.03	0.63	0.05	0.92	0.04		4.03	2.7	3.6		7.5	1.9	4.7	79.7
12879	1.70	0.27	0.04	0.27	0.21	0.06	0.64	0.09	0.92	0.04		4.05	5.1	3.5	0.5	13.0		3.4	74.5
12879	1.71	0.27	0.03	0.25	0.19	0.06	0.67	0.10	0.92	0.03		4.04	4.9	2.9	0.4	13.0		4.1	74.7
12891	1.86	0.12	0.11	0.47	0.47		0.38	0.03	0.85	0.13		4.04		11.1		5.9		3.8	79.1
12891	1.83	0.15	0.09	0.51	0.51		0.33	0.04	0.92	0.10		4.05		8.5		7.3		0.7	83.5
12891	1.82	0.15	0.10	0.48	0.48		0.38	0.04	0.85	0.13		4.05		1		7.5		4.8	77.6
12891	1.85	0.15	0.08	0.39	0.39		0.44	0.07	0.92	0.08		4.00		8.4		7.5	0.1	0.2	83.9
12891	1.86	0.13	0.09	0.38	0.38		0.45	0.04	0.90	0.10		4.01		9.4		6.7		0.9	83.0
12891	1.88	0.12	0.12	0.39	0.39		0.45	0.04	0.90	0.09		4.00		9.1		4.5	2.5	1.0	82.9
12891	1.79	0.18	0.07	0.52	0.49	0.03	0.33	0.04	0.91	0.10		4.07		7.0	2.6	8.9		1.0	80.5
TK1	1.86	0.11	0.05	0.43	0.41	0.03	0.49	0.02	0.85	0.11		4.07		4.6	2.7	5.5		7.4	79.8
TK1	1.84	0.13	0.06	0.44	0.41	0.03	0.49	0.02	0.86	0.09		4.06	0.4	6.2	2.3	6.5		7.5	77.2
TK49	1.51	0.45	0.16	0.36	0.36		0.60	0.17	0.48	0.16	0.07	4.08		16.1		22.6		35.4	26.0
TK49	1.48	0.47	0.15	0.35	0.35		0.63	0.17	0.47	0.15	0.07	4.10		15.3		23.6		37.6	23.5
TK49	1.52	0.45	0.18	0.36	0.36		0.60	0.17	0.46	0.15	0.06	4.07		18.2		22.2		36.1	23.5

Таблица 4.6 Состав магнетитов (вес.%) в щелочно-базальтовых сериях (расчет мольных долей на 3 катиона по [Ghiorso & Sack, 1991]).

Add	Sample	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Cr2O3	Total	xAl_Spl	xTi_Spl	xCr_Spl	xFe2_Spl	xFe3_Spl	xMg_Spl	xMn_Spl	xSi_Spl
	12889	0.25	9.04	2.29	86.96	0.78	2.58	0.10	0.04	102.04	0.10	0.35	0.00	1.46	0.96	0.10	0.02	0.01
	12889	0.34	12.85	2.84	79.93	0.38	4.32	0.10	0.06	100.82	0.13	0.49	0.00	1.36	0.83	0.16	0.01	0.02
	12889	0.25	8.59	2.08	85.18	0.48	3.73	0.08	0.06	100.45	0.09	0.33	0.00	1.44	0.97	0.14	0.01	0.01
Анкарамит	12889	0.22	15.89	6.95	68.03	0.28	5.98	0.06	0.27	97.68	0.31	0.61	0.01	1.18	0.63	0.23	0.01	0.01
	ТК3	0.17	16.75	6.71	69.62	0.30	4.72	0.05	0.19	98.51	0.30	0.65	0.01	1.23	0.61	0.18	0.01	0.01
	ТК3	0.19	18.62	6.06	69.88	0.34	3.97	0.05	0.06	99.17	0.28	0.72	0.00	1.26	0.57	0.15	0.01	0.01
	ТК3	0.28	16.71	6.50	68.94	0.29	4.87	0.08	0.26	97.93	0.30	0.65	0.01	1.23	0.61	0.19	0.01	0.01
	ТК3	0.16	17.30	6.72	70.10	0.30	4.26	0.05	0.16	99.05	0.30	0.67	0.00	1.25	0.60	0.16	0.01	0.01
	ТК3	0.23	17.65	5.80	69.83	0.29	4.40	0.01	0.06	98.27	0.27	0.69	0.00	1.26	0.60	0.17	0.01	0.01
Анкарамито-базальт	ТК8	0.15	17.17	6.99	68.85	0.38	5.69	0.04	0.09	99.36	0.31	0.65	0.00	1.19	0.61	0.21	0.01	0.01
	ТК20	0.29	17.61	6.45	69.37	0.33	4.25	0.05	0.37	98.72	0.29	0.68	0.01	1.25	0.58	0.16	0.01	0.01
	ТК20	0.26	16.09	7.41	70.49	0.28	4.76	0.05	0.36	99.70	0.33	0.61	0.01	1.22	0.62	0.18	0.01	0.01
	ТК20	0.19	16.72	6.46	70.52	0.29	5.57	0.04	0.25	100.04	0.29	0.63	0.01	1.21	0.63	0.21	0.01	0.01
	ТК20	0.23	16.10	6.13	70.67	0.29	5.74	0.06	0.32	99.54	0.27	0.61	0.01	1.21	0.66	0.22	0.01	0.01
	ТК13		16.73	6.99	69.32	0.32	4.59		0.44	98.39	0.32	0.65	0.01	1.23	0.61	0.18	0.01	0.00
	ТК13		16.82	7.28	70.41	0.31	4.16		0.45	99.43	0.33	0.65	0.01	1.24	0.60	0.16	0.01	0.00
	ТК13		16.91	7.20	71.20	0.31	4.22		0.35	100.19	0.32	0.65	0.01	1.24	0.61	0.16	0.01	0.00
	ТК13	0.17	17.89	6.60	70.59	0.29	4.10	0.06	0.51	100.21	0.30	0.69	0.02	1.25	0.58	0.16	0.01	0.01
Щелочн. Ol базальт	ТК13	0.17	16.39	6.57	70.60	0.30	5.56	0.07	0.52	100.18	0.29	0.62	0.02	1.21	0.64	0.21	0.01	0.01
	ТК42	0.14	16.99	6.35	70.86		5.48	0.05	0.30	100.17	0.28	0.64	0.01	1.22	0.63	0.21	0.00	0.01
	ТК42	0.22	15.26	9.04	69.69	0.34	4.61	0.04	0.54	99.74	0.40	0.58	0.02	1.20	0.61	0.17	0.01	0.01
	ТК42	0.19	16.80	8.67	69.05	0.40	4.65	0.04	0.54	100.34	0.39	0.64	0.02	1.20	0.57	0.17	0.01	0.01
	ТК42	0.18	16.17	7.87	70.41	0.37	4.60	0.06	0.49	100.15	0.35	0.61	0.01	1.22	0.61	0.17	0.01	0.01
Трахибазальт	12879		14.10	2.85	75.84	1.32	5.89			100.00	0.13	0.54	0.00	1.27	0.81	0.22	0.03	0.00
	ТК49	0.13	16.37	5.92	70.15	0.39	4.28	0.07	0.21	97.52	0.27	0.64	0.01	1.26	0.64	0.17	0.01	0.01
Трахиандезит	ТК49	0.06	16.20	5.97	69.81	0.40	4.55	0.08	0.21	97.28	0.27	0.63	0.01	1.25	0.64	0.18	0.01	0.00
	ТК1		10.06	3.33	81.59	1.73	3.03		0.28	100.02	0.15	0.39	0.01	1.39	0.90	0.12	0.04	0.00

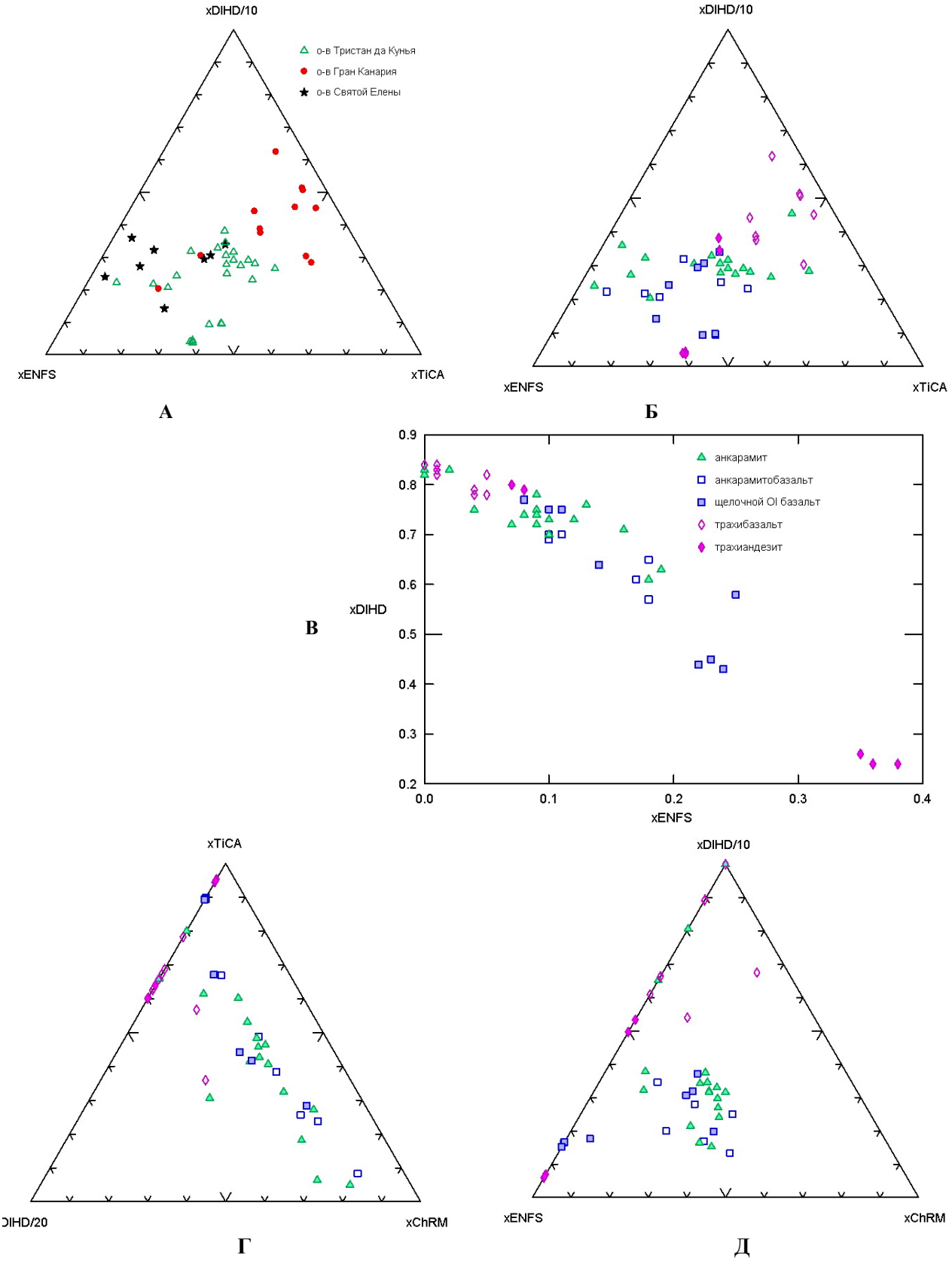


Рисунок 4.14. Составы пироксенов в вулканитах щелочно-базальтовых серий. Используются следующие обозначения миналов: Диопсид геденбергитовый – xDIHD; Чермака – xChRM; Энстатит ферросилитовый – xENFS; Титан-кальциевый – xTICA.

Особенно резкие изменения составов наблюдается при переходе от щелочных оливиновых базальтов к трахибазальтам и трахиандезитам. Эти изменения могут свидетельствовать либо о резком изменении структуры расплава, либо о смене условий кристаллизации (режим летучих, окислительные условия, изменение давления). На треугольниках (Рис.4.14) видно, что составы вкрапленников пироксена в пределах каждой группы пород имеют свой собственный тренд и отличительные особенности. Например, содержание минала Чермака в трахибазальтах и трахиандезитах близко к нулю, а доля жадеитового минала достигает максимальных значений. Для анкарамитов и щелочных оливиновых базальтов четкий тренд проявляется в изменении соотношения титанового и чермакового миналов (Рис.4.14 Г). На основном тренде изменения железистости (соотношения диопсидовых и энстатит - ферросиллитовых миналов) крайние точки занимают трахибазальты и трахиандезиты. Кроме того, наблюдается разделение областей составов для пироксенов из разных островов (Рис. 4.14 А), что возможно связанно с недостаточно представительным набором наших данных. Таким образом, детальное исследование выявило ранее нам неизвестную, достаточно сложную картину изменения составов пироксена. Оценка степени равновесности модельных расплавов, отвечающих составу основных масс и вкрапленников (по методике, изложенной в главе 3), показало, что по величине Kd пироксенов, их в большинстве своем можно рассматривать как равновесные. Величины Kd колеблются в разумном интервале 0.23-0.54, таким образом, расчетные параметры температуры и давления по методике [Putirka, 2008] можно рассматривать как соответствующие реальным параметрам кристаллизации. При обсуждении методики и ее тестировании на экспериментальных данных мы уже показывали, что здесь скорее можно говорить о правильности относительного сопоставления равновесий в выборке, чем о правильности абсолютных значений рассчитанных параметров. Тем не менее, величина температур равновесия отвечает нижнему уровню оценок кристаллизации пироксенов полученных при гомогенизации микровключений в оливиновых вкрапленниках [Барсуков и др., 1981]. Кроме того, оцененные температуры кристаллизации для оливина и пироксена достаточно близки, чтобы можно было их рассматривать как результат котектической совместной кристаллизации.

Достаточно неожиданными оказались параметры равновесия пироксен-расплав по давлению (Рис.4.15). При относительно незначительном изменении температур кристаллизации на каждом из этапов эволюции системы наблюдается широкий интервал давлений. Расчетные величины давления достаточно велики и достигают 20кбар. Это практически граница ассоциации Ol+Cpx+Pl+Spl [Барсуков и др., 1981]. Для трахиандезитов расчетные

температуры очень низкие (примерно на 250 градусов ниже температур гомогенизации). Это несоответствие температур, скорее всего, обусловлено несовершенством расчетов в области низких температур равновесия.

Значительные колебания по давлению трудно объяснить, исходя из гипотезы формирования промежуточных расплавов в единой промежуточной камере.

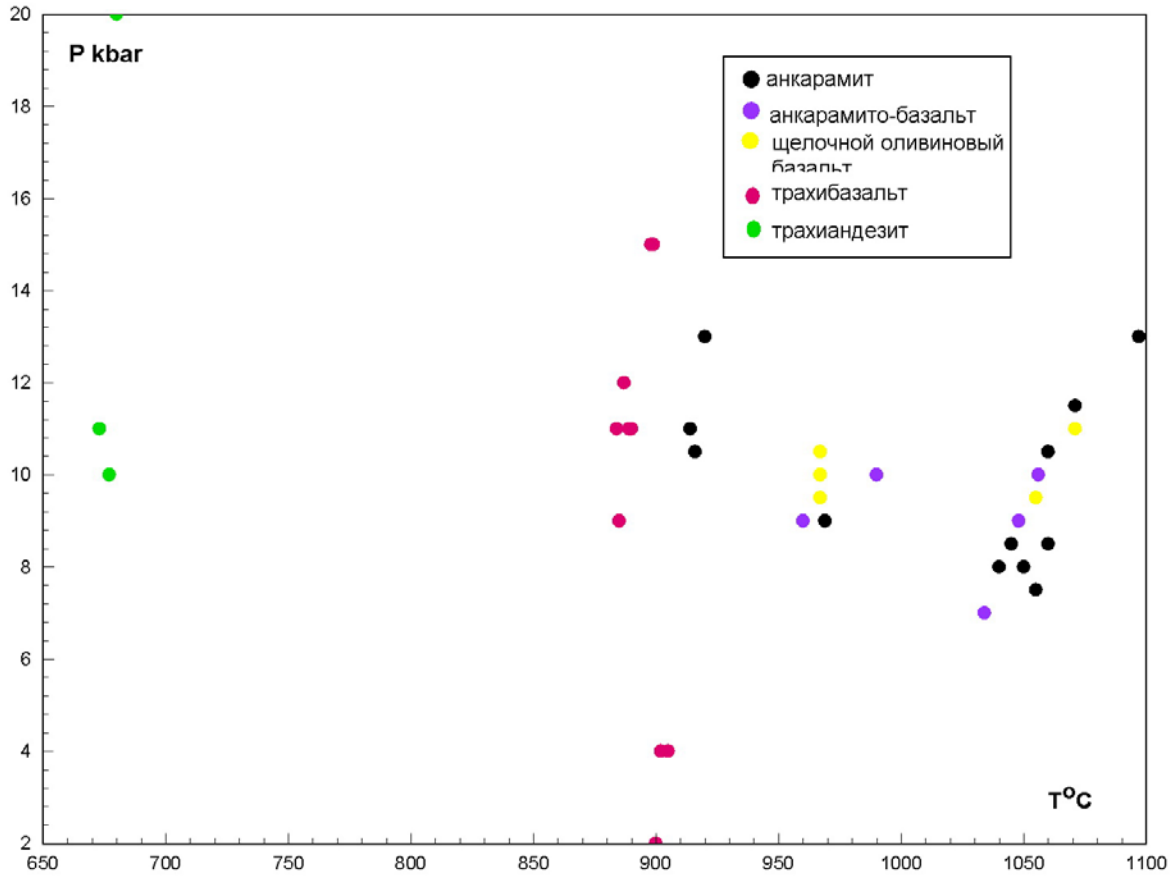
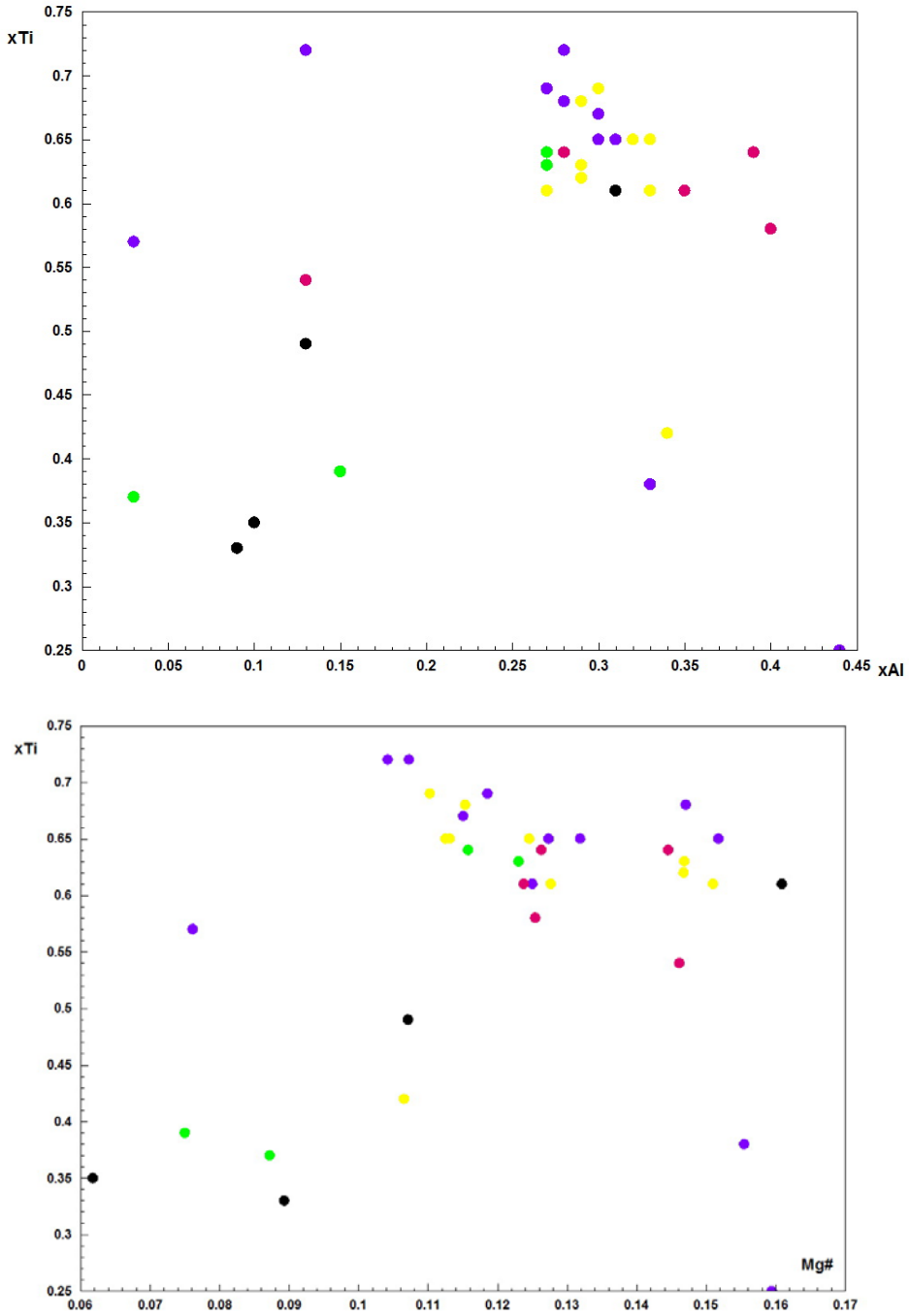


Рисунок 4.15. Расчетные параметры кристаллизации пироксенов в вулканитах щелочно-базальтовых серий.

Более удачным механизмом для объяснения полученных вариаций Т-Р параметров может служить гипотеза циклического фракционирования вулканических расплавов. При этом сам процесс фракционирования должен поддерживаться на одном температурном уровне за счет баланса между низкими потерями тепла, при постепенном поднятии магматической колонны, и выделением тепла при кристаллизации ликвидусных фаз. Тогда наблюдаемое изменение давления фиксирует поднятие магматической колонны от зоны активного мантийного плавления.

Составы вкрапленников магнетитов представлены в Табл.4.6. К сожалению, в них мы не наблюдали следы распада магнетит-ильменит, что не позволяет оценить температуры

равновесия и режим кислорода. Отдельные ильменитовые зерна повсеместно встречаются в базальтах, но скорее всего они относятся к более поздним вкрапленникам второй генерации, поэтому использование реакции магнетит-ильменит для термометрии не представляется возможным. Тем не менее, широкий интервал составов магнетита подтверждает представление о вариациях условий кристаллизации при формировании каждой группы пород (Рис.4.16).



А

Б

Рисунок 4.16.Составы в мольных долях катионов (xTi, xAl, Mg# - магнезиальность) магнетитовых вкрапленников (легенду см. Рис.4.15).

Подводя итог анализу редкоэлементного состава пород и трендов фракционирования редких элементов, на различных этапах эволюции щелочно-базальтовых магм океанических островов, а также изменений состава минералов–вкрапленников, можно сделать следующие предварительные выводы.

Общепринятая гипотеза формирования щелочно-базальтовых серий за счет процесса кристаллизационной дифференциации, проходящей в промежуточных магматических очагах под океаническими островами, противоречит ряду фактов, выявленных нашими исследованиями. К таким фактам можно отнести:

1. широкие, перекрывающиеся в породах близких этапов эволюции, интервалы содержаний редких элементов, особенно редких литофильных элементов;
2. близкие температуры равновесной кристаллизации пироксена на разных этапах дифференциации;
3. отсутствие общей линии ликвидуса-солидуса для равновесий оливин-расплав в примитивных расплавах (анкарамитах и щелочных оливиновых базальтах) как для разных островных серий, так и в пределах единой серии одного острова;
4. Наши исследования также доказали, что большинство вкрапленников оливина и пироксена в вулканитах находились в равновесии с расплавом основной массы.

К несомненно, интересному, но слабо обоснованному на настоящий момент результату, можно отнести широкий интервал давлений, установленный для пироксен-расплавных равновесий для всех пород вулканических серий. Высокие давления, рассчитанные для равновесий в трахибазальтах и трахиандезитах, сопоставимы, или превышают давления, рассчитанные для щелочных оливиновых базальтов. Это также противоречит представлениям о формировании пород заключительных этапов эволюции щелочно-базальтовых магм за счет малоглубинных процессов кристаллизационной дифференциации первичных анкарамитовых и щелочно-базальтовых расплавов.

Оценка условий эволюции щелочно-базальтовых магм океанических островов показала, что существуют предпосылки для сильных вариаций величин Кр редких элементов в этих процессах. Колебания величин Кр, в свою очередь, отражаются на фракционировании редких элементов, что может являться одной из причин возникающих противоречий между наблюдаемыми фактами и теорией процесса кристаллизационной дифференциации. Вариации Кр основных минералов и их влияние на фракционирование редких элементов будут рассмотрены в следующем разделе.

4.6.Вариации коэффициентов распределения в щелочно-базальтовых сериях

Полученные (с помощью эмиссионно спектральным метода) величины Кр Ni, Co, Cr, Cu оливина приведены в Табл.4.6 и на Рис.4.17. Данные для расчета Кр редкоземельных элементов и редких литофильных элементов были получены методом искровой масс-спектрометрии (ИМС) и подтверждены нейтронно-активационным анализом. Удалось оценить весь спектр для трех образцов анкарамитов: 12875, 12873 и CE1. Большая часть значений Кр была получена эмиссионно спектральным методом (КЭС) для Ni, Co, Cr, Cu (когерентные для оливина) и для V, Sr, Ba (некогерентные элементы).

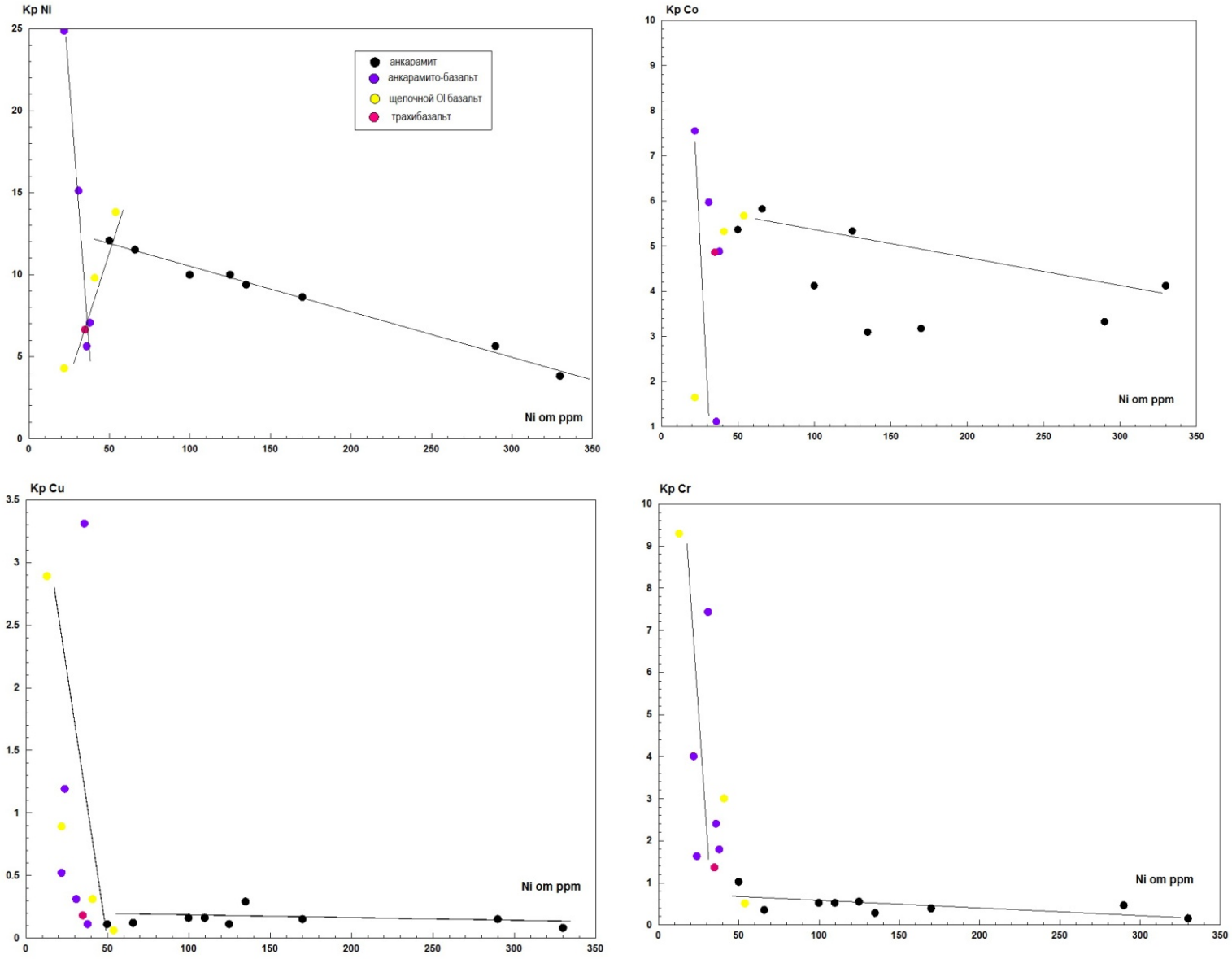


Рисунок 4.17. Вариации Кр Ni, Co, Cr, Cu для оливина в щелочно-базальтовых сериях.

Таблица 4.7 Расчет Кр оливина в щелочно-базальтовых сериях (содержания в ppm)

		Содержания в оливине							Содержания в основных массах							Рассчитанные Кр						
Порода	№ обр.	Ni	Co	Cr	Cu	V	Sr	Ba	Ni	Co	Cr	Cu	V	Sr	Ba	Ni	Co	Cr	Cu	V	Sr	Ba
Анкарамит	12885	1253	218	67	15	40	7	45	330	190	52.9	450	290	1480	1200	3.80	4.12	0.15	0.08	0.14	0.00	0.04
	12875	1629	166	463	17	29	16	48	290	110	50	1000	190	1221	577	5.62	3.32	0.46	0.15	0.15	0.01	0.08
	12873	1463	149	302	17	20	7	41	170	115	47	780	245	1000	500	8.61	3.17	0.39	0.15	0.08	0.01	0.08
	12896	1265	145	240	26	28	11	35	135	91	47	860	270	1150	570	9.37	3.09	0.28	0.29	0.10	0.01	0.06
	CE7	1248	192	122	15	29	6	30	125	135	36	220	190	580	340	9.98	5.33	0.55	0.11	0.15	0.01	0.09
	CE9			120	18	14	80	7	110	113	51.2	230	210	700	330			0.52	0.16	0.07	0.11	0.02
	CE1	997	177	84	14	33	11	43	100	86	43	260	200	580	487	9.97	4.12	0.32	0.16	0.17	0.02	0.09
	ТК46	759	227	60	18	36	13	46	66	155	39	170	280	800	560	11.50	5.82	0.35	0.12	0.13	0.02	0.08
	ТК40	468	173	52	11	33	16	51	31	35	29	7	190	1050	800	15.10	5.97	7.43	0.31	0.17	0.02	0.06
	ТК34	603	209	57	15	35	16	39	50	135	39	56	240	820	580	12.06	5.36	1.02	0.11	0.15	0.02	0.07
Анкарамито-базальт	ТК42	547	166	36	12	39	16	51	22	23	22	9	252	939	772	24.86	7.55	4.00	0.52	0.15	0.02	0.07
	ТК3	268	195	25	13	35	11	47	38	120	40	14	245	900	560	7.05	4.88	1.79	0.11	0.14	0.01	0.08
	ТК11	202	50	103	172	71	131.1	49.4	36	52	45	43	245	1000	600	5.61	1.11	2.40	3.31	0.29	0.13	0.08
Щелочной оливиновый базальт	ТК8			130	100	14	90	10	30	84	31	80	130	1420	1000			1.63	1.19	0.11	0.06	0.01
	ТК40	468	173	52	11	33	16	51	31	35	29	7	190	1050	800	15.10	5.97	7.43	0.31	0.17	0.02	0.06
	ТК13	401	202	30	27	41	20	52	41	86	38	10	240	820	560	9.78	5.32	3.00	0.31	0.17	0.02	0.09
	12894	94	41	28.1	80	22	52.8	30.3	22	90	25	7	200	1800	1150	4.27	1.64	4.01	0.89	0.11	0.03	0.03
	ТК43			65	179	16	85	13	13	62	14	7	80	1050	1050			9.29	2.89	0.20	0.08	0.01
Трахибазальт	ТК20	232	175	15	12	32	12	39	35	68	36	11	210	1050	650	6.63	4.86	1.36	0.18	0.15	0.01	0.06

Продолжение таблицы 4.7

	Содержания в оливине			Содержания в основных массах			Рассчитанные Кр		
№ обр.	12875	12873	CE1	12875	12873	CE1	12875	12873	CE1
Ni	290	170	100	1629	1463	997	5.6	8.6	9.97
Co	50	47	43	166	149	177.2	3.32	3.17	4.12
Cr	1000	780	260	463	302	83.2	0.46	0.39	0.32
V	190	245	200	29	20	34	0.153	0.08	0.17
Sc	77	77	28	18	6	2.21	0.23	0.078	0.08
La	57	23	25.9	0.51	0.57	0.958	0.009	0.025	0.037
Ce	152	185	62.4	6.2	1.97	6.49	0.04	0.01	0.1

Pr	15.2	19.6	7.4	0.96	0.25	0.81	0.063	0.013	0.11
Nd	63	67.7	37	4.2	1.08	2.886	0.067	0.016	0.078
Sm	16.8	17.2	7.7	0.7	0.32	1.31	0.042	0.019	0.17
Eu	3.86	3.3	3.7	0.28	0.11	0.703	0.073	0.033	0.19
Gd	7.1	8.23	6.1	0.7	0.24	1.098	0.099	0.029	0.18
Tb		1.3			0.06			0.04	
Dy	5.4	8.52	4.1	0.43	0.4	0.697	0.08	0.047	0.17
Er	2.62	4	2		0.28	0.54		0.07	0.27
Yb	2.2	3.3	2	0.6	0.35	0.7	0.273	0.106	0.35
Lu				0.25					
Y	27	35	26.5		3.84	4.24		0.11	0.16
Sr	1221	1000	580	15	7	11.6	0.012	0.007	0.02
Ba	577	500	487	48	41	42.856	0.083	0.082	0.088
Rb	32	50	30		1.1	2.19		0.02	0.07
Cs	0.31	0.31	0.5		0.01			0.03	
Pb	2.5	3.2	1.9		0.08	1.69		0.03	0.89
Zr	914	860	150	50	12.2	7.05	0.055	0.014	0.047
Hf	8.8	12	7.4	0.8	0.6	0.37	0.09	0	0.05
Nb	59.7	45	40	0.5	0.38		0.008	0.008	
Ta	6.1	4.7	3.7	0.2	0.15		0.033	0.032	
Th	7	1.1	6	0.2	0.08	1.74	0.029	0.073	0.29
U	1.45	1.6	1.5	0.1	0.09	0.81	0.069	0.056	0.54
Sn	4.8	5	3		1.3			0.26	
Cu	110	115	86	177	17	13.76	1.609	0.148	0.16

Таблица 4.8 Расчет Кр пироксена в щелочно-базальтовых сериях (содержания в ppm)

Порода		Содержания в оливине							Содержания в основных массах							Рассчитанные Кр						
	№ обр.	Ni	Co	Cr	Cu	V	Sr	Ba	Ni	Co	Cr	Cu	V	Sr	Ba	Ni	Co	Cr	Cu	V	Sr	Ba
Анкарамиты	12873	380	65	7700	380	17	90	56	170	47	780	245	115	1000	500	2.24	1.38	9.87	1.55	0.15	0.090	0.112
	12885	156	35	1216	244	22.5	126	118	80	38	300	290	190	1250	650	1.95	0.92	4.05	0.84	0.12	0.101	0.182
	ТК34	70	30	280	170	28	49	36	50	39	56	240	135	820	580	1.40	0.77	5.00	0.71	0.21	0.060	0.062
	CE1	160	45	1800	200	22	35	24	100	43	260	200	86	580	487	1.60	1.05	6.92	1.00	0.26	0.060	0.049
	CE7	220	45	1500	210	27	43	54	125	36	220	190	135	580	340	1.76	1.25	6.82	1.11	0.20	0.074	0.159
	CE9	250	58	1500	280	25	95	15	110	51.2	230	210	113	700	330	2.27	1.13	6.52	1.33	0.22	0.136	0.045
	ТК24			2900	285	17.3	140	7	130	34	470	160	94	1250	870			6.17	1.78	0.18	0.112	0.008

	ТК26			490	175	60	82	60	45	56.9	125			900	660			3.92			0.091	0.091
	Tk40	80	39	790	240	13	120	30	63	43	774	220	52	1350	320	1.27	0.91	1.02	1.09	0.25	0.089	0.094
	ТК46	100	35	480	240	25	95	27	66	39	170	280	155	800	560	1.52	0.90	2.82	0.86	0.16	0.119	0.048
Анкарамитобазальты	ТК11	36	35	646	170	12	215	28	36	45	43	245	52	1000	600	1.00	0.78	15.02	0.69	0.23	0.215	0.047
	ТК3	47	32	100	170	14	82	31	38	40	14	245	120	900	560	1.24	0.80	7.14	0.69	0.12	0.091	0.055
	ТК4	80	50	360			500	35	50	53	60			1100	500	1.60	0.94	6.00			0.455	0.070
	ТК41	66	39	240	240	14.5	110	30	50	42	74	290	135	760	600	1.32	0.93	3.24	0.83	0.11	0.145	0.050
	ТК42	25	30	238	220	8	293	42	22	22	90	252	23	939	772	1.14	1.36	2.64	0.87	0.35	0.312	0.054
Щелочной оливиновый базальты	CE13	50	29	640	230	16	376	7	54	39	30	240	52	600	310	0.93	0.74	21.33	0.96	0.31	0.627	0.023
	CE17	60	35	600	140	29	105	13	150	47	200	210	120	660	370	0.40	0.74	3.00	0.67	0.24	0.159	0.035
	CE2	40	25	1216	227	7	35	32	45	30	96	431	50	600	355	0.89	0.83	12.67	0.53	0.14	0.058	0.090
	ТК43	20	15	137	170	22	120	7	13	14	10	80	62	1050	1050	1.54	1.07	13.70	2.13	0.35	0.114	0.007
	ТК13	52	40	90	240	30	95	24	41	38	10	240	86	820	560	1.27	1.05	9.00	1.00	0.35	0.116	0.043
	ТК7	60	40	410	280	27	115	40	54	39	115	340	220	1000	700	1.11	1.03	3.57	0.82	0.12	0.115	0.057
	ТК8	35	32	76	210	13	310	54	24	31	80	130	84	1420	1000	1.46	1.03	0.95	1.62	0.15	0.218	0.054
	ТК35	50	33	220	200	22	445	40	39	34	22	210	155	1350	800	1.28	0.97	10.00	0.95	0.14	0.330	0.050
Трахибазальты	ТК27			9	320	78	300	45	35	14	20	260	53	755	900			0.45	1.23	1.47	0.397	0.050
	12879	49	34	76	200	18	600	260	20	21	7	164	88	1162	979	2.45	1.62	10.86	1.22	0.20	0.516	0.266
	12891	73	31	225	200	11	311	57	24	20	20	175	27	1450	1700	3.04	1.55	11.25	1.14	0.41	0.214	0.034
	ТК20	20	26	112	300	17	142	38	35	36	11	210	68	1050	650	0.57	0.72	10.18	1.43	0.25	0.135	0.058
Трахиандезит	ТК49	33	34	50	200	14	400	340	25	32	8	190	64	1100	780	1.32	1.06	6.25	1.05	0.22	0.364	0.436

Таблица 4.8 Продолжение

Элем	Содержание в основных массах								Содержание в пироксенах								Коэффициенты распределения Cpx/Liq							
	CE7	12873	CE1	12975	ТК3	12891	12879	ТК49	CE7	12873	CE1	12975	ТК3	12891	12879	ТК49	CE7	12873	CE1	12975	12891	12879	ТК3	ТК49
Ni	125	170	100	290	38	24	20	25	182	380	160	450	47	73	49	33	1.46	2.23	1.6	1.55	3.04	2.45	1.24	1.32
Co	36	47	43	50	40	20	21	32	42.1	65	39	72	32	31	34	34	1.17	1.38	1.05	1.44	1.55	1.62	0.8	1.06
Cr	220	780	260	1000	14	20	7	8	1020	7700	1800	7700	100	225	76	50	4.64	9.87	6.92	7.7	11.25	10.86	7.14	6.25
Sc	32.6	77	28	77	21.6	6.4	11.9	18	151	150	52.9		71	58.7	16.3		4.63	1.94	1.89		9.17	1.37	3.29	1.18
V	190	245	200	190	245	175	164	190	210	380	200	370	170	200	200		1.11	1.55	1	1.95	1.14	1.22	0.69	1.053
La	35.1	23	25.9	57	57.1	116	169	93.5	12.8	13.8	9.32	0.91	10.2	15.5	16.7	44.1	0.36	0.597	0.36	0.02	0.134	0.099	0.179	0.216
Ce	81	185	62.4	152	144.1	221	342	220	22.2	51	26.83	6.4	32.2	51.1	43.8		0.27	0.28	0.43	0.04	0.23	0.13	0.22	0.21
Pr	9.7	19.6	7.4	15.2	14	35.8	33.7	22.1	3.2	6.2	3.7	0.98	4.83	6.82	7.93	20.2	0.33	0.32	0.5	0.06	0.19	0.24	0.35	0.39

Таблица 4.8 Окончание

Nd	46	67.7	37	63	71.9	163	140	103.5	19.8	29	19.98	5.1	30.9	32	49.2	46.2	0.43	0.43	0.54	0.08	0.196	0.35	0.43	0.51
Sm	8.1	17.2	7.7	16.8	10.9	36	27	14.3	4.9	9.7	5.93	1.73	8.1	11.4	11.5	8.77	0.6	0.56	0.77	0.1	0.317	0.426	0.743	0.755
Eu	1.73	3.3	3.7	3.86	4.45	5.2	10.1	6.16	0.75	1.82	2	0.64	2.43	2.7	3.93	52.9	0.43	0.55	0.54	0.17	0.519	0.389	0.546	0.909
Gd	7.05	8.23	6.1	7.1	11.2	27.4	36	14.7	6.27	5.8	5	2.1	7.6	8.62	17	10.8	0.89	0.71	0.82	0.3	0.32	0.47	0.68	0.88
Dy	3.48	8.52	4.1	5.4	5.1	13.5	7.3	5.4	3.95	6	4.1	1.9	4.52	3.9	5.3	12.9	1.14	0.7	1	0.35	0.29	0.73	0.89	0.97
Er	2.15	4	2	2.62	2.66	3.6	1.87	1.92	1.83	3.4	1.38	1.1	1.51	1.9	1.65	5.33	0.85	0.85	0.69	0.42	0.53	0.88	0.57	1.14
Yb	1.76	3.3	2	2.2	2.63	4.7	2.29	2.43	1.89	2.4	1.8	0.89	1.55	2.2	1.65	2.18	1.07	0.73	0.9	0.4	0.468	0.72	0.589	0.88
Lu	0.28									0.35		0.14												
Y	24.2	35	26.5	27	37	51.6	45.1	28.5	18.2	30	10.1	24.5	22.4	26.5	17.2	2.14	0.75	0.86	0.381	0.91	0.51	0.38	0.605	1.04
Sr	725	1000	580	1221	900	1450	1162	1100	43	90	35	100	82	311	600		0.059	0.09	0.06	0.08	0.21	0.52	0.09	0.36
Ba	319	500	487	577	560	1700	979	780	54	56	24	35	31	57	260	29.7	0.17	0.112	0.049	0.06	0.03	0.27	0.055	0.44
Rb	12.2	50	30	32	46.9	6.2	14	51.2	2.7	6.62	1.5	2.75	1.61	0.78	5.17		0.22	0.13	0.05	0.09	0.13	0.37	0.034	0.11
Cs	0.15		0.5	0.31	1.9	0.45	0.67	0.73	0.04		0.02	0.11	0.033	0.145	0.024		0.27		0.035	0.35	0.32	0.04	0.02	0.44
Pb	15.3	3.2	1.9	2.5	2.9	4.7	3.01	4.4	1.48	3.2	0.6	0.91	0.57	0.47	0.947	5.8	0.097	0.46	0.32	0.36	0.1	0.32	0.197	0.67
Zr	327	860	150	914	768	659	1190	836	85.1	389	43.5	440	279	397	232	0.32	0.26	0.45	0.29	0.48	0.60	0.19	0.36	0.25
Hf	6.3	12	7.4	8.8	7.8	17.6	12	8.1	5.96	9.9	5.25	6.6	5.95	16.2	8.5	2.96	0.95	0.33	0.71	0.75	0.92	0.71	0.76	1.07
Nb	32	45	40	59.7	61	100	136	106	1.8	7.4	3.28	2.38	1.57	5.2	11.1	206	0.06	0.16	0.08	0.04	0.05	0.08	0.03	0.21
Ta	3.7	4.7	3.7	6.1	4.9		11.5			2.2	0.93	0.45				8.71	0	0.36	0.25	0.07				
Th	5.2	1.1	6	7	7.6	15	10.3	12	0.39	0.1	1.32	2.49	0.2	5.4		21.7	0.08	0.06	0.22	0.36	0.36		0.026	0.02
U	1.07	1.6	1.5	1.45	2.1	3	2.26	2.1	0.065	0.05	0.23	0.06	0.017	1.3		0.2	0.06	0.04	0.15	0.04	0.43		0.008	0.07
Cu	135	115	86	110	120	27	88	64	24	17	22.02	10	14	11	18	0.29	0.18	0.15	0.26	0.09	0.41	0.21	0.12	0.22
Sn	2.1	5	3	4.8	3	3	1.67	2.5	2.9	6.32	9.12	2.78	4.27	2.3	5.07	0.14	1.38	1.26	3.04	0.58	0.77	3.04	1.42	1.36

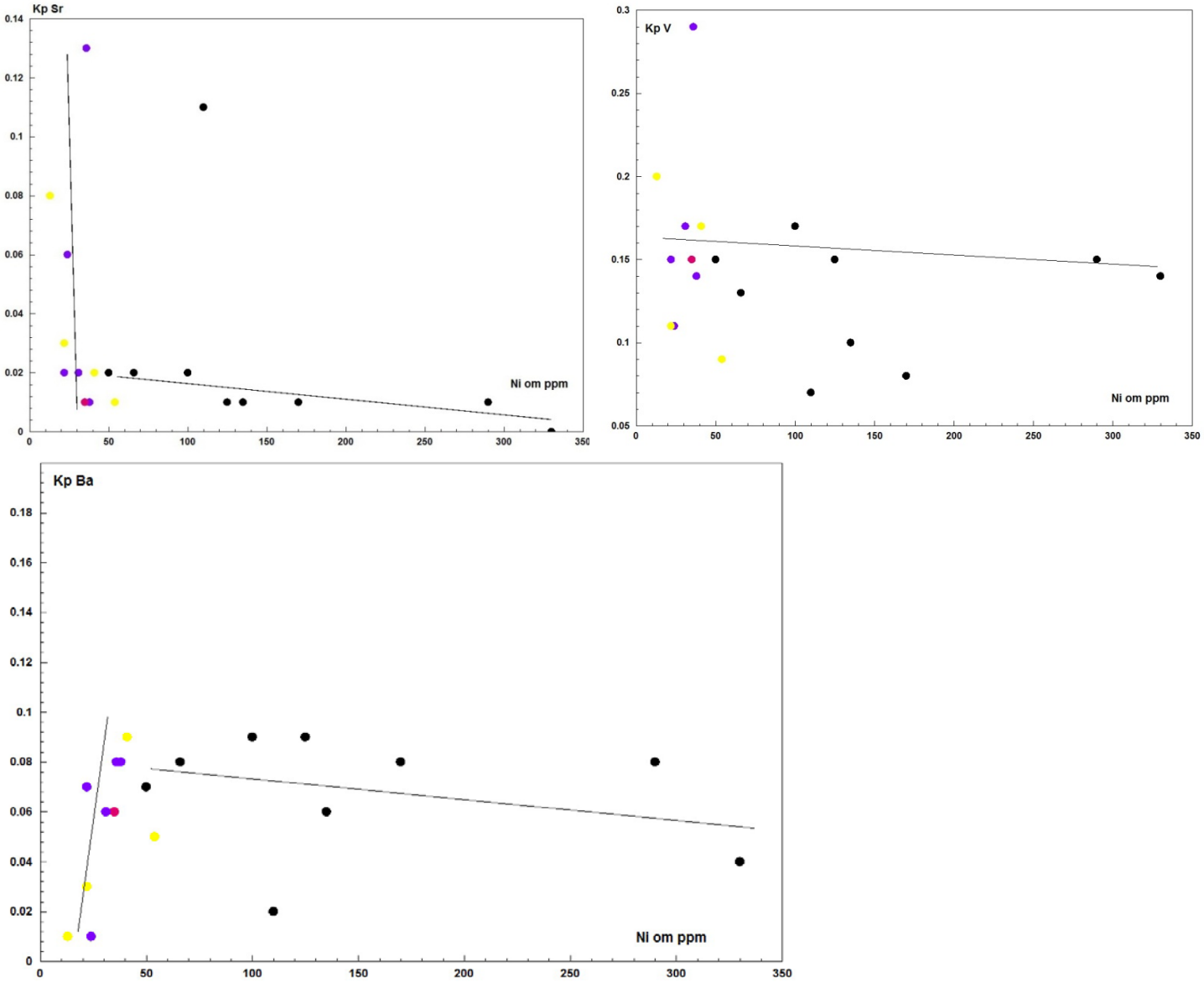


Рисунок 4.18. Вариации Кр Sr, Ba, V для оливина в щелочно-базальтовых сериях.

Именно на основе этих данных можно судить о колебаниях величин Кр оливина в щелочно-базальтовых сериях. Для щелочно-базальтовых расплавов характерны высокие величины Кр сидерофильных элементов, в том числе довольно высокие Кр хрома и меди.

На Рис.4.17-4.18 в качестве значения оси х выбрано содержание никеля в основной массе. Этот показатель, в некоторой степени, удобен для отражения степени дифференциации в расплаве, особенно на начальных этапах. Кроме менее магнезиальных вулканитов – трахибазальтов, щелочных базальтов, анкарамитобазальтов, где этот параметр не работает, поскольку содержания никеля в основных массах этих пород малы и очень близки.

Общей закономерностью, установленной нами, является слабое изменение Kp в анкарамитах (с небольшим возрастанием величин Kp при эволюции расплава) и сильное колебание этой величины в более дифференцированных расплавах. Особенно четко эта закономерность проявлена для когерентных элементов (Рис.4.17) – Ni, Cr, Co, Cu. Для некогерентных элементов (Sr, Ba и особенно V) это проявляется не так определенно. Но тенденция сохраняется.

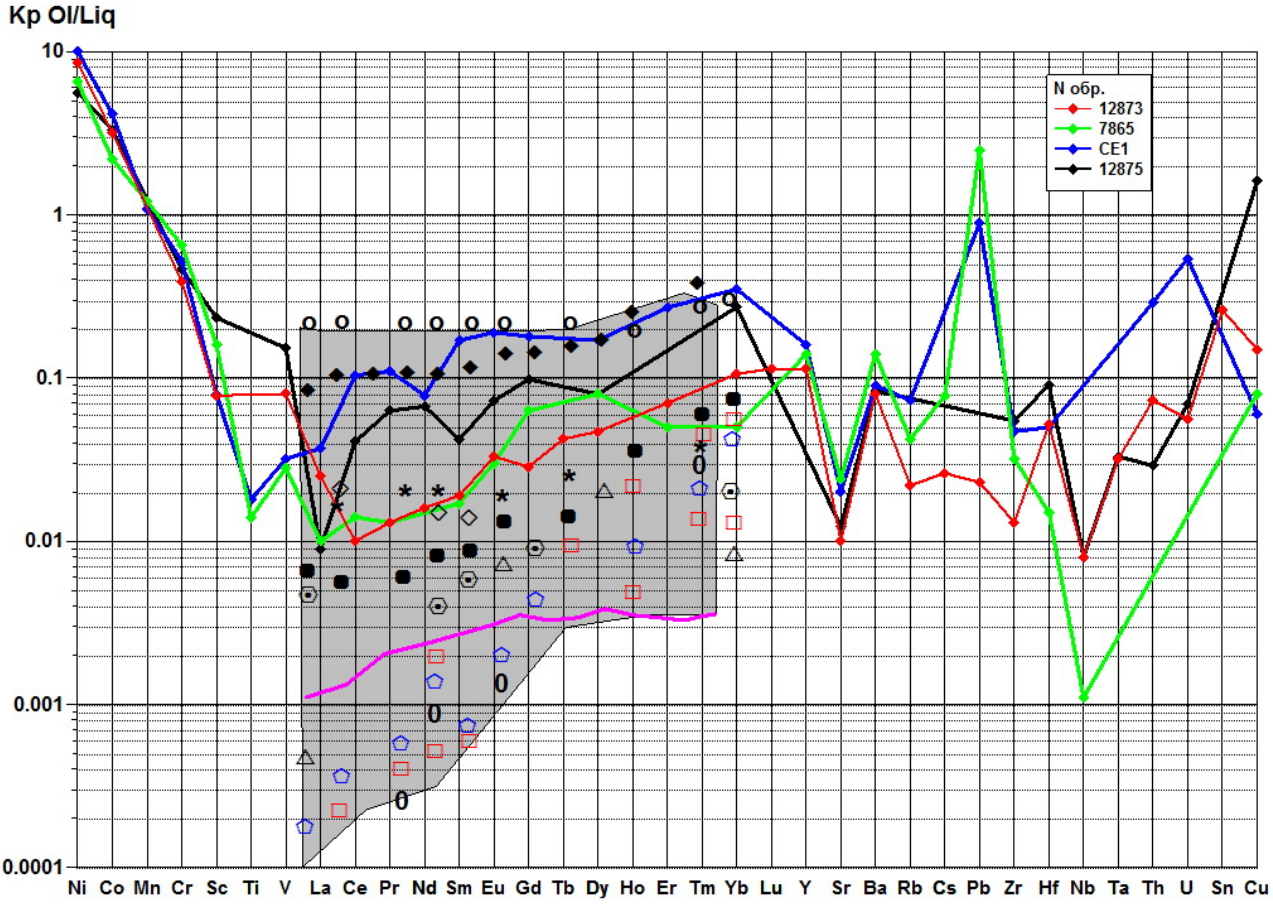


Рисунок 4.19. Сопоставление Kp оливина в анкарамитах и пикрите. Литературные данные по экспериментальным и природным составам (условные знаки для литературных данных см. Рис.2.40).

Как было показано в предыдущих разделах, колебания температур равновесия в анкарамитах не велики, они могут объяснить только слабое увеличение величины Kp при дифференциации. Но также невелики вариации температур равновесия и в других типах пород. Причем, температурные интервалы оливин-расплавных равновесий анкарамитов, щелочных базальтов и анкарамитобазальтов полностью перекрываются. Таким образом, температурный фактор не может объяснить значительные колебания величин Kp для последней группы пород. Наиболее вероятным фактором остается влияние состава расплава. Возрастание содержания кремнезема и одновременно рост щелочности расплава обуславливает неравномерное изменение активности микрокомпонентов – Ni, Cr, Cu, Sr в расплаве,

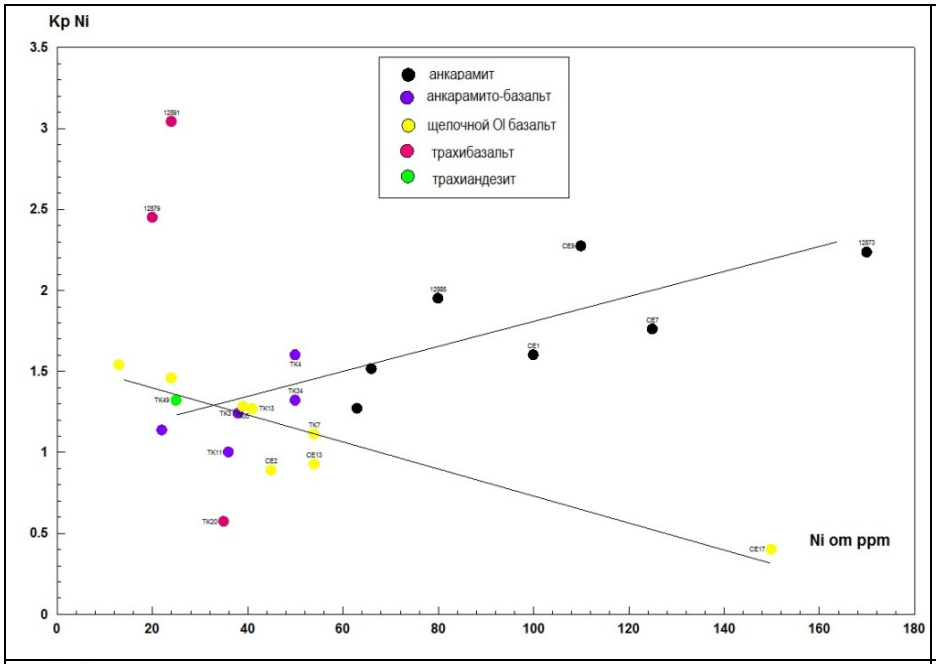
менее чувствительны к этому катионы – Ba, V, Co. Для элементов переменной валентности (Cr, V) вероятно сильное влияние окислительных условий на величину Кр. Тогда смена глубин положения расплава приведет к смене режима кислорода и к колебанию величин Кр этих элементов.

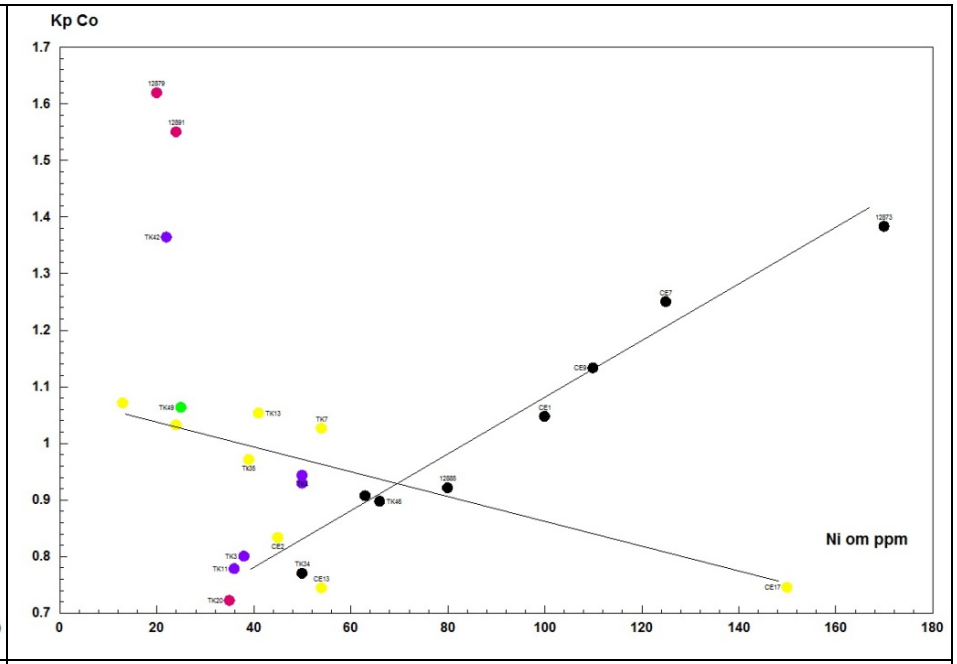
Значительная разница (почти на порядок) установлена для Кр редкоземельных элементов между анкарамитами 12873 и CE1. По величинам Кр анкарамит о-ва Гран Канария близок к пикриту из Маймеча-Котуйской провинции (обр. 7865 – зеленая линия на Рис.4.19). Величины Кр редкоземельных элементов для анкарамита CE1 о-ва Святая Елена характеризуются максимальными значениями для средних и ультраосновных расплавов. Для сидерофильных элементов (за исключением V), Sr, Ba, Rb, различия в Кр невелики. Для редких литофильных элементов колебания различия сопоставимы с разницей в Кр для TR. Высокие величины Кр выявлены для свинца и меди. По нашим данным для ниобия характерны минимальные величины Кр оливина. Интересно отметить, что Кр тантала намного выше, чем ниобия. Значительная разница отмечена также Кр Sr<Ba, Rb<Cs, HTR>LTR.

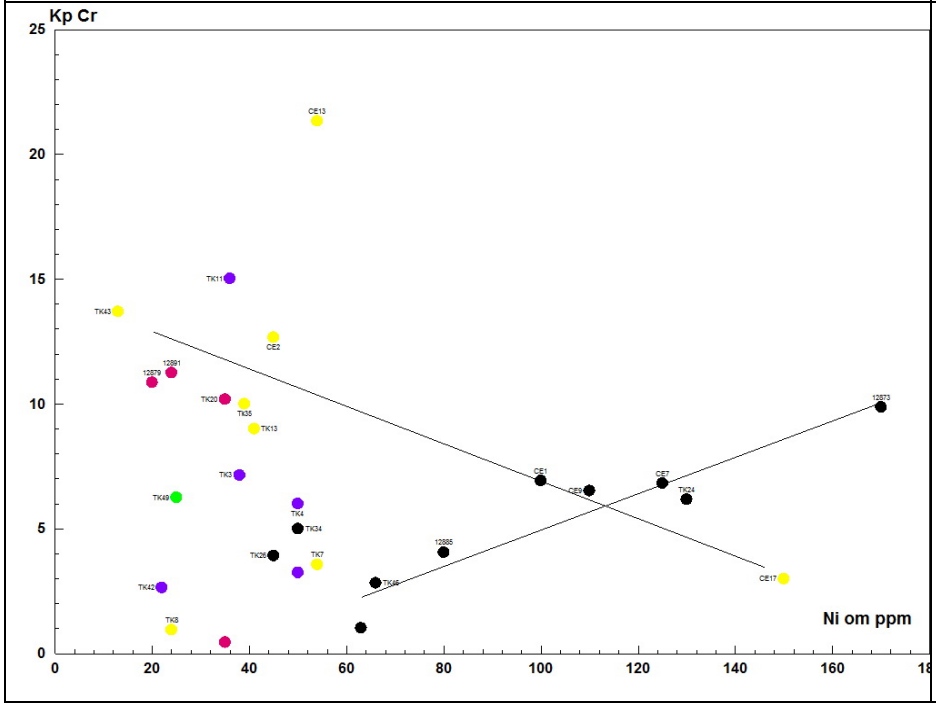
Хотя статистического материала недостаточно для поиска закономерностей выявленных отклонений, но достаточно определенно можно заключить, что колебания Кр редкоземельных и литофильных элементов в расплавах начальных этапах весьма значительны.

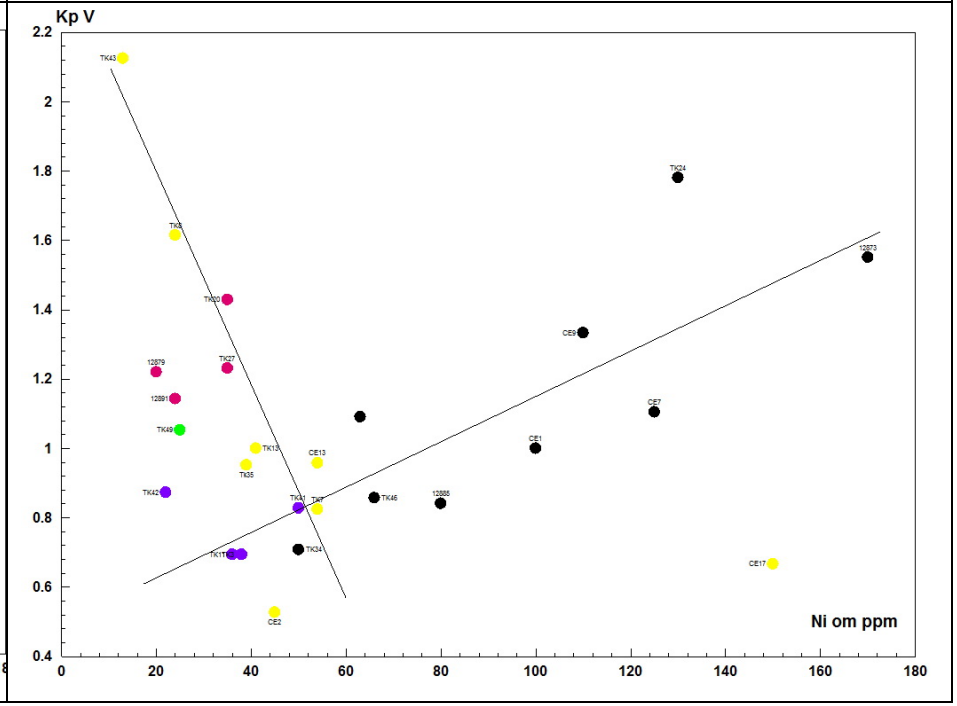
Редкоэлементный состав пироксенов представлен в Табл.4.8 и на Рис. 4.20. Предполагаемые тренды на графиках нанесены тонкими прямыми линиями. Точки на рисунках группируются, в основном, в две разные группы – анкарамиты и остальные породы. Если использовать в качестве показателя фракционирования содержание никеля в расплаве, то для анкарамитов в большинстве случаев можно наметить тренд изменения величин Кр. Для Ni, Co, Cr, V отмечено небольшое увеличение величины Кр, а для Cu, Ba - слабое уменьшение, Кр Sr - постоянно. Поэтому вариации величин Кр в анкарамитобазальтов и щелочных оливиновых базальтов на графиках не образуют отчетливых трендов. Точки анкарамитобазальтов обычно располагаются в конце трендов анкарамитов, как бы продолжая их. За исключением Кр Cr и Sr , где точки анкарамитобазальтов образуют совершенно самостоятельные поля. Единственная точка с высоким содержанием никеля в щелочных оливиновых базальтах позволяет наметить тренды вариаций Кр в щелочных оливиновых базальтах и трахибазальтах для Ni, Co, Cu.

Тренды снижения величин Кр обусловлены суммарным влиянием двух противоположных факторов: понижением температуры и возрастанием содержания кремнезема в расплаве (что должно привести к возрастанию величин Кр). Кроме того, одновременно растет щелочность расплава, что обуславливает некоторое уменьшение Кр.


Kp Ni
анкарамит
анкарамито-базальт
щелочной Ol базальт
трахибазальт
трахиандезит
Ni om ppm


Kp Co
Ni om ppm


Kp Cr
Ni om ppm


Kp V
Ni om ppm

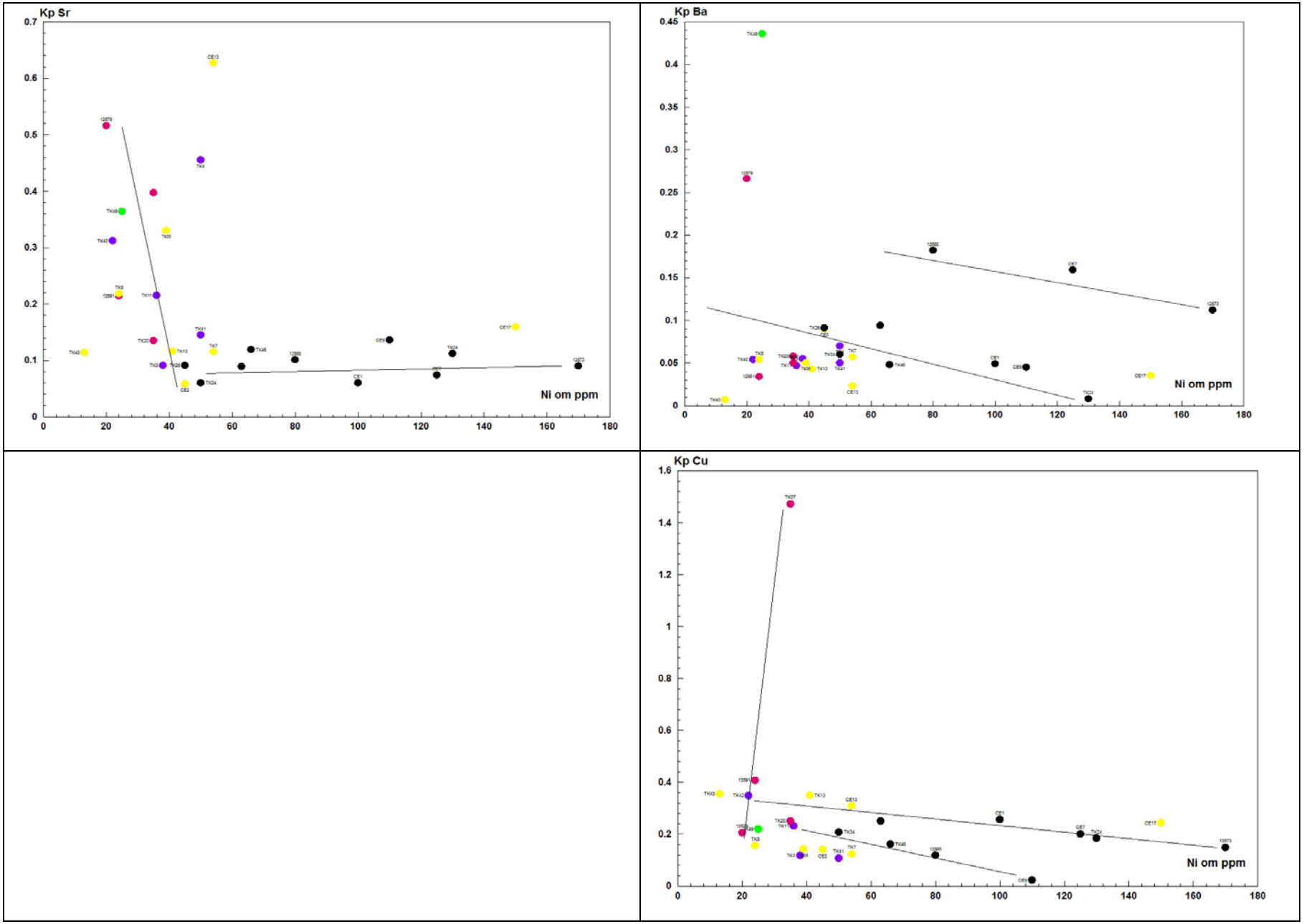


Рисунок 4.20 Вариации коэффициентов распределения редких элементов пироксен-расплав в щелочно-базальтовых расплавах.

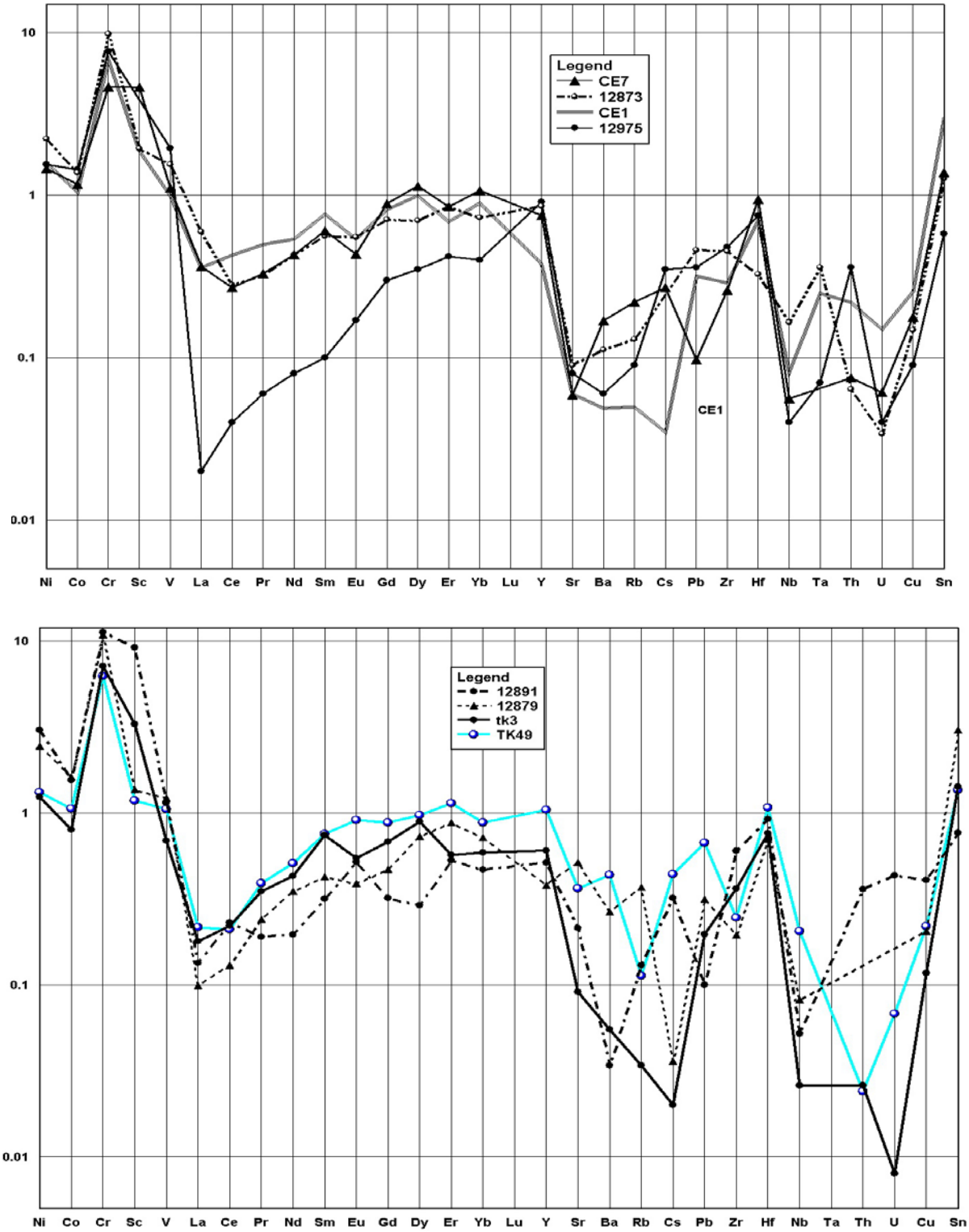


Рисунок 4.21. Кр пироксена редкоземельных и редких литофильных элементов в анкарамитах (верхняя часть рисунка) и трахибазальтах (нижняя диаграмма).

Небольшое изменение температур равновесия в пределах группы рассмотренных вулканитов, в сочетании с возросшей щелочностью расплава, в результате, приводит к необычному тренду

уменьшения величины Кр в анкарамитовых расплавах. Эволюция щелочных оливин-базальтовых расплавов (с активным фракционированием плагиоклаза) не позволяет щелочам накапливаться так эффективно, как в анкарамитобазальтах. В результате, Кр возрастает с падением температур равновесия. Видимо, этим и объясняется смена тренда изменения величин Кр в щелочных оливиновых базальтах и трахибазальтах, с уменьшения величины Кр на увеличение. Возрастают Кр – Ni, Cr, Co, V, Sr. Причем Кр в этих вулканитах изменяются намного больше чем в анкарамитах. Влияние состава расплава отражается на невысоких значениях величин Кр Ni, Co для оцененных температур равновесия. В аналогичных условиях в базальтовых расплавах величины Кр в 2-3 раза выше [Lindstrom & Weill, 1978; Toplis & Corgne, 2002; Karner et al., 2007].

Высокие Кр V, Cr (>1) в большинстве образцов свидетельствует о более низкой фугитивности (примерно на 2-4 логарифмической единицы ниже) кислорода, чем для QFM буфера [Karner et al., 2007; Mallmann & O'Neill, 2009].

В результате такой необычной картины, порядок величин Кр для редкоземельных и литофильных элементов в этих группах пород очень близок (Рис.4.21). Внутри группы анкарамитов колебание Кр намного значительнее. Для пироксена с повышенным содержанием хрома из образца 12875 величины Кр этих элементов почти на порядок ниже, чем в остальных пироксенах. Колебания Кр Rb, Cs, U, Th очень велики. Содержания этих элементов в пироксене очень низкие - десятые и первые ppm, находятся на пределе определения. Возможно, это, и объясняет большие вариации Кр. Тем не менее, если это так, то широкое использование данных элементов для оценки степени фракционирования и для анализа геохимии пород вулканических серий будет не очень правильным методом. Поскольку в темп накопления в ходе дифференциации может сильно варьировать в зависимости от колебания величин Кр.

По сравнению с пироксенами, из более щелочных расплавов, рассмотренных нами в 3 главе, полученные величины Кр несколько выше. Выше они и значений, экспериментально полученных для Ti-Al пироксенов из высококальциевого пикрита [Lofgren et al., 2006]. Наклон кривых для Кр TR более монотонный, хотя для хромистого пироксена из образца 12875 разница между Кр HTR и LTR выражена более ярко. Величины Кр TR из образца 12875 близки к значениям, полученным для ультраосновных коматиитов [Hart & Dunn, 1993], а из образца ТК49 к Кр для андезибазальта [Zajacz & Halter, 2007]. Для последнего образца наши значения почти на порядок выше литературных – Zr, Hf, Pb, Rb, Nb, Th, хотя соотношения элементов полностью подобные.

Таблица 4.9. Распределение редких элементов (в ppm) и расчет величин Кр магнетита в щелочно-базальтовых расплавах.

№обр.	ТС*	Содержание в магнетитах								Содержание в основных массах								Коэффициенты распределения Mgt/Liq							
		Ni	Co	Cr	V	Cu	Sr	Ba	Sc	Ni	Co	Cr	V	Cu	Sr	Ba	Sc	Ni	Co	Cr	V	Cu	Sr	Ba	Sc
Анкарамиты																									
TK34	1085	100	110	350			40	100	20	45	30	96	431	50	600	355	24	2.22	3.67	11.7			0.067	0.28	0.83
TK34	1120	50	72	240				80		45	30	96	431	50	600	355	24	2.08	2.40	8.				0.23	
TK40	1050	319	371	1800	10336	34	40	98		63	43	77	220	52	1350	320		5.06	8.63	23.4	47	0.65	0.029	0.31	
TK40	1047	25	25	45.6		27	40	120		63	43	77	220	52	1350	320		0.40	0.58	0.59		0.52			
TK46	1040	390	400			98	42	62		66	39	170	280	155	800	560		5.91	10.26			0.63	0.05	0.11	
TK46	1080	260	280	2100	11000	42	50	110		66	39	170	280	155	800	560		3.94	7.18	12.4	39	0.27			
Анкарамитобазальты																									
TK8	1060	163	50	430	3000	40	47	94		30	31	80	130	84	1420	1000	9	5.43	1.61	5.4	23.	0.48	0.03	0.09	
TK3	1115	60	45	50	2500	20	52	23		38	40	14	245	120	900	560	22	1.58	1.13	3.6	10.2	0.17	0.058	0.04	
TK3	1100	90	30	68		30				38	40	14	245	120	900	560	22	2.37	0.75	4.9		0.25			
TK42	1140	40	10	96						22	22	32	252	23	939	772		1.82	0.45	3.					
TK41	1080	300	80	295		41				50	42	74	290	135	760	600		6.00	1.90	4		0.30			
Tk11	1022	286	220	250	6000	32	52	70		36	45	43	245	52	1000	600		7.94	4.89	5.8	24.5	0.62	0.052	0.12	
Щелочные оливиновые базальты																									
12894	1050	60	17	90	2240	70			19	22	25	7	200	90	1650	1150	43.1	2.73	0.68	12.9	11.2	0.78			0.44
TK13	1022	180	60	430	7305	70	39	63		41	38	10	240	86	820	560		4.39	1.58	43	30	0.81	0.048	0.11	
TK13	1010	160	130	600				40	20.2	41	38	10	240	86	820	560		3.90	3.42	60				0.07	
TK35	1000	160	150	1300	9400	130	71	89		39	34	22	210	155	1350	800		4.10	4.41	59	45	0.84	0.05	0.11	
CE13	980	280	260	980			12.5	21	12	54	39	30	240	52	600	310	22	5.19	6.67	32.7			0.02	0.07	0.55
CE13	990	320	300	1300	13402	51	20	70	22.5	54	39	30	240	52	600	310	30	5.93	7.69	43.3	56	0.98	0.03	0.23	0.75
Трахибазальты																									
TK20	1010	330	45	300			200	40	24.3	35	36	11	210	68	1050	650		9.43	1.25	27.3			0.19	0.06	
TK20	975	400	130	1100	12181	35	49	79		35	36	11	210	68	1050	650		11.43	3.61	100	58.	0.51	0.047	0.12	
12891	1070	110	10.06	39.2		31		0.12	17.9	24	20	17	175	27	1450	1700	64	4.58	0.50	2.31		1.15			0.28
Трахиандезиты																									
TK1	1000	137	200	650	7924	37	97	130	2.9	30	40	60	120	47	1199	1124	5	4.57	5.00	10.8	66.	0.79	0.08	0.12	0.58
TK49	1127	15.22	30	53.9		21	68	37	8.9	25	32	8	190	64	1100	780	18	0.61	0.94	6.7		0.33	0.06	0.05	0.49

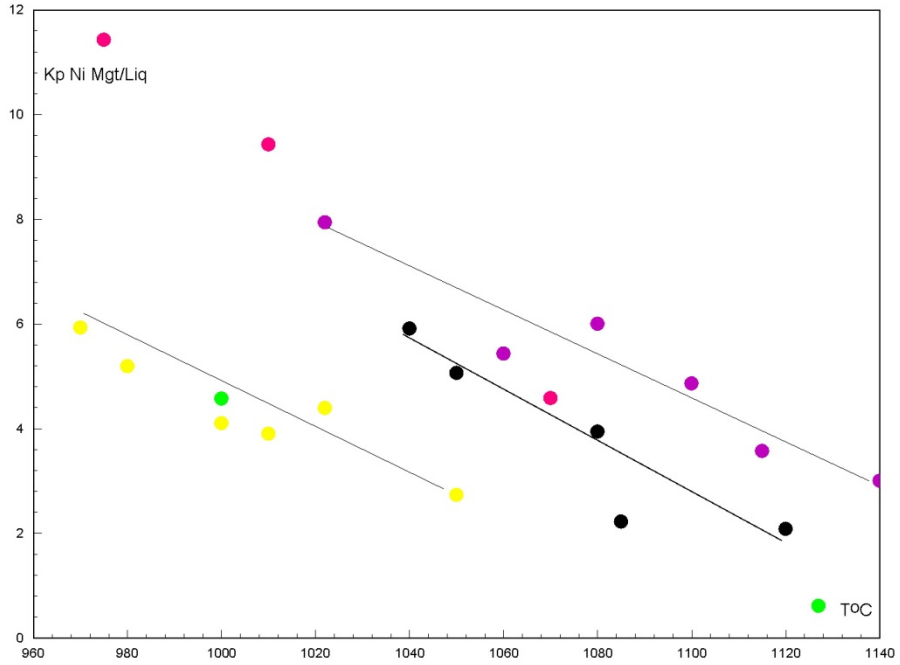
* ТС – температура равновесия, оцененная по пироксен - расплавному равновесию для данного образца. При отсутствии оценки для данного образца, использовались значения, рассчитанные для породы того же вида, из той же серии.

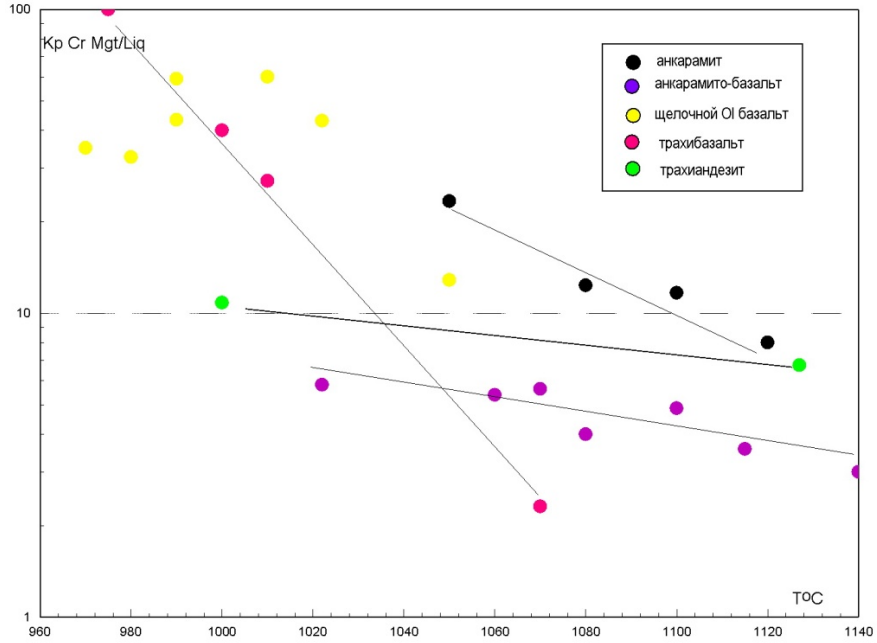
Таблица 4.9. Продолжение

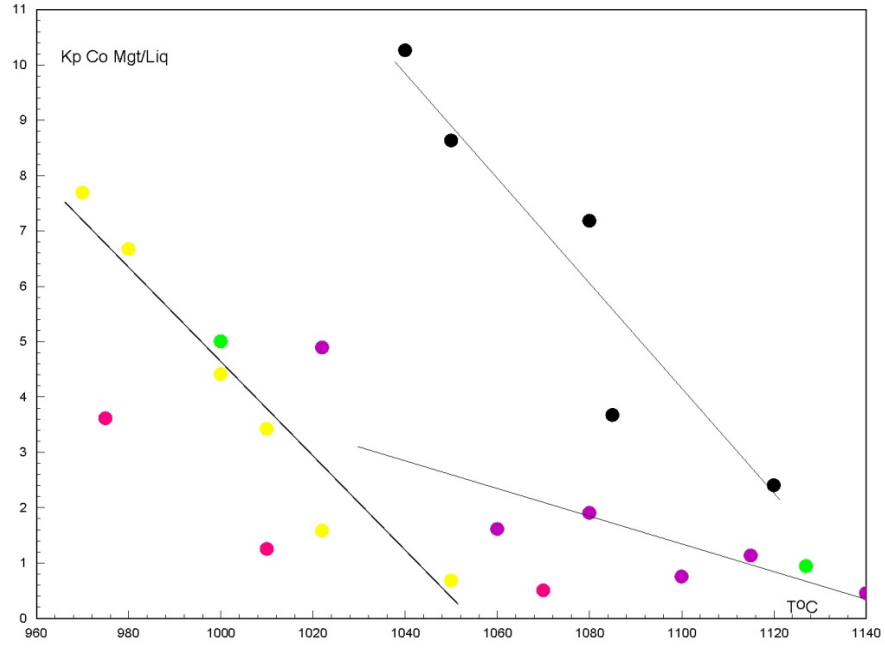
	Содержание в магнетитах						Содержание в основных массах							Коэффициенты распределения Mgt/Liq					
	12891	TK40	TK3	CE13	TK49	Tk34	12891	TK26	TK3	TK49	TK34	TK34	TK40	12891	TK40	TK3	CE13	TK49	Tk34
Ni	110	319	90	380	152	163	24	45	38	25		50	63	4.583	5.063	2.368	10.0	6.080	3.26
Co	10.1	371	30	260	30	50	20	56.9	40	32		39	43	0.503	8.628	0.750	6.5	0.938	1.28
Cr	39.2	1800	68	980	53.9	430	20	125	14	8	130	56	774	1.960	2.326	4.857	70.	6.738	7.68

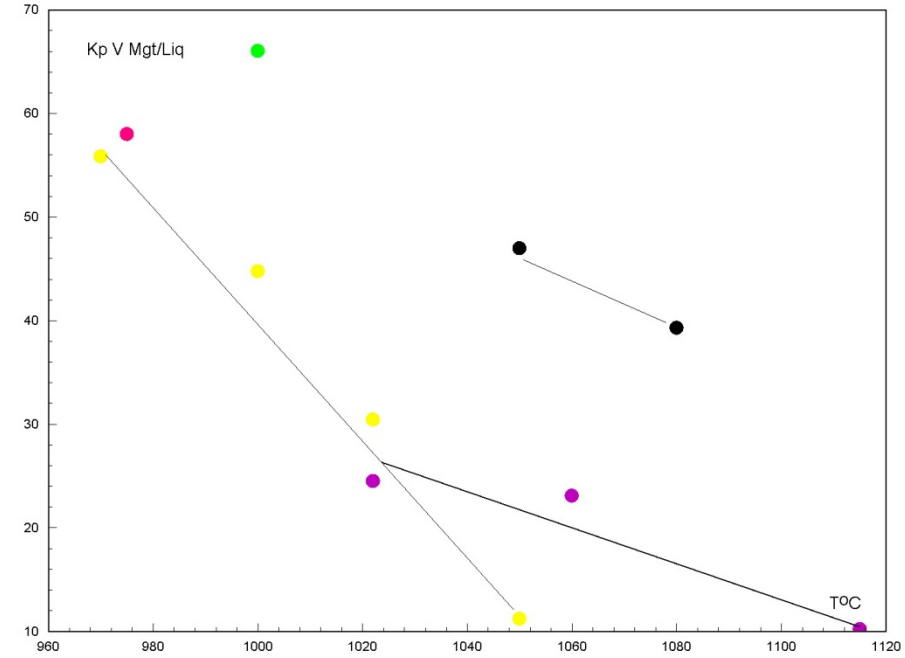
Таблица 4.9. Окончание

V	12181	10336	2500	13402	7924	3000	175		245	190		240	220	69.6	46.98	10.2	54.7	41.705	12.5
Sc	17.9		9.6	22.5	8.9	20	64	24	21.6	18		24	24	0.280		0.444	1.04	0.494	0.83
La	10.4	3.6	0.91	1.7	7	6.4	116	55	57.1	93.5		60	25.9	0.090	0.139	0.016	0.03	0.075	0.11
Ce	36.8		2.58		19.4	17	221	170	144.1	220	225	140	62.4	0.167		0.018		0.088	0.12
Pr	3.07		0.29		1.66		35.8		14	22.1			7.7	0.086		0.021		0.075	
Nd	11.9		1.31		7.9		163		71.9	103.5			37	0.073		0.018		0.076	
Sm	2.39	1.94	0.42	0.3	1.34	1.5	36	12.1	10.9	14.3		12	7.7	0.066	0.252	0.039	0.03	0.094	0.13
Eu	0.61	0.29	0.12	0.5	0.41	0.9	5.2	3.6	4.45	6.16	4.4	3	3.7	0.117	0.078	0.027	0.11	0.067	0.3
Gd	2	1.3	0.5		1.32		27.4		11.2	14.7			6.1	0.073	0.213	0.045		0.090	
Tb		0.26		0.02		0.1		1.6			2.2	1.3							0.08
Dy	1.5	1.9	0.32		0.86		13.5		5.1	5.4			4.1	0.111	0.463	0.063		0.159	
Ho		0.51																	
Er	0.6	1.7	0.17		0.43		3.6		2.66	1.92			2	0.167	0.850	0.064		0.224	
Tm		0.3																	
Yb	0.93	1.85	0.23	0.3	1.07	0.9	4.7	1.8	2.63	2.43	2.1	1.4	2	0.198	0.925	0.087	0.11	0.440	0.64
Lu		0.33		0.05				0.36											
Y	5.36		1.71		5.3		51.6		37	28.5			27	0.104		0.046		0.186	
Sr	48.4	40	12.5		68	140	1450	900	900	1100	1050	820	1350	0.033	0.030	0.014		0.062	0.17
Ba	43.9	98	21	25	37	80	1700	660	560	780	720	580	320	0.026	0.306	0.038	0.05	0.047	0.14
Rb	2.32		3.85	40	3.8	4.7	6.2	100	46.9	51.2	150	70	30	0.374		0.082	0.85	0.074	0.07
Cs			0.05	0.3	0.11	0.4	0.45	0.7	1.9	0.73						0.025	0.16	0.151	
Pb	9.27		1.48		4.2	1	4.7		2.9	4.4		2.5	1.9	1.972		0.510		0.955	0.4
Zr	1110		142		154	250	659	200	768	836	250	100	150	1.684		0.185		0.184	2.5
Hf	7.93	2.3	2.06	0.7	1.96	3	17.6	6.5	7.8	8.1	7.5	5.5	4.8	0.451	0.479	0.264	0.09	0.242	0.55
Nb	16		11.9	36	19	40	100		61	106		98	40	0.160		0.195	0.59	0.179	0.41
Ta		1.7	1.3	1.2		2.2		4.8	4.9		5.4	4.5	3.7		0.459	0.265	0.25		0.49
Th	1.8		1.64	0.25	2.9	0.5	15	10	7.6	12	11	9	3.74	0.120		0.216	0.03	0.242	0.06
U	0.62		0.36		0.3	0.04	3	1.4	2.1	2.1			0.91	0.207		0.171		0.143	
Cu	31	34	20		21	40	27		120	64		135	52	1.148	0.654	0.167		0.328	0.29
Sn	159		1.8		50		3		3	2.5				53		0.6		20.	


Kp Ni Mgt/Liq
TºC


Kp Cr Mgt/Liq
анкарамит
анкарамито-базальт
щелочной Ol базальт
трахибазальт
трахиандезит
TºC


Kp Co Mgt/Liq
TºC


Kp V Mgt/Liq
TºC

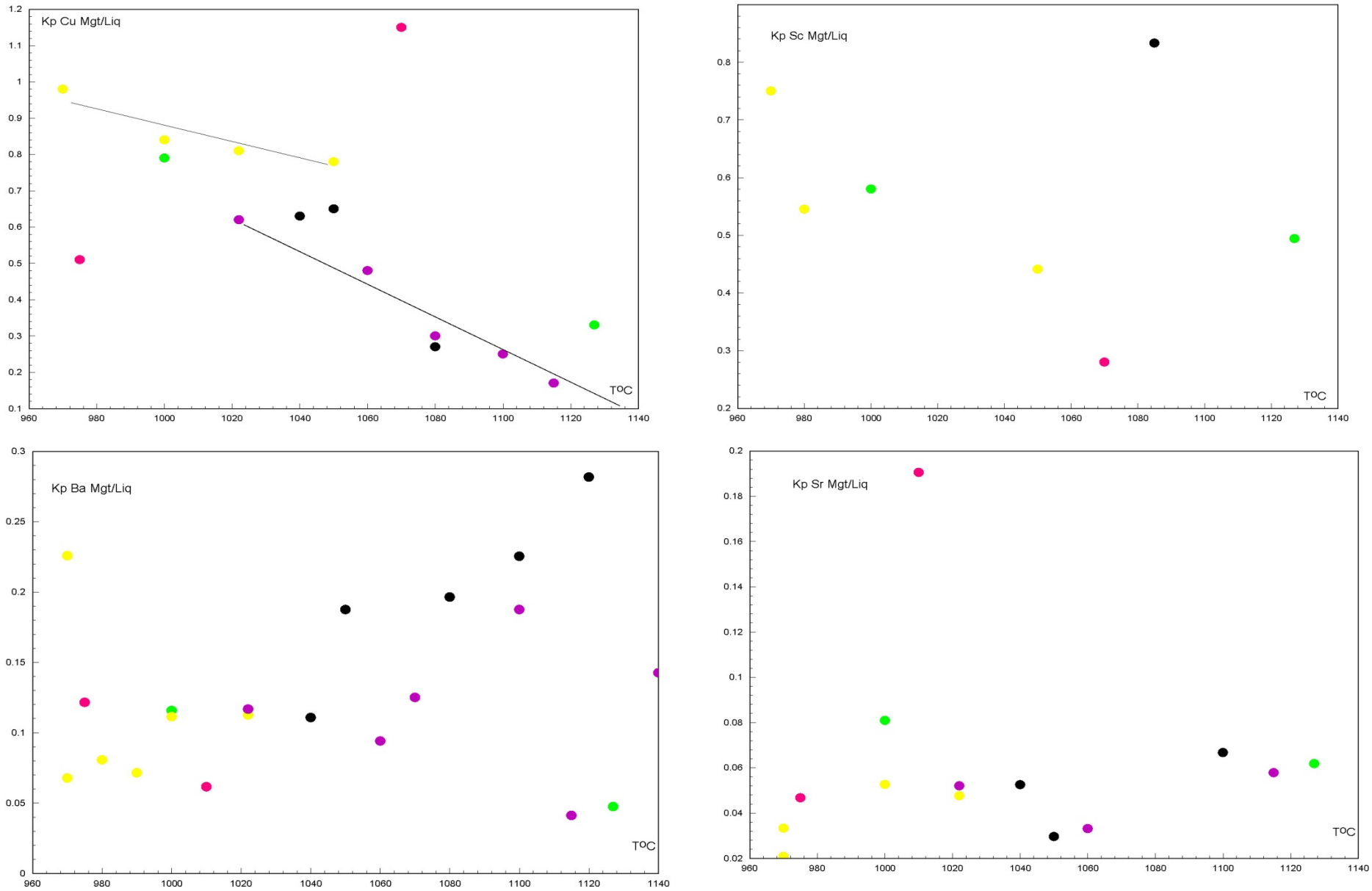


Рисунок 4.22. Вариации Кр магнетита в щелочно-базальтовых сериях. Линии на графиках отражают предполагаемые тренды вариаций Кр.

С нашим графиком Кр редкоземельных элементов совпадает спектр Кр, определенный в анкарамите Гавайских о-вов [Jeffries et al, 1995], но Кр Hf, на порядок ниже, а Кр Th и U - выше. Данные последней работы особенно интересны, так как в ней установлена значительная разница в Кр Zr>Hf, Nb>Ta, Th<U.

В наших образцах также выявлена заметная разница в величинах Кр парных элементов, в большинстве случаев Кр Zr<Hf, Nb<Ta, Th и U близки, или Th>U. Поэтому, хотя величины Кр меньше 1, при фракционировании пироксена следует ожидать возрастание Zr/Hf, Nb/Ta отношений. Сходные соотношения выявлены и для щелочно-базальтовых серий [Treuil et al., 1979].

Для равновесий магнетит-расплав нам удалось получить ограниченный набор данных. Это связано с небольшой долей (или полным отсутствием) магнетитовых вкрапленников в анкарамитах и анкарамитобазальтах. Существенное значение магнетит приобретает только в трахибазальтах и трахиандезитах. Для этого минерала также сложно обеспечить чистоту отбора монофракций. Однако данные по этому минералу и в литературе практически отсутствуют [Schock, 1979; Nielsen et al., 1994; Thompson, 1998; Nielsen & Beard, 2000].

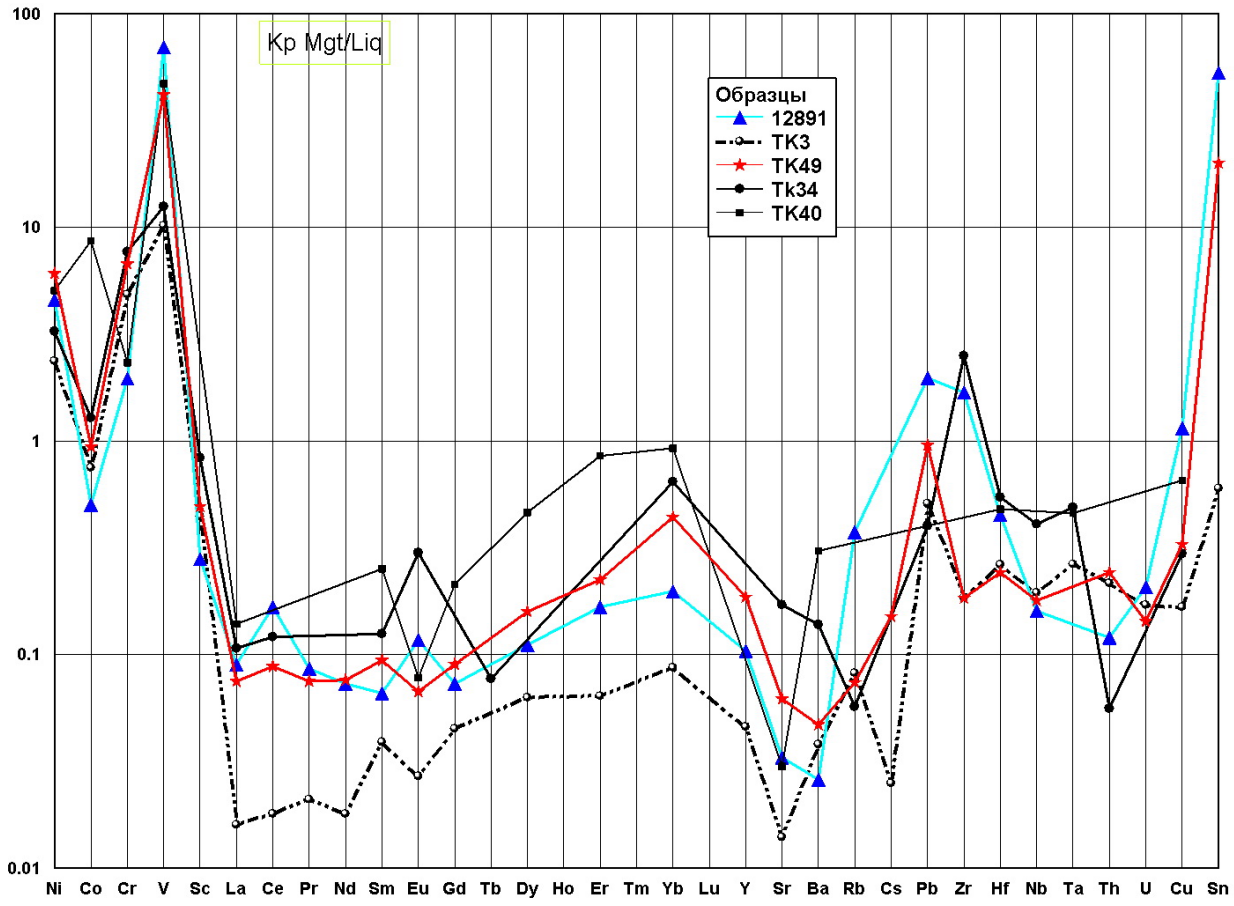


Рисунок 4.23. Кр магнетита рассчитанные для анкарамитов – обр.ТК40, ТК34; для анкарамитобазальта – обр.ТК3;для трахибазальта – обр.12891, для трахиандезита обр. ТК49.

Из относительно недавних работ можно указать на ряд работ Рихтера по Kp V, Ni, Co, в равновесиях между магнетитами и шпинелями (широкого состава) и расплавом в зависимости от фугитивности кислорода в расплаве [Righter et al., 2006; Righter et al., 2006a]. Поэтому наши данные представляют интерес как первые оценки величин Kp для широкого спектра элементов. Наибольший интервал колебания Kp установлен для Cr,V. Значительно меньше меняются Kp для Ni, Co, Cu, Sc. Почти постоянна величина Kp Sr и Ba. Общим для вариаций Kp исследуемых элементов является наличие, в пределах каждой группы пород, независимых трендов изменения величин Kp. Из-за этого величины Kp в выделенных группах перекрываются. В пределах группы колебания менее значительны, например, для анкарамитов можно говорить о постоянстве величин Kp – Ni, V, Cr, V.

Изоморфное вхождение Sr, Ba в структуру магнетита видимо затруднено, поэтому никакой температурной зависимости для этих элементов не выявлено. Соотношение Kp Sr и Ba постоянно, Kp Ba, видимо, больше Sr. На Рис. 4.23 показаны данные по Kp остальных элементов. Интервал величин Kp TR в серии достаточно велик. В анкарамитах Kp HTR близки к 1, а в анкарамитобазальтах меньше 0.1. Интересно, что наблюдаются сильные колебания Kp европия – отмечены как положительные, так и отрицательные аномалии европия.

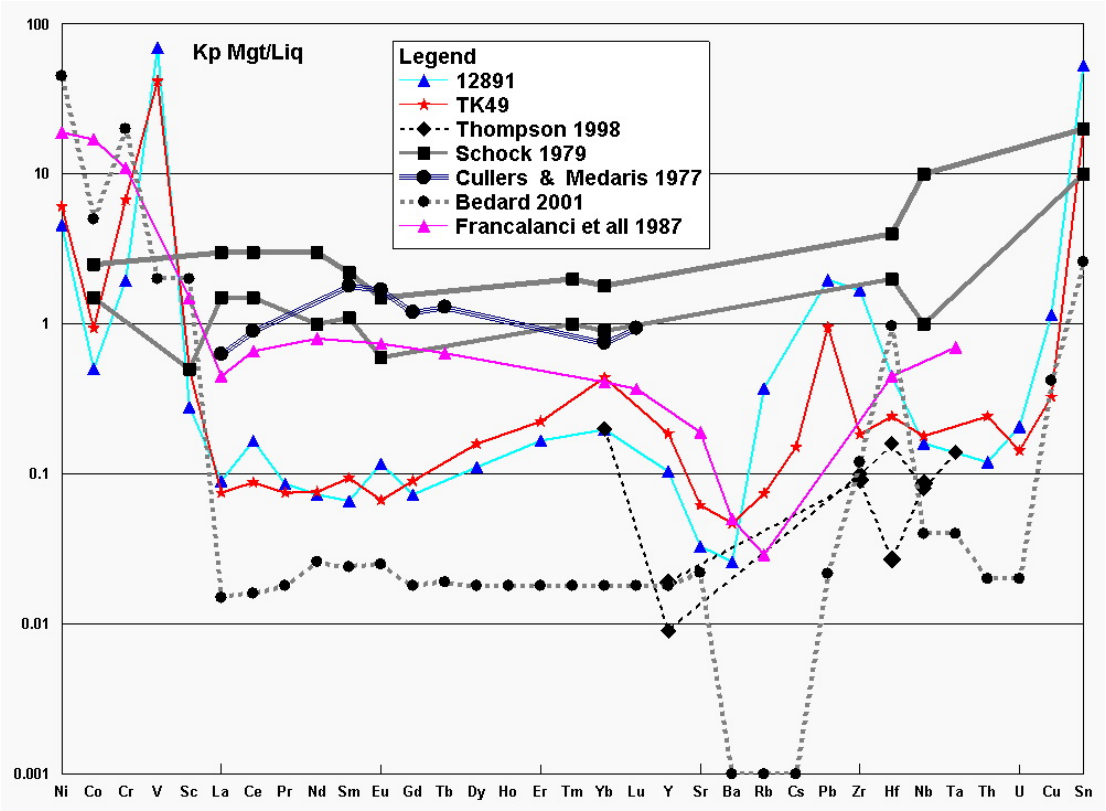


Рисунок 4.24. Сопоставление Kp магнетита, рассчитанных нами, и литературных данных. Для толеитовых базальтов [Schock, 1979], для базанита [Thompson, 1998], лейцетита [Francalanci et al., 1987], нефелинита [Cullers & Medaris, 1977], среднее для основных расплавов [Bedard, 2001].

Это говорит о сильных колебаниях окислительных обстановок при кристаллизации магнетита. Отрицательная аномалия наблюдается в трахиандезитах и анкарамите ТК40. Превышают единицу Кр – Pb, Zr, Sn в щелочных оливиновых базальтах, через единицу переходит значение Кр Co в щелочных оливиновых базальтах и анкарамитобазальтах. Приближаются к 1 Кр Cu в трахибазальтах и оливиновых базальтах. Величины Кр парных литофильных элементов – Ta и Nb, Th и U близки. Для Zr и Hf в трахиандезитах и анкарамитобазальте ТК3 значения близкие, а в трахибазальте и анкарамите Кр Zr больше Hf. На Рис.4.24 представлено сопоставление полученных данных с литературными. По данным [Schock, 1979] Кр магнетита для толеитовых базальтов намного выше установленных нами, а для базанитов величина Кр намного ниже [Thompson, 1998]. Следует отметить, что в литературе имеются указание о высоких Кр Hf, Ta, TR. Полученные данные говорят о сложном характере колебаний Кр магнетита при эволюции щелочно-базальтовых расплавов. Несомненно, температурный фактор сказывается на возрастании величины Кр редких элементов. Однако, низкие температуры равновесия и незначительные колебания этих температур в пределах формирования пород каждого из этапов фракционирования, в общем, обуславливают слабое влияние температурного фактора. Намного существеннее сказывается изменение состава расплава (или состава кристаллизующегося магнетита). Его влияние приводит к снижению величин Кр. По-видимому, с этим связана близость интервалов величин Кр в щелочных базальтов и анкарамитобазальтах, с Кр в анкарамитах для Ni, Co,V, Cu. Таким образом, как и для пироксена, для равновесий магнетит - расплав взаимное влияние противоположно действующих факторов приводит к общей устойчивости значений Кр для большинства микроэлементов. При этом в пределах каждого этапа эволюции щелочно-базальтовых магм колебания Кр достаточно велики за счет изменения равновесных температур кристаллизации.

Наши данные указывают, что фракционирование магнетита существенно не меняет Nb/Ta, Th/U, La/Yb отношения. Заметны различия только в величинах Кр Ni и Co, Кр Zr и Hf, Кр Sr и Ba. Для этих элементов (особенно Ni и Co) фракционирование магнетита может привести к существенному изменению отношений парных редких элементов.

Последним минералом вкрапленником, роль фракционирования для которого мы рассмотрели, является плагиоклаз. Его значение велико при формировании трахибазальтов и трахиандезитов, но в заметном количестве он появляется уже в анкарамитобазальтах и даже в некоторых анкарамитах. Составы полевых шпатов сильно меняются от анортитовых плагиоклазов в анкарамитах и щелочных базальтах, до

анортоклазов в трахибазальтах и трахиандезитах. Это также предполагает сильные колебания в величинах Кр.

Таблица 4.10 Состав плагиоклазовых вкрапленников (вес%). Расчет на миналы: An – анортит, Ab- альбит, Or – ортоклаз. Расчет равновесия по геотермометру [Putirka, 2005].

№ обр.	SiO2	Al2O3	FeO	CaO	Na2O	K2O	Сумма	An	Ab	Or	P (кбар)	TC°	Kd (CaNa)
CE1	47.6	31.65	0.85	15.91	2.02	0.18	98.35	80.44	18.48	1.08	7.6	1160	1.2
TK8	62.57	20.44	0.62	2.85	5.7	5.99	98.99	14.04	50.82	35.14	12.9	1113	3.8
TK1	59.9	24.56	0.73	6.79	6.39	1.3	99.99	34.12	58.10	7.78	15.9	1027	1.2
TK49	59.47	24.98	0.76	7.01	6.55	1.23	100	34.49	58.31	7.20	25.7	1110	0.2
TK13	47.6	32.65	0.63	17.46	1.66		100	85.32	14.68	0.00	7.2	1060	4.6
TK3	46.81	33.39	0.6	17.98	1.23		100.01	88.98	11.02	0.00	10.8	1118	3.4
CE7	46.61	33.35	0.6	18.02	1.42		100	87.52	12.48	0.00	5.2	1150	2.1

Число исследованных нами равновесий плагиоклаз-расплав невелико, поэтому полученную информацию можно рассматривать только как первые оценки вариаций Кр Sr, Ba в равновесиях плагиоклаз-расплав. Температуры кристаллизации плагиоклаза, рассчитанные по макрокомпонентам (Табл.4.10.) попадают в интервал температур оцененных для оливина, пироксена и магнетита, а также согласуются с литературными данными по гомогенизации микровключений. Расчет величин Кр приведен в Табл.4.11 и на Рис. 4.25-2.26. Поскольку, как уже говорилось, использование содержаний редких элементов (Ni, Cr и т.п.) для оценки степени фракционирования на средних этапах эволюции не удобно, на графиках используются оцененные температуры равновесия плагиоклаз-расплав, либо пироксен-расплав, когда макро состав плагиоклазовых вкрапленников не измерялся.

Таблица 4.11 Содержания в плагиоклазе Sr и Ba (ppm) и расчет величин Кр в щелочно-базальтовых расплавах.

Порода	№ обр.		Содержание в плагиоклазе		Содержание в основной массе		Кр	
		TC	Sr	Ba	Sr	Ba	Sr	Ba
Анкарамит	CE7	1150	616.25	38.28	725	319	0.85	0.12
Анкарамито-базальт	TK3	1118	1000	90	900	560	1.11	0.16
	TK42	1140	1309	112	939	772	1.39	0.15
Щелочной Ol базальт	CE10	1050	1107	80	610	364	1.81	0.22
	CE13	1065	1175	75	600	310	1.96	0.24
	CE17	970	490	28.5	660	370	0.74	0.08
	CE2	1000	750	50	600	355	1.25	0.14
	CE2	1010	707	45	600	355	1.18	0.13
	CE2	990	600	35	600	355	1.00	0.10
	TK43	1010	1459	170	1050	1050	1.39	0.16
Трахибазальт	12891	1010	1690	163	1050	650	1.61	0.25
	TK27	960	1917	120	755	900	2.54	0.13
	12891	1070	1690	163	1450	1700	1.17	0.10

Таблица 4.11 Окончание.

	Содержание в Pl		Содержание в ом		Kp	
№ обр.	ТК3	СЕ7	СЕ7	ТК3	СЕ7	ТК3
La	9.2	1.6	35.1	57.1	0.046	0.161
Ce	12.9	2.7	81	144.1	0.033	0.089
Pr	0.82	0.34	9.7	14	0.035	0.059
Nd	3.9	1.7	46	71.9	0.037	0.054
Sm	0.78	0.58	8.1	10.9	0.072	0.071
Eu	0.98	1.15	1.73	4.45	0.665	0.22
Gd	1.45	2.2	7.05	11.2	0.312	0.129
Tb		0.23	1.1			
Dy	0.42	1.1	3.48	5.1	0.316	0.083
Ho		0.21				
Er	0.38	0.47	2.15	2.66	0.219	0.143
Tm		0.06				
Yb	0.56	0.3	1.76	2.63	0.170	0.212
Lu		0.04	0.3			
Y	1.67		24.2	37		0.045
Sr	3520	600	725	900	0.828	3.912
Ba	225	35	319	560	0.110	0.34
Rb	2.02	2.9	12.2	46.9	0.238	0.043
Cs	0.015	1	0.15	1.9	6.667	0.0077
Pb	0.96		1.53	2.9		0.331
Zr	17.6		327	768		0.023
Hf	0.7	0.28	6.3	7.8	0.044	0.089
Nb	0.51		32	61		0.008
Ta		0.08	3.7	4.9	0.022	
Th	0.64		5.2	7.6		0.084
U	0.093		1.07	2.1		0.043
Sn	4.6		2.1	3		1.49

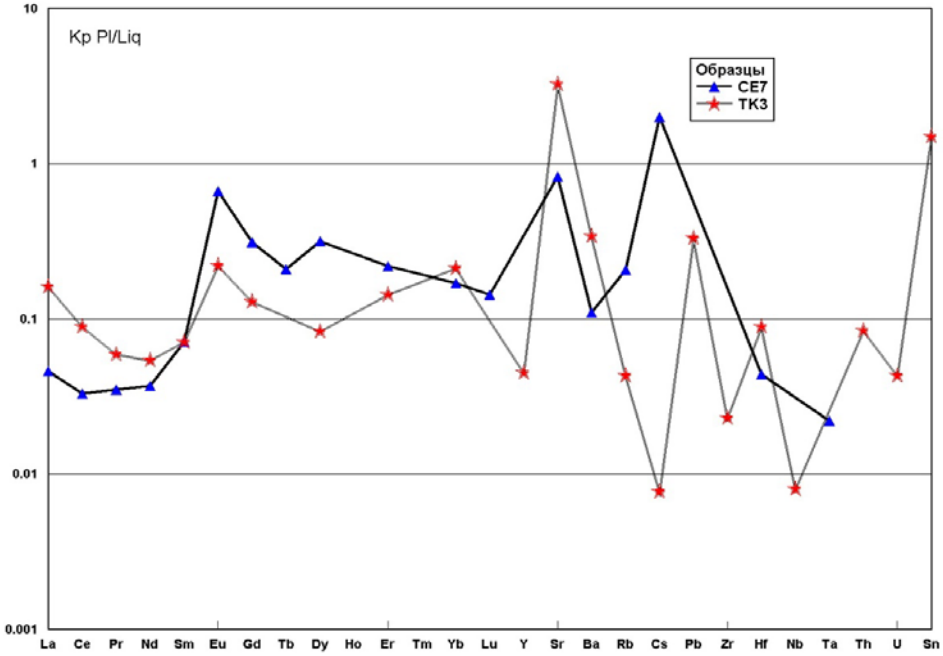


Рисунок 4.25. Kp TR плагиоклаз-расплав.

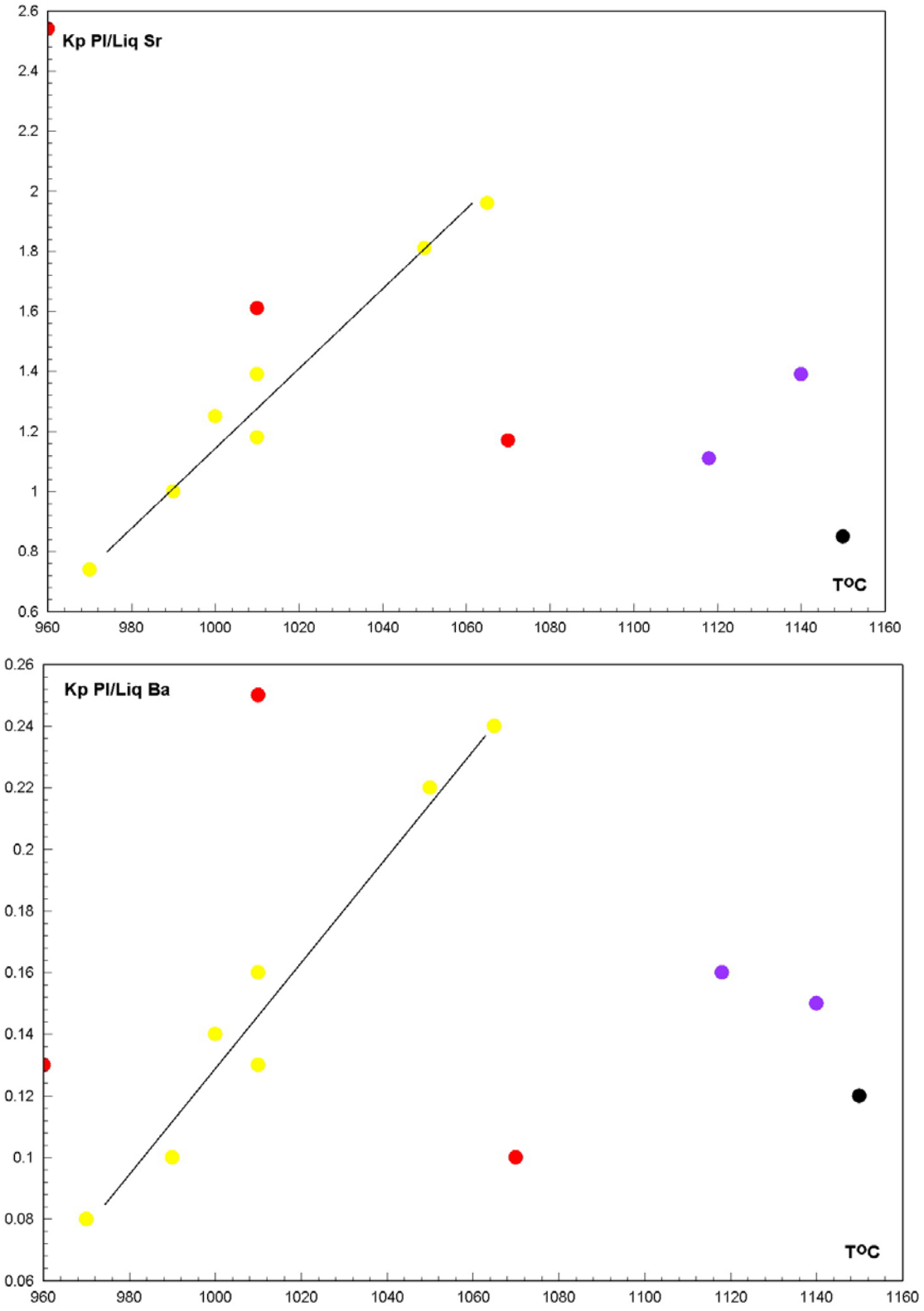


Рисунок 4.26. Кр Sr и Ba плагиоклаза. Легенда соответствует Рис.4.20.

Кр редких элементов плагиоклаза очень низки, за исключением Sr и Sn. Также характерна сильная Eu аномалия. График Кр TR ровный, преобладания LTR над HTR не наблюдается. Высокие Кр Cs и Rb (обр. CE7) для плагиоклаза маловероятны и нуждаются в подтверждении. Данные по Кр Sr и Ba в щелочных оливиновых базальтах позволяют

выявить тренд изменения Кр. Единичные точки по величинам Кр в анкарамитах и анкарамитобазальтах, трахибазальтах не попадают на данный тренд.

Величины Кр редкоземельных в этих породах, несмотря на разные температуры равновесия, имеют близкие значения. Исключение составляют высокие величины Кр Ba, Sr из низкотемпературного образца 12891. Интересно, что выявленные тренды изменения Кр весьма необычны – с уменьшением температуры Кр снижается. Причем в начале трендов величины Кр достаточно высоки, а потом сильно снижаются (снижение Кр Sr, Ba примерно в три раза, Кр Sr до < 1).

4.7. Заключение

Анализ вариаций Кр около 20 редких элементов в щелочно-базальтовых расплавах для равновесий пироксен-расплав, оливин-расплав, магнетит-расплав, плагиоклаз-расплав выявил ряд закономерностей, которые можно рассматривать как общие для эволюции магматических систем щелочно-базальтовых островных серий.

1. Установлено равновесие минералов-вкрапленников с расплавами, отвечающими составу основных масс.

2. Вулканиты, из которых состоят щелочно-базальтовые серии, сформированы последовательностью кристаллизующихся расплавов, отражающих дискретные этапы эволюции магматической системы. В пределах каждого этапа – группы (анкарамиты, щелочные оливиновые базальты, трахибазальты, трахиандезиты) выделяется собственный тренд дифференциации. Независимость эволюции этих порций расплавов подтверждается разными трендами вариаций Кр, широким перекрытием содержаний редких элементов, температур равновесия. Большая разница наблюдается между вулканитами начальных этапов (анкарамитами) и вулканитами средних этапов (щелочными оливиновыми базальтами и трахибазальтами).

3. Отличием щелочно-базальтовых магм от других первичных расплавов являются не очень высокие температуры равновесий (1150-950°C). Это должно привести к высоким абсолютным величинам Кр. Однако этого не наблюдается. Напротив, наблюдаются обратные зависимости от температур величин Кр магнетита, плагиоклаза, оливина. Для Cu, V, Co, Ni, Cr, Sr, Ba возрастание величины Кр со снижением температуры хорошо проявлены почти на каждом из этапов эволюции. В анкарамитах зависимость Кр пироксена для Ni, Co, Cr, V от температуры такая же, только выражена слабее, а Кр оливина для Cu и Cr почти не меняются.

4. Сложный характер вариаций Кр в зависимости от температуры предполагает, что вторым конкурирующим параметром, который определяет вариации Кр, является состав подразумевает, что изменение состава расплава приводит к снижению величин Кр.

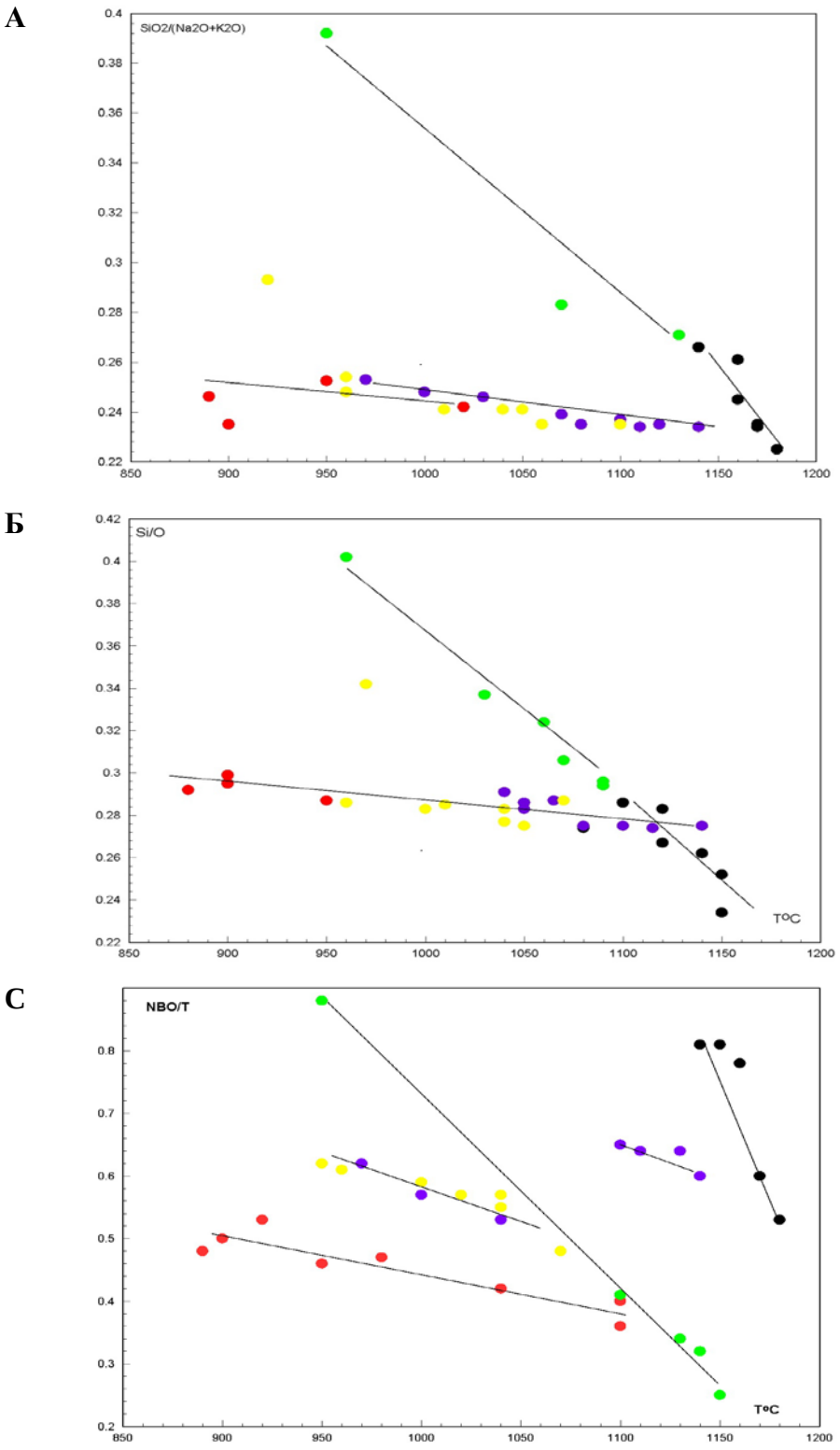


Рисунок 4.27. Изменение щелочности расплава в зависимости от температур равновесия минералов вкрапленников. Легенда как на Рис.4.20. Расчет Si/O выполнен согласно [Watson, 1977; Hart & Davis, 1978].

Фракционирование в пределах каждого из этапов обуславливает разные тренды изменения составов остаточных расплавов. Это можно проиллюстрировать на примере изменения отношения SiO2/(Na2O+K2O) на разных этапах эволюции, или изменения величины Si/O - предлагаемого рядом исследователей параметра щелочности расплава [Watson, 1977; Hart and Davis, 1978; Jurewicz & Watson, 1988a; Libourel, 1999; Wood & Blundy, 2001] (Рис.4.27). Из рисунка видно, что наиболее активно меняется щелочность относительно температуры в расплавах ранних и поздних этапов, и, соответственно, для них этот параметр является особенно важным. При фракционировании в расплавах щелочных оливиновых базальтов и трахибазальтах щелочность меняется слабо, и ведущую роль приобретает температурный фактор. Тем не менее, высокая щелочность в расплавах трахиандезитов и трахибазальтов приводит к тому, что величины Кр для ряда элементов близки величинам Кр в анкарамитах.

5. Сходство температур равновесия для всех минералов вкрапленников – пироксена, плагиоклаз, магнетита (для оливина характерны несколько более высокие значения температур) (Рис 4.28) позволяет говорить о достаточно надежных оценённых значениях температур равновесия, используемых на Рис.4.27. Независимо от правильности использования того или иного параметра для оценки щелочности расплава, качественный характер изменения состава расплава достаточно очевиден.

6. Сильные колебания Кр основных минералов, в сочетании с изменением соотношения основных минералов на ликвидусе в процессах эволюции щелочно-базальтовых магм обеспечивают значительные колебания комбинированных коэффициентов распределения.

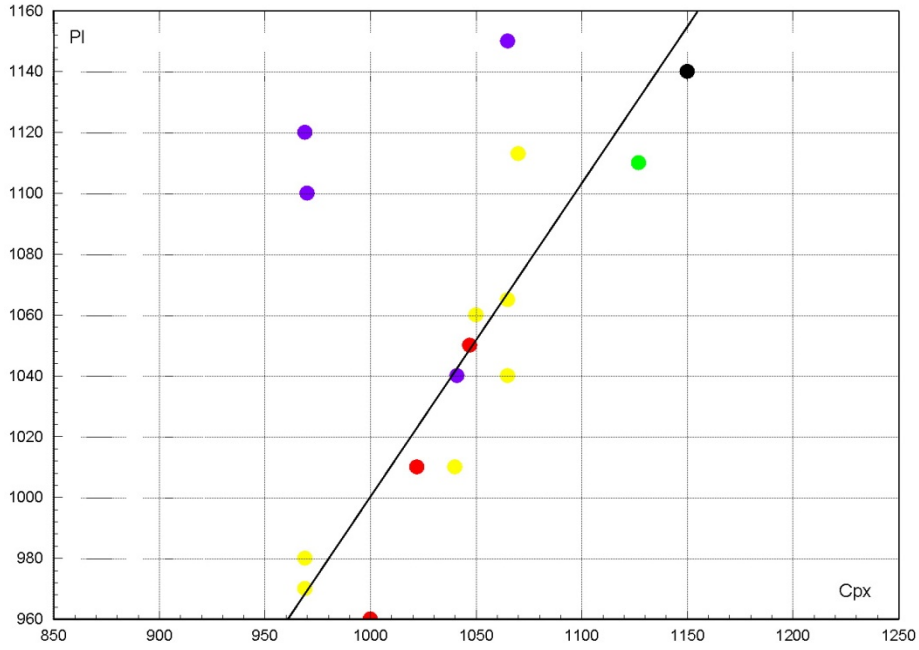


Рисунок 4.28. Сопоставление температур равновесия, рассчитанных для вкрапленников пироксена (Cpx) и плагиоклаза (Pl).

Это, по видимому, приводит к общему нелинейному возрастанию для когерентных, и уменьшению для некогерентных элементов, комбинированных коэффициентов распределения.

7. Для исследованных равновесий минерал-расплав установлены устойчивые соотношения Кр редких элементов. В оливине величины Кр Ni > Co, Ba > Sr, и в большинстве случаев Кр Th > U, HTR > LTR. Для пироксена в большинстве случаев Кр Zr < Hf, Nb < Ta, Th и U близки. Кр Ni > Co, причем для некоторых расплавов Кр кобальта меньше 1. Величины Кр парных литофильных элементов – Ta и Nb, Th и U близки. Для магнетита Кр Zr и Hf близки, только в трахибазальте и анкарамите Кр Zr несколько больше Кр Hf. Соотношение Кр Sr и Ba постоянно - Ba > Sr. Для магнетита также постоянны соотношения величин Кр V>Ni>Co>Sc. Для плагиоклаза получен ограниченный набор данных, однако уверено можно говорить о разнице между Кр Ba < Sr, наличии положительной Eu аномалии (отмеченной также и для магнетита и для пироксена) и слабым различием между Кр HTR и LTR.

Таким образом, установлены минералы, которые при фракционировании могли бы изменить соотношение парных редких элементов. Оценивая абсолютные величины Кр, к таким минералам можно отнести: оливин – меняет Ni/Co отношение, магнетит - существенно меняет V/Ni и незначительно Ni/Co отношения, плагиоклаз – Sr/Ba отношения. Только для пироксена установлены устойчивые различия в Кр литофильных элементов. Однако невысокие величины Кр пироксена для этих элементов не позволяют предполагать значительные изменения отношений литофильных элементов за счет его фракционирования. Отношения Ni/Co, за счет оливинового, пироксенового и магнетитового фракционирования, и Sr/Ba за счет плагиоклазового фракционирования должны сильно снижаться.

Выполненное исследование вариаций Кр в щелочно-базальтовых сериях позволяет предложить четвертое защищаемое положение данной работы:

Конкуренция между уменьшением температуры (Кр возрастает) и возрастанием щелочности (Кр уменьшается) в ходе эволюции щелочно-базальтовых магм приводит в большинстве случаев к постоянству коэффициентов распределения. Фракционирование ликвидусных фаз также не способно сильно изменить отношения редких литофильных элементов (Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta, Zr/Nb) в природных щелочно-базальтовых сериях.

Глава 5
Щелочные расплавы заключительных этапов фракционирования

5.1. Kp в высоко дифференцированных щелочных и агпаитовых расплавах

В предыдущей главе было показано, что на каждом из этапов формирования пород щелочно-базальтовых серий существуют свои особенности вариаций Kp, которые определяют фракционирование редких элементов. Рассмотрено фракционирование редких элементов и доказано, что наблюдаемые вариации соотношений парных редких элементов не могли возникнуть на начальных и средних этапах эволюции щелочно-базальтовых расплавов. Поэтому без исследования вариаций Kp на заключительных этапах, когда содержание редких литофильных и редкоземельных элементов в расплавах достигает максимальных величин, анализ вариаций Kp был бы неполным. Кроме того, именно в расплавах заключительных этапов формируются рудные концентрации редкометальных и редкоземельных элементов, поэтому изучение вариаций Kp позволяет осветить причины и условия формирования редкометальных руд, связанных с интрузиями щелочных пород.

К типичным вулканитам, которые формируются в результате кристаллизации таких расплавов, относятся трахиты, фонолиты, орданшиты и их субвулканические аналоги в континентальных щелочных комплексах – луявриты, тингуаиты, порфировидные сиениты и их разновидности. В основном это агпаитовые по составу расплавы, хотя ряд трахитов относятся к плюмазитовым разностям. Состав расплавов, по-видимому, является важнейшим параметром определяющим величину Kp, поскольку температуры равновесий в этих расплавах низкие, достаточно близки между собой и меняются слабо (отвечают двуполевошпатовой, полевошпат-нефелиновой и гранитной эвтектике). Для полевого шпата даже предложено [White, 2000; White et al., 2003] эмпирическое уравнение зависимости Kp от состава расплава типа:

$$\ln Kp = -a - b*(A.I.)+c*(Or) \qquad (5.1)$$

где a,b,c, - эмпирические коэффициенты, A.I. – коэффициент агпаитости расплава и Or – содержание ортоклазового минала в составе полевого шпата. Данные уравнения можно использовать для расплавов от кварцевого трахита до риолита. Для агпаитовых расплавов ((Na2O+K2O)>Al2O3) происходит значительное изменение структуры расплава, что приводит к резкому изменению величин Kp для большинства равновесий минерал-расплав [Liotard et al., 1979; Adam & Green, 1994; Marks, 2003; Schmidt et al., 2006].

Также сильно возрастают величины Кр в кислых расплавах с высокой степенью полимеризации, содержащих SiO2 > 65% [Mahood & Hildreth, 1983; Mysen, 1997; Mysen, 2004; Nielsen, 1985; Huang et al., 2006].

Пожалуй, для расплавов завершающих этапов эволюции выполнено наибольшее число работ по оценке величин коэффициентов распределения в природных расплавах. Их можно разделить на 4 группы. Первое – исследования, посвященные дифференциатам кислых расплавов (риолиты, дациты, онгониты их плутонические аналоги гранит-аплиты и т.п.). Второе - высококалиевые расплавы (лейцитсодержащие вулканиты завершающих стадий эволюции, латиты). Третья группа – наиболее близкие к исследованным нами вулканитам агпаитовые и плюмазитовые щелочные расплавы (фонолиты, луявриты, трахиты, сиениты). Кратко рассмотрим полученные данные для указанных типов расплавов.

Высоко-кремнеземистые кварцнормативные расплавы с относительно невысоким содержанием щелочей. Помимо уже указанных работ по риолитам и дацитам ряд работ посвящен Кр в онгонитах. Вариации Кр детально изучены в работах В.И. Коваленко и В.С. Антипина с соавторами [Коваленко & Коваленко, 1976; Коваленко и др., 1977a; Коваленко и др., 1977b; Коваленко и др., 1978; Антипин и др., 1979; Коваленко & Антипин, 1980] и в работах ряда других авторов [Gramenitskii & Shchekina, 2005]. В основном исследовались Кр полевых шпатов для редких щелочных элементов - Li, Rb, Cs, Sr, Ba, а также рудных компонентов Be, Sn, Zn , Pb и др. Значения Кр пироксенов для гранит-аплитов получены - [Marks et al., 2004]. Также равновесное распределение Ba и Cs между санидином и гранитным расплавом исследовано в работе [Morgan & London, 2003]. В риолитах значения Кр получены для клинопироксена, плагиоклаза и калиевого полевого шпата [Mahood & Hildreth, 1983; Nash & Crecraft, 1985]. Установлено резкое возрастание (на 1-2 порядка) величин Кр в кислых расплавах.

Высококалиевые щелочные расплавы (обычно не агпаитовые). Вариации Кр в высококалиевых лейцитовых расплавах исследованы в работах [Villemant, 1988; Wood & Trigila, 2001]. Большое количество данных по более основным, калиевым расплавам - латитам и шошонитам, приведено в работах Антипина с соавторами и ряда других работ [Антипин и др., 1984; Francalanci et al., 1987; Xu et al., 2003a]. На фоне Кр из пород первой группы величины в них значительно меньше, но больше чем в породах средних этапов фракционирования.

Высокощелочные, нефелиннормативные расплавы, в которых коэффициент агпаитности близок, или больше единицы. Наиболее близка к нашим составам третья группа расплавов. Одна из первых работ по оценке природных Кр была выполнена по муджиеритам и трахитам [Schnetzler & Philpotts, 1968; Higuchi & Nagasawa, 1969]. В работах [Vannucci et al., 1998; Worrier et al., 1983; Marshall et al., 2009] исследованы Кр в фонолитах континентальных провинций и океанических островов (о-ва Гран Канария).

Надо отметить, что по разным минеральным группам, изучение величин Кр выполнено крайне неравномерно.

Наиболее полно исследованы равновесия полевой шпат – расплав, это относится как к калиевому полевому шпату, так и к плагиоклазу. Из обобщающих работ можно упомянуть исследования по распределению Sr и Ba [Korringa & Noble, 1971]; работу [Liotard et al., 1977] - по величинам Кр Li, K, Rb, Cs, Sr, Ba в плагиоклазах субщелочных серий вулканитов Перу; экспериментальное исследование Sr, Ba, Rb, Eu между калиевым полевым шпатом и расплавом [Drake, 1972; Pierozynski & Henderson, 1978]; Кр плагиоклаза были изучены в работе [Sun et al., 1974; Wilke & Behrens, 1999]. Распределение плагиоклаз-расплав рассмотрено также в кислых и агпаитовых породах [Ren et al., 2003]. В высоко фтористых, кислых расплавах распределение TR для полевого шпата исследовано экспериментально в работе [Gramenitskii & Shchekina, 2005]. Также в агпаитовых высококремнистых расплавах равновесия с санидином изучено в работе [Drexler et al., 1983]. Наиболее полный обзор по Кр полевых шпатов приведен в работе [Антипин и др., 1984].

Значения Кр в щелочных полевых шпатах и в породах, близких по составу к исследуемым нами, рассмотрены в классических работах [Schnetzler & Philpotts, 1968; Higuchi & Nagasawa, 1969; Berlin & Henderson, 1969]. Кроме того, изучены величины Кр плагиоклаза и санидина (TR, Sr, Ba) из трахита, муджиерита и фонолита, в фонолитах и трахитах Италии. Ими были оценены Кр санидина (Sr, Ba). Величины Кр щелочных полевых шпатов в фонолитах также приведены в работах [Drexler et al., 1983; Ginibre et al., 2004]. В трахитах исследованы Кр Sr, Rb, TR щелочного полевого шпата [De Pieri & Quareni, 1978; Pierozynski & Henderson, 1978].

Большое внимание уделено исследованию распределений редких элементов в равновесиях расплавов с амфиболами. Высокое содержание летучих в расплавах завершающих этапов эволюции и низкие температуры равновесия обуславливают кристаллизацию амфиболов. В таких расплавах широко распространены щелочные амфиболы, чьи Кр для ряда элементов (Nb, Ta, Ba, Sr, Rb и др.) сильно отличаются от Кр пироксенов [Tiepolo et al., 2000a; Tiepolo et

al., 2003; Tiepolo et al., 2007]. Используя современную методику лазерной абляции, были оценены Кр в щелочных базальтах [Thompson & Malpas, 2000].

Существует очень мало работ, посвященных оценкам Кр магнетит- ильменит- расплав. Это: [Stimac & Hickmott, 1994] для риолитов и [Nakamura et al., 1986] для андезитов и базальтов.

Наиболее интересные для нас равновесия пироксен-расплав, изучены также в ограниченном числе работ. Ряд статей по щелочным интрузиям Гренландии Лотты Ларсен с соавторами посвящен Кр пироксена в луявритах и сиенитах [Larsen, 1976; Larsen, 1979; Shearer & Larsen, 1994]. В калиевых минеттах и сиенитах Кр пироксена изучены в работе [PlaCid et al., 2005]. В калиевых лавах Западного Китая величина Кр пироксена измерена в работе [Xu et al., 2003a], а для итальянских лейцититов Кр пироксена оценены в работе [Wood & Trigila, 2001; Francalanci et al., 1987]. Экспериментально в этих расплавах Кр пироксена были исследованы в работе [Wood & Trigila, 2001]. В обобщающей работе [Marks & Markl, 2001; Marks, 2003] по эгиринам и авгитам из Иллимаусакской и ряда других щелочных интрузий приведены данные по Кр пироксенов. Эти же авторы исследовали Кр пироксена из гранит-аплитов и сиенитов [Marks et al., 2004].

Краткий обзор материалов по оценкам величин Кр редких элементов в расплавах конечных этапов дифференциации показывает, что тип расплава определяет не только фазовый состав системы, но и порядок величин Кр в равновесиях пироксен-расплав, полевой шпат-расплав и других. Это в свою очередь, обуславливает разную редкометальную специфику расплавов заключительных этапов. Однако за счет значительных вариаций Кр на заключительном этапе эволюции можно нивелировать или наоборот усилить возникшую редкометальную специализацию. Для этого необходимо получить данные по вариациям Кр в этих расплавах, провести расчеты по изменениям содержаний редких элементов в расплавах. Полученные в главе 4 данные позволяют провести такое моделирование процессов фракционирования редких элементов, учесть вариации Кр как на средних, так и на заключительных этапах развития магматической системы. Конкретные оценки величин Кр в расплавах щелочно-базальтовых серий позволяют увеличить реалистичность расчетных моделей, правильно рассчитать тренды фракционирования редких элементов.

5.2. Кр в вулканитах завершающих этапов фракционирования островных серий

Из имеющейся коллекции фонолитов и трахитов только несколько образцов можно использовать для оценки величин Кр пироксена. Это связано с тем обстоятельством, что

большинство пород представлено стекловатыми или тонкокристаллическим разновидностями с маленьким количеством и небольшими размерами вкрапленников. Причем подавляющее число вкрапленников представлено полевыми шпатами и нефелином, а доля пироксена очень невелика. В табл.5.1 приведены концентрации породообразующих и редких элементов в основных массах образцов, в которых нам удалось измерить величины Кр.

Таблица 5.1 Составы основных масс фонолитов и трахитов.

Образец	12870	12882	CE6	TK14	12887	Ед. Изм.
SiO2	65.38	53.87	63.4	62.46	60.11	Вес.%
TiO2	0.5	0.64	0.05	0.5	0.98	Вес.%
Al2O3	15.56	23.52	18.2	18.42	16.7	Вес.%
FeOt	2.34	2.69	1.05	1.34	4.54	Общее FeO Вес.%
MnO	0.43	0.109	0.21	0.01	0.3	Вес.%
MgO	0.12	0.35	0.05	1.37	0.45	Вес.%
CaO	0.83	1.38	0.42	5.81	0.75	Вес.%
Na2O	6.58	10.23	7.5	7.29	9.11	Вес.%
K2O	5.86	3.87	6.32	3.32	6.12	Вес.%
P2O5	0.23	0.2	0.76		0.26	Вес.%
ppp	1.5	2.12	0.57		0.7	Вес.%
Сумма	100.43	98.979	99.58	100.52	100.02	
К-т. агп.	*1.1*	*0.89*	*1.05*	*0.85*	*1.30*	
Ni						
Co	16	8		5	0.2	ppm
Cr	5	14	3	135	240	ppm
V	20	70	20		50.00	ppm
Cu		10	5.51		10.00	ppm
Sn	5.1	1.2	325	2.6		ppm
Cs	0.7	3.5	25	2.8		ppm
Rb	60	250	260	240	190	ppm
Ba	210	1830	250	100	7.00	ppm
Sr	30	2550	56.6	160	200	ppm
Sc	10.4	4	5.3	8	1	ppm
La	238	97	155	120	180	ppm
Ce	636	153	400	320	630	ppm
Pr	46	11	20.3	25.7		ppm
Nd	189	39	75.5	88.6		ppm
Sm	20.6	4.1	12.5	7.6	35	ppm
Eu	6.5	2.2	2.55	1.47	5.3	ppm
Gd	26	6.3	8.6	9.66		ppm
Tb	3.3	2.7	5.1	2.1	4.2	ppm
Dy	8.9	2.6	6.9	3.37		ppm
Er	4.7	1.9	3.95	2.02		ppm
Yb	3.94	3.9	9.7	0.75	12.1	ppm
Lu	0.28	1.4	0.85		0.68	ppm
Y	70	0.21	76.8	65		ppm
Pb	4.3	5.6	6.8	10.9		ppm
Th	15.5	58	52.5	27.8	37.5	ppm
U	4.4	14.7	7.5	7.5	5.4	ppm
Zr	1400	2100	1050	2174	850	ppm
Hf	19	33	32.1	18.9	26	ppm
Nb	523	114	170	193	440	ppm
Ta	13.3	6.6	19.6	13.9	27	ppm

Таблица 5.2 Содержания редких элементов (ppm) и Кр полевых шпатов в фонолитах и трахитах.

Обр.	12870		12882				CE6		TK14		12887	
Минерал	анортоклаз		анортоклаз		нозеан		анортоклаз		плагиоклаз		анортоклаз	
Парам*	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр
Ni	7	0.700										
Co	4	0.250	2	0.250					0.2	0.040	0.04	0.2
Cr	4	0.800	5	0.357					3	0.022	3	0.125
V	10	0.667	13	0.186					10		10	0.2
Cu	5	0.357	9	0.900			1.28	0.232	8		5	0.5
Pb	3.2	0.627			29.5	5.268	1.28	0.188	4.54	0.417		
Sn	3.8	0.745			0.7	0.583	6.55	0.020				
Cs	0.22	0.247	0.18	0.051	2	0.571	0.21	0.008	0.65	0.232		
Rb	50	0.833	107	0.428	7	0.028	15.3	0.059	116	0.483	115	0.605
Ba	243	3.738	5750	3.142	10	0.005	28.7	0.115	92	0.920	46.3	6.614
Sr	60	2.000	7900	3.098	200	0.078	575	10.159	370	2.313	201	1.005
Sc					1.4	0.350			0.26	0.033		
Zr	173	0.279	75	0.036	400	0.190	30.5	0.029	74.5	0.034		
Hf	0.36	0.029	0.76	0.023	7	0.212	0.43	0.013	1.03	0.054		
Nb	3	0.020	3.72	0.033	12	0.105	2.68	0.016	7.71	0.040		
Ta	0.12	0.009					0.16	0.008	0.5	0.036		
Th	1.52	0.098	1.2	0.021	7	0.121	0.138	0.003	0.85	0.031		
U	0.65	0.148	0.27	0.066	2.8	0.190	0.28	0.037	0.22	0.029		
Y	7.5	0.107	0.24	0.114	4.3	2.048	2.71	0.035	5.4	0.083		
La	8.9	0.092	3.8	0.039	12.8	0.132	11.4	0.074	27.2	0.227		
Ce	23.8	0.159	5.9	0.039	21	0.137	28.6	0.072	49.2	0.154		
Pr	2.2	0.152	0.41	*0.037*	1	0.091	1.75	0.086	3.34	0.130		
Nd	11.5	0.208	1.19	0.031	3.9	0.100	6.54	0.087	15	0.169		
Sm	1.59	0.166	0.18	0.044	0.45	0.110	1.36	0.109	1	0.132		
Eu	3.1	0.969	1.44	0.655	0.26	0.118	3.94	1.545	1.7	1.156		
Gd	0.88	0.082	0.18	0.029	0.87	0.138	0.68	0.079	0.9	0.093		
Tb	0.07	0.054				0.000						
Dy	0.41	0.066	0.181	0.070	0.36	0.138	0.4	0.058	0.28	0.083		
Ho	0.08	0.071										
Er	0.2	0.060	0.17	0.089	0.24	0.126	0.21	0.053	0.157	0.078		
Tm	0.03	0.070										
Yb	0.15	0.044	0.44	0.113	0.36	0.092	0.49	0.051	0.25	0.076		
Lu	0.02	0.040					0.08	0.094				

* –Здесь и в других табл. Сх – концентрация элемента в фазе в ppm; Кр – величина коэффициента распределения

В табл. 5.2 и 5.4 содержание редких элементов и рассчитанное Кр в минералах вкрапленниках.

Изученные полевые шпаты относятся к группе анортоклазов. Доля орклазового минала невелика – 10-25 % , в зависимости от щелочности расплава. Доля альбита от 45 (Обр. 12882) до 78 % (Обр. 12887). Значения Кр попадают в интервал величин, известный для высоко щелочных вулканитов фонолитов и трахитов [Larsen, 1979; Worner et al., 1983; D'Orazio et al., 1998; Ren, 2004; Arzamastsev et al., 2009]. Хотя они значительно меньше, чем в риолитах и дацитах [Nash & Crecraft, 1985; Streck & Grunder, 2008; Sato et al., 2005]. Полученные данные по величинам Кр полевых шпатов отличаются близостью величин для HTR и LTR. Отмечена сильная положительная аномалия европия, высоки Кр Sr (значительно больше 1) и относительно невысоки, по сравнению с литературными данными, Кр Ba. Для образца CE6 и TK14 эта величина даже меньше 1.

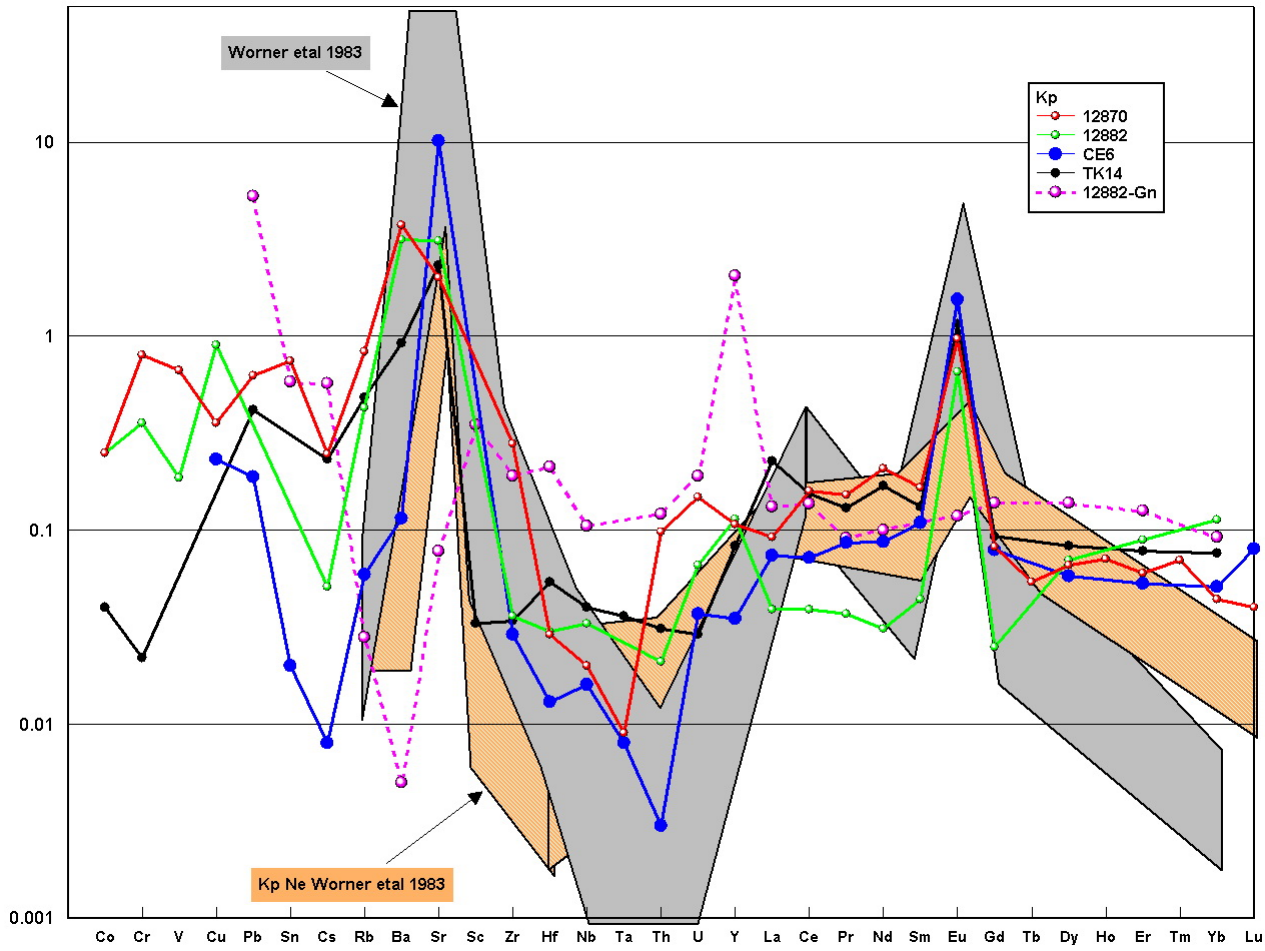


Рисунок 5.1 Кр полевых шпатов (Fsp) и гаюина (Gn) в фонолитах (12870, CE6), трахите (TK14), орданшите (12882). Серая область - величины Кр плагиоклазов в фонолитах. Приведены интервалы колебаний в фонолитах Кр нефелинов (оранжевая область) из работы [Worner et al., 1983].

Таблица 5.3 Усредненные составы (вес. %) вкрапленников щелочных полевых шпатов (n - число измерений).

Минерал	Щелочные полевые шпаты					Гаюин
Обр.	12870	12882	CE6	12887	TK14	12883
Si02	64.93	63.81	66.69	64.14	65.56	36.54
TiO2						0.05
Al203	19.69	20.42	19.55	20.49	19.23	28.49
FeO	0.39	0.95	0.21	0.69	0.3	0.43
MnO						0.02
MgO						0.22
CaO	1.2	2.57	0.47	2.12	0.68	10.76
Na20	7.71	8.8	7.51	9.01	7.76	13.94
K20	5.01	2.3	5.94	2.6	5.13	0.93
BaO	0.03	0.05	0.1	0	0	
SrO	0	0.03	0.02	0	0.02	
Сумма	98.96	98.92	100.49	99.05	98.69	91.37
n	3	4	2	3	2	2

Это объясняется относительно невысоким содержанием ортоклазового минала в полевошпатовых вкрапленниках и высокой долей анортита (20-30%). Интересно отметить корреляцию содержания ортоклазового минала и величины Kp Pb. Довольно высокие величины Kp этого элемента (больше чем для TR) видимо объясняются вхождением в позицию калия (радиус ионы – 1.29 1.51 Å) [Parson et al., 2009].

Интервалы колебаний Kp в исследованных образцах весьма значительны. Для TR группы величины различаются в 2-3 раза, а для щелочных элементов, Sr, Ba, Pb – на порядки величин. Наиболее низкие значения для TR установлены для наиболее щелочного образца 12882. Интересно отметить, что для этого же образца величина Kp гаюина оказываются больше чем для полевых шпатов. Это подтверждается и данными [Worner et al., 1983] для Kp нефелинов – для них Kp HTR больше чем для щелочных полевых шпатов. Установлено устойчивое превышение Kp U над Th, Kp Nb немного больше Ta. Для Zr и Hf определенных выводов сделать нельзя, колебания слишком велики, а данных недостаточно.

Предварительные выводы говорят о том, что при общем тренде возрастания содержаний литофильных элементов при фракционировании щелочных полевых шпатов (за счет величин Kp <1). В более щелочных расплавах темп накопления будет выше. При этом Zr/Hf, Nb/Ta будут уменьшаться, а Th/U возрастать. При уменьшении анортитового минала за счет роста ортоклазового компонента примерно до 43% [Triebold, 2003] происходит инверсия Kp Sr относительно Ba до величин меньше Kp Ba.

Таблица 5.4 Содержания редких элементов (ppm) и Кр пироксенов из фонолитов и трахитов.

Обр.	12870		12882		CE6		TK14		12870	
Минерал	Cpx		Cpx		Cpx		Cpx		Mgt	
Парам*	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр	Сх	Кр
Ni	5.89	0.589								
Co	1.82	0.114					24	4.800	0.6	0.038
Cr	1.0	0.207					760	5.630	120	24.000
V	59	3.961								
Cu	9.7	0.689								
Pb	4.9	0.958	3.69	0.659	1.58	0.287	2.16	0.198		
Sn		0.000	7.27	6.058	31.2	4.588	14.6	5.615		
Cs	0.12	0.140	0.27	0.077	0.55	0.004	0.57	0.204	0.7	0.787
Rb	21	0.343	7.55	0.030	12	0.480	7.3	0.030		
Ba	41	0.631	48	0.026	25.4	0.098	84.8	0.848	40	0.615
Sr	26	0.866	1230	0.482	138	0.552	224	1.400	70	2.333
Sc	56	22.619	13.3	3.325			14.7	1.838	6.6	2.654
Zr	426	0.687	2000	0.952	183	0.174	827	0.380	470	0.758
Hf	12	0.941	18.9	0.573	7.8	0.243	14.1	0.746	3	0.240
Nb	58	0.382	66	0.579	34.84	0.142	22.5	0.117		
Ta	3.5	0.265			1.76	0.141	1.4	0.101	12	0.902
Th	2.8	0.179	13.8	0.238	0.207	0.025	4.2	0.151	6.8	0.439
U	1.1	0.242	4.2	0.286	0.336	0.084	0.4	0.053	1.2	0.273
Y	82	1.175	5.39	1.614	24.39	0.318	48.7	0.749		
La	130	1.336	124	1.278	80.2	0.517	56	0.467	160	1.649
Ce	355	2.367	218	1.425	286	0.715	215	0.672	420	2.800
Pr	53	3.623	19.6	1.782	21	1.034	29	1.128		
Nd	243	4.393	70	1.795	91.56	1.213	148.8	1.679		
Sm	47	4.887	11	2.683	24.48	1.958	14.2	1.868	16	1.670
Eu	11.6	3.627	2.62	1.191	55.16	2.008	4.2	2.857	6.9	2.156
Gd	46	4.256	13.3	2.111	30.6	3.558	23.2	2.402		
Tb	5.6	4.387							2.8	2.178
Dy	24	3.905	6.33	2.435	13	1.884	9.7	2.878		
Ho	5.0	4.450								
Er	10.9	3.276	1.86	0.979	9.45	2.392	5.14	2.545		
Tm	1.1	2.687								
Yb	7.468	2.197	4.11	1.054	13.72	1.414	8.2	2.500	3	0.882
Lu	1.144	2.288	1.3	0.929	1.84	2.165			0.15	0.300

*.. См. Таблица 5.2

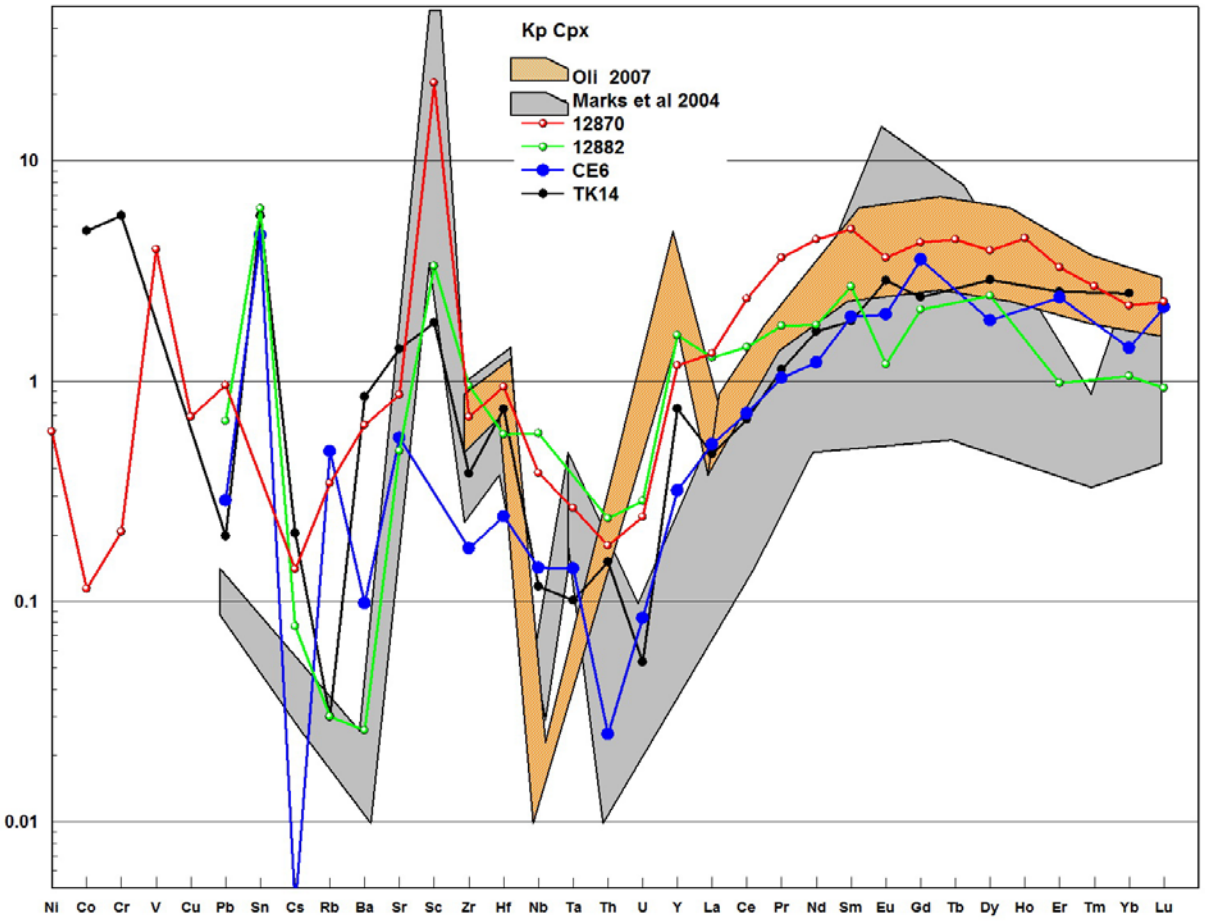


Рисунок 5.2 Коэффициенты распределения щелочных пироксенов в наших фонолитах (12870, CE6) , трахите (TK14), орданшите (12882). Серая область интервал величин Kp щелочных пироксенов по данным [Marks et al., 2004]. Приведены также интервалы колебаний Kp салитов в фонолитах (желтая область) из работы [Olin, 2007].

Таблица 5.5 Усредненные составы (вес.%) вкрапленников клинопироксенов (n - число измерений) из фонолитов.

Обр.	12870	12882	CE6	TK14
	Al-салит	Na-салит	салит	салит
SiO2	52.6	52.2	45.32	50.39
TiO2	1.828	0.45	3.3	0.91
Al2O3	6.97	0.45	7.28	3.35
FeOt	10.76	12.02	8.86	10.30
MnO	1.114	0.65	0.21	0.70
MgO	6.536	10.65	11.84	11.77
CaO	17.412	20.2	22.67	22.34
Na2O	2.247	2.25	0.88	1.06
K2O	0.58	0.4		
n	2	2	2	5
Сумма	100.05	99.27	100.36	100.81

В результате Ba/Sr отношение (ранее растущее при дифференциации) резко падает. Колебания Кр этих элементов также как и Rb, Cs, Pb очень велики, и соответственно и их отношения колеблются в различных образцах очень сильно.

Вариации величин Кр щелочных пироксенов, кристаллизующихся в фонолитах и трахитах, представлены на Рис. 5.2. Несмотря на то, что были изучены только 4 равновесия, колебания величин очень велики. В образцах 12882 и 12870 Кр TR отличается в 2-3 раза, для LTR, Sr переходит через 1, а для Sc величина отличается на порядок. Самые низкие значения Кр Zr, Hf, Th, U определены в образцах CE6 и TK14. Широкий интервал величин Кр щелочных пироксенов установлен и в работах [Worner et al., 1983; D'Orazio et al., 1998; Marks et al., 2004; Olin, 2007; Fedele et al., 2009]. Причину таких колебаний большинство авторов видит в эволюции состава пироксенов. В разных типах фонолитов и трахитов состав пироксена закономерно меняется от титанистого авгита до салита, богатого алюминием, и натрового-салита, и до эгирина, богатого натрием и трехвалентным железом. В результате, в этих вулканитах часто можно наблюдать зональные вкрапленники пироксена, ядро и края которых демонстрируют постепенную эволюцию составов данного минерала. Эволюция пироксенов в данных расплавах детально рассмотрена в вышеупомянутых работах, а также в [Duda & Schmincke, 1985; Dal Negro et al., 1986; Dobosi, 1987; Dobosi & Jenner, 1999; Stahle et al., 2002]. Причины значительных изменений в составе пироксена, прежде всего, связывают с большим колебанием состава расплавов заключительных этапов и с величиной коэффициента агпаитности расплава и содержанием в расплаве летучих. Действительно, незначительные колебания температуры (очень близкие в разных разновидностях высоко дифференцированных вулканитов) не позволяют объяснить эволюцию состава пироксена только температурным фактором. Для оценки температур равновесия пироксен-расплав для исследованных образцов можно использовать геотермобарометр Соесco [Soesoo, 1997] (Рис. 5.3). Он широко использовался для оценки температур пироксенов в щелочных породах вулканического и плутонического типа рядом авторов [Neumannn et al., 1999; Klausen, 2004; Denstad, 2007; Soesoo, 2006; Aydin et al., 2009; Sarjoughian et al., 2013]. На диаграмме хорошо выделяются поля щелочных пироксенов разного типа. В фонолитах и трахитах обычно выделяются 3 группы пироксенов разной щелочности:

1). высоко щелочные Na-салиты (Mg# 70.7-76.1 и Na_2O 0.69-1.23, Al_2O_3 и TiO_2 содержат 1.98-3.62 вес.% и 0.77-1.63 вес.%);

2). салиты (Na2O, 1.59-2.47, ниже Mg#, 48.2-59.3, и Al2O3 и TiO2 обладают широким интервалом значений, 1.33-2.75 и 0.42-1.14, соответственно.);

3). высокоглиноземистые титановые салиты, которые достаточно редко встречаются в фонолитах. Вкрапленники пироксена из образца 12870 относятся к последней группе.

На диаграмме (Рис. 5.3) они попадают в отдельное, наиболее высокотемпературное поле. В то же время с учетом точности оценки температур интервал кристаллизации пироксеновых вкрапленников достаточно узок - 50-60 градусов.

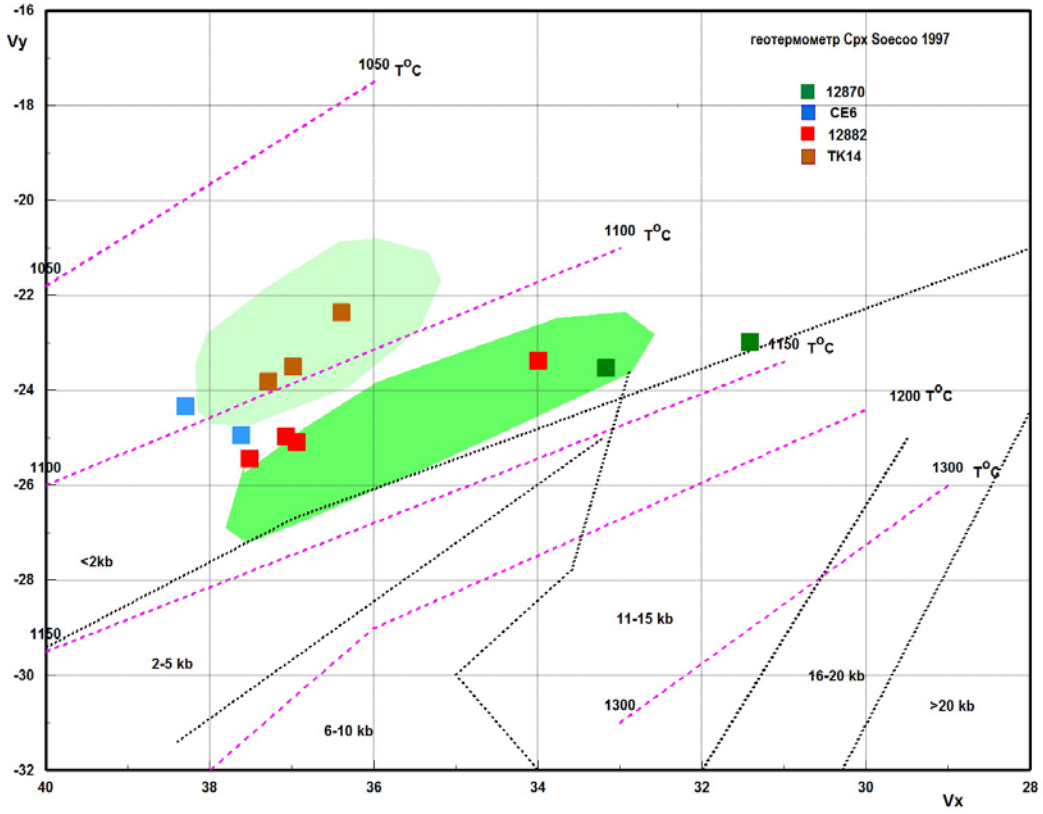


Рисунок 5.3 Оценка температур равновесия по геотермометру [Soesoo, 1997] в исследованных образцах. Зеленым показаны поля салитов (бледно зеленое поле) и натровых салитов (темно зеленое поле) в фонолитовых лавах по данным [Denstad, 2007].

Наблюдаемые колебания в макро составе пироксена, вероятно, позволяют объяснить обнаруженный нами широкий интервал значений Кр в исследованных образцах. По данным Олина [Olin, 2007] для каждой из выделенных групп характерен свой наклон на кривой величин Кр редкоземельных элементов и узкие пределы колебаний величин Кр в пределах группы. В отличие от пироксенов из более магнезиальных вулканитов авгитов, диопсид-авгитов в щелочных пироксенах схема изоморфного вхождения редких элементов более сложная. Это в частности отражается в том, что диаграммы Онумы для них менее

убедительно выражены, чем для обычных разностей. На это обстоятельство впервые указано в работах [Marks et al., 2004; Olin, 2007]. Для объяснения вхождения TR^{3+} в структуру щелочных пироксенов, помимо обычной схемы вхождения в октаэдрическую 8 координационную позицию (замещая Na или Ca), они предлагают схему изоморфизма HTR на место Fe и Mn в октаэдрической 6-координации (замещая Fe и Mn в M1 или M2). Близость радиус ионов Fe 0.78 X и Mn 0.83 X в 6-координационной позиции, и редких элементов Er-Lu 0.89-0.86, Zr-Hf 0.72-0.71, позволяет объяснить возрастание для щелочных пироксенов величин Kp данных элементов.

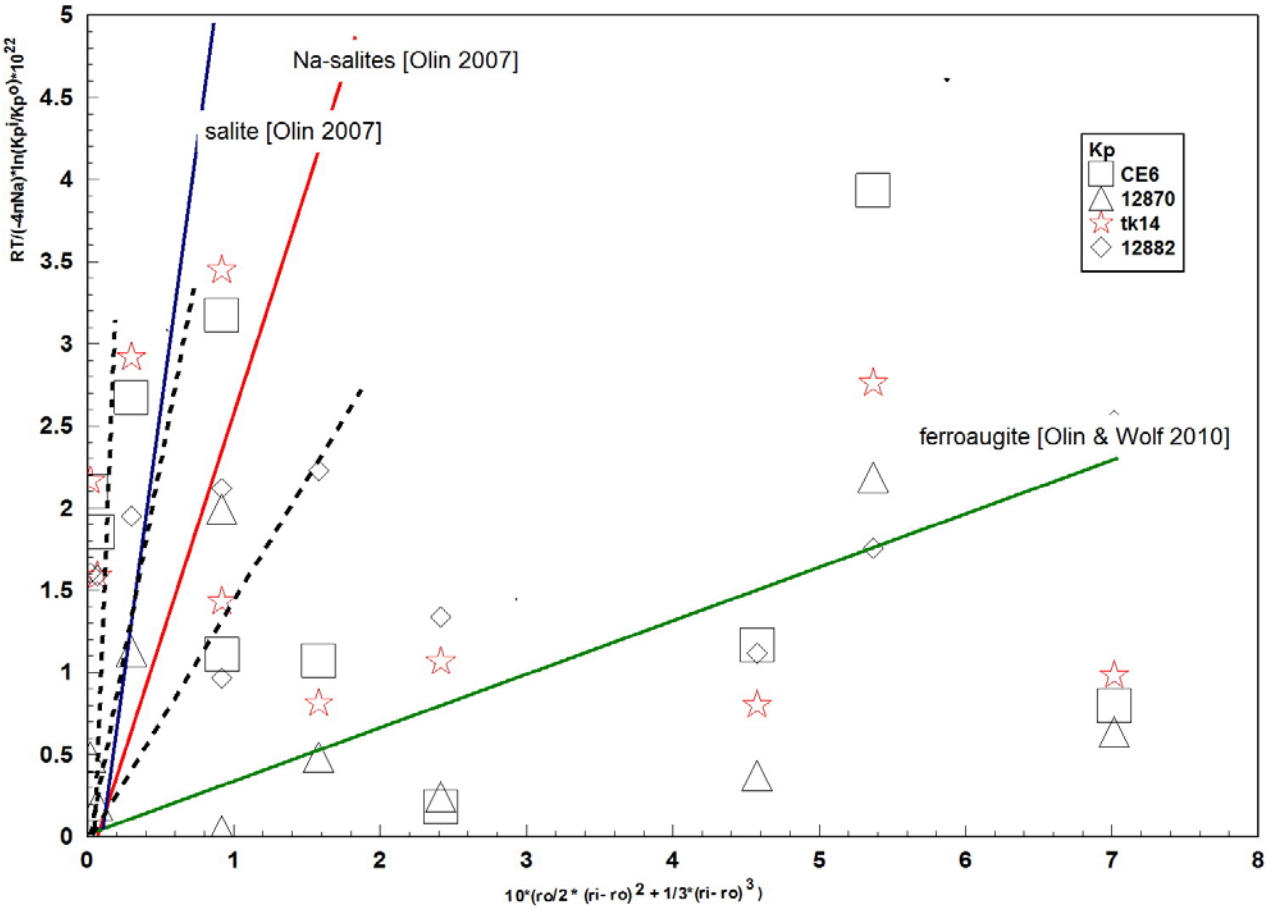


Рисунок 5.4. Расчет энергии изоморфизма TR в исследованных пироксенах. Сплошные линии расчет, выполненный в работе [Olin, 2007, Olin & Wolf, 2010] для салита (зеленая сплошная линия) и Na-салита (красная сплошная линия). Штриховые линии наш расчет энергии для Al-салита. Детали расчета смотри текст.

Количественная модель расчета Kp предложенная Вудом и Бланди [Blundy & Wood, 1994; Wood & Blondy, 1997; Blundy & Wood, 2003] для большого числа равновесий дает весьма удовлетворительные результаты. В ряде недавних работ Олин предложил модификацию

метода для расчета Кр клинопироксенов и сфена [Olin, 2007; Olin & Wolff, 2010; Olin & Wolff, 2012].

$$[RT/(-4\pi Na)] * [Ln(K_i/K_0)] = E_M[r_0/2*(r_i - r_0)^2 + 1/3*(r_i - r_0)^3] \quad (\mathbf{5.2})$$

В уравнении 5.2: R – универсальная газовая постоянная, Na – число Авогадро, r_i, K_i - радиус ион и коэффициент распределения редкого элемента, r_0, K_0 - радиус ион и коэффициент распределения элемента хозяина, E_M - величина модуля Юнга для изоморфного вхождения в решетку. Уравнение переписано Олином как линейное уравнение с множителем, определяющим величину энергии искажения решетки при изоморфизме. Расчет, выполненный Олином, дает высокий коэффициент корреляции - около 0.98. Для близких по составу пироксенов величина E_M остается постоянной, и наши расчетные точки также неплохо ложатся на прямые, рассчитанные для салита (350 GPa) и Na-салита (220 GPa). Расчет для Al-салита по нашим данным дает близкую величину - около 320 GPa.

Модель реализуется только до Ho, более тяжелые элементы не укладываются на те-же прямые, что и замещения в 8-координационной позиции. Большие отклонения отмечены для Eu. Это связано, по-видимому, с его частично двухвалентным состоянием.

Появление изоморфизма такого типа в пироксенах приводит к инверсии величин Кр. Если в обычных пироксенах величина Кр LTR больше HTR, то в щелочных картина обратная. Как следствие инверсии, величины Кр La, Ce, сильно падают, а для Er, Yb, Lu возрастают. Естественно это должно приводить к изменению трендов фракционирования редкоземельных элементов.

Сильные колебания Кр породообразующих минералов и прежде всего пироксена в дифференцированных вулканитах позволяют предполагать, что в зависимости от конкретных условий эволюции состава расплава, при кристаллизации фонолитовых магм могло реализоваться как концентрирование, так и рассеяние редких элементов. Даже до начала кристаллизации собственных редкометальных акцессорных минералов, фракционирование пироксена могло обусловить значительные колебания отношений парных геохимических элементов, La/Yb, Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta и др.

Ведущим параметром, при этом становится макро состав пироксена, который в свою очередь определяется составом расплава: содержанием летучих, щелочей, величиной коэффициента агпаитности и т.п.

5.3. Кр в агпаитовых расплавах, связанных со щелочными интрузиями

Перенос найденных закономерностей изменения Кр для щелочных вулканитов на процессы кристаллизации крупных щелочных интрузий позволяет ожидать активных вариаций величин Кр и в интрузивных магматических камерах. Процессы концентрирования редких элементов, образование руд Nb, Zr, TR, P2O5 зависят от величин Кр основных породообразующих минералов – пироксена, полевого шпата и нефелина, и поэтому оценка величин Кр в этих минералах становиться важной проблемой. К сожалению, в интрузивных процессах, из-за сложности кумулятивных процессов, напрямую мы можем оценить только состав минералов, а состав равновесного расплава остается часто весьма неопределенным. Поэтому в различных численных моделях формирования интрузий применяются данные по Кр, взятые из расплавов среднего состава, или для расчета Кр применяются усредненные составы интрузий. При этом вариации Кр в ходе эволюции не учитываются. В этой связи исключительный интерес представляют собой субвулканические порфировидные породы – луявриты.

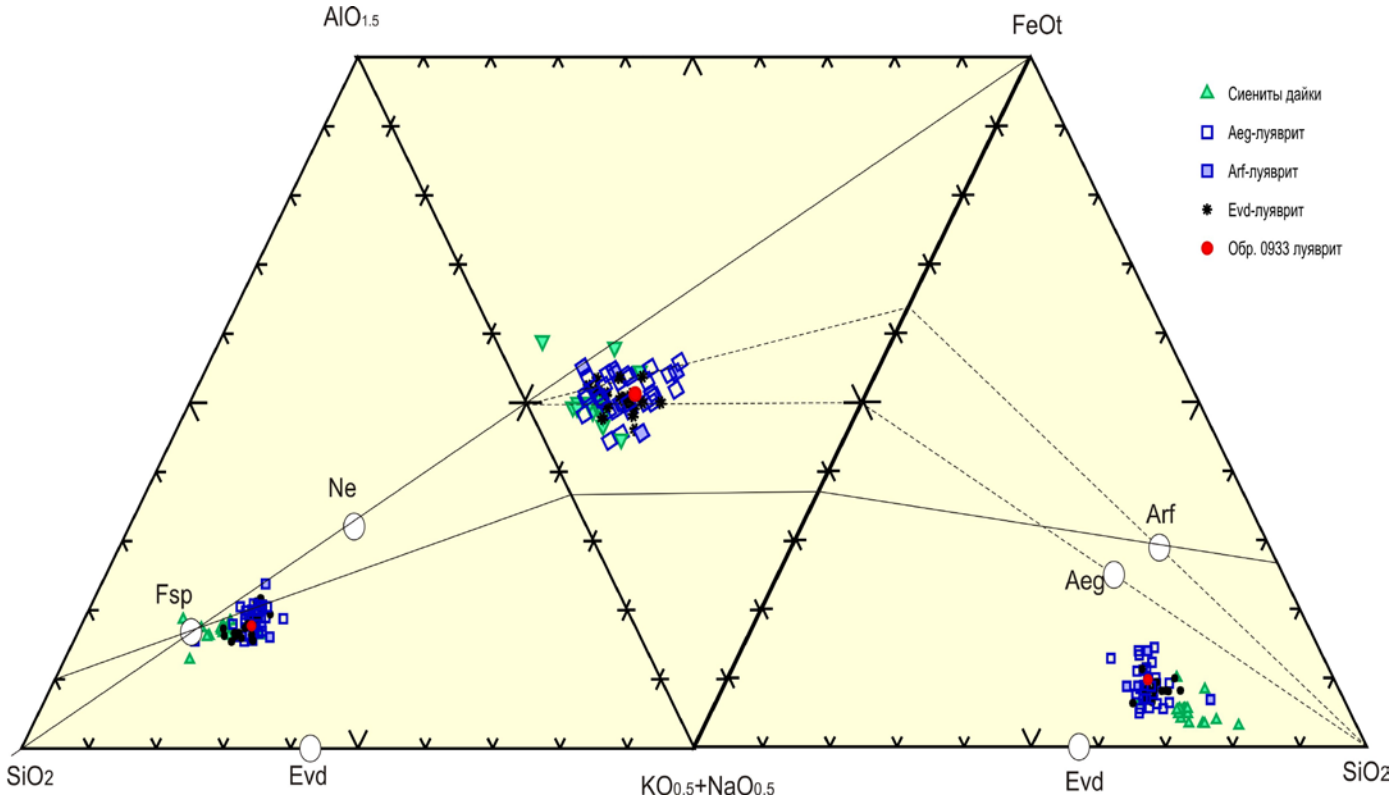


Рисунок 5.5. Макросостав исследованного образца (красная точка) и сопоставление с литературными данными по составу луявритов и близких пород [Герасимовский и др., 1966; Rose-Hansen & Sorensen, 2001] на тетраэдре SiO2-Al2O3-FeO-(K2O+Na2O) [Bailey et al., 2006] (обсуждение в тексте).

В крупных щелочных интрузиях – Ловозеро, Гардинер, Иллимаусак, Пилансберг и др. эти породы проявлены либо в краевых эндоконтактовых зонах, либо в отдельных структурных комплексах. Многие авторы рассматривают эти породы как отдельные порции-выжимки расплавов, отделившиеся от основной магматической камеры на разных этапах ее эволюции [Engell, 1972; Sorensen, 1978; Bailey, 1994; Sorensen & Larsen, 2001; Rose-Hansen & Sorensen, 2001; Hansen & Sorensen, 2002; Marks & Markl, 2003; Pfaff et al., 2008]. Благодаря любезности Л.Н. Когарко нами был получен для исследования образец порфировидного эвдиалитового луяврита с горы Паргуайв Ловоозерского массива.

Как видно из рисунка, хотя луявриты обладают очень разным минералогическим составом (эгириновые, арфедсонитовые, лейкократовые, мезократовые, эвдиалитовые, мурманитовые, и др.), они обладают очень сходным составом, формируя на рисунке компактную группу. По данным работы [Bailey et al., 2006] составы всех луявритов, несмотря на широкие вариации в содержаниях летучих компонентов и редких элементов, при пересчете на сухой остаток основные компоненты SiO2-Al2O3-FeO-(K2O+Na2O) полностью укладываются в тетраэдр (Рис.5.5). В этой работе рассмотрено с точки правила фаз минеральный состав луявритов.

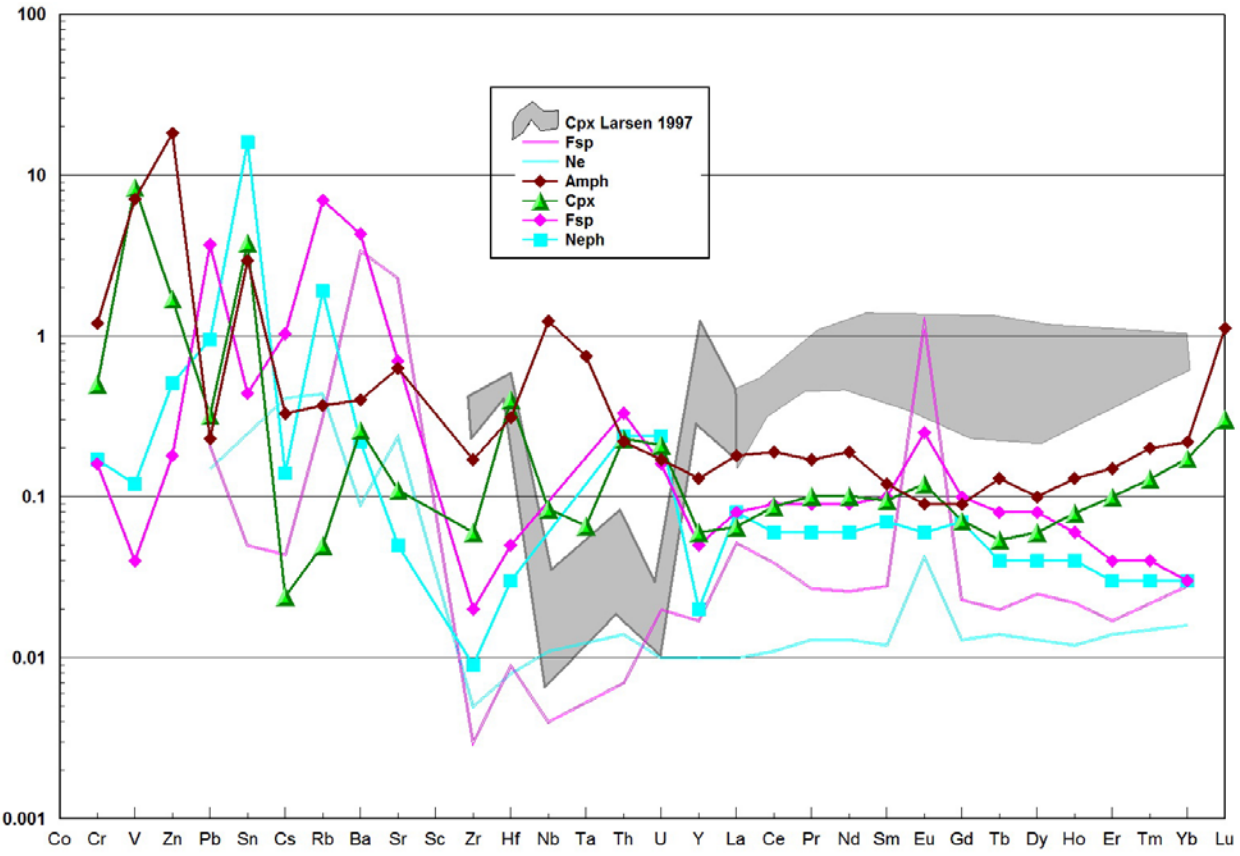


Рисунок 5.6. Кр минералов вкрапленников в эвдиалитовом луяврите. Серая область - Кр пироксены и линии без маркеров - [Larsen, 1979].

Фигуративные точки основных породообразующих минералов и линии конод показывают, что минеральные ассоциации в большей части луявритов относятся к нонвариантным точкам с постоянным температурным режимом. В нашем образце минеральная ассоциация представлена четырьмя основными фазами Aeg-Arf-Ne-Fsp плюс луявритовый расплав, что отвечает нонвариантной точке.

Таблица 5.6. Расчет значений Kp для луяврита, обр. 0933 (ом – основная масса, Aeg – эгирин, Ne – нефелин, Fsp – полевой шпат, Amph – арфедсонит).

	Концентрации (ppm)					Kp			
Фаза	ом	Amph	Aeg	Fsp	Ne	Amph	Aeg	Fsp	Ne
As	0.8	0.48	0.392	0.18	0.26	0.600	0.490	0.230	0.330
V	34	243.04	287.54	1.37	4.11	7.100	8.400	0.040	0.120
Cr	2.7	3.26	1.36	0.44	0.46	1.200	0.500	0.160	0.170
Sn	4	11.80	15.20	1.76	64.00	2.950	3.800	0.440	16.000
Ga	66	46.32	29.78	117.78	92.63	0.700	0.450	1.780	1.400
Zn	124	2264.49	211.52	22.40	63.46	18.200	1.700	0.180	0.510
Cs	4	0.70	0.30	4.12	0.56	0.175	0.075	1.030	0.140
Rb	274	141.50	8.30	1915.50	519.92	0.517	0.030	7.000	1.900
Ba	596	638.50	24.80	2560.92	131.02	1.072	0.042	4.300	0.220
Sr	1105	350.00	121.51	773.24	55.23	0.317	0.110	0.700	0.050
La	261	36.40	16.90	20.87	20.87	0.140	0.065	0.080	0.080
Ce	568	97.30	49.50	51.13	34.09	0.171	0.087	0.090	0.060
Pr	69	11.65	6.90	6.17	4.11	0.170	0.101	0.090	0.060
Nd	255	48.38	25.80	22.92	15.28	0.190	0.101	0.090	0.060
Sm	59	7.07	5.60	5.89	4.12	0.120	0.095	0.100	0.070
Eu	18	1.66	2.22	4.62	1.11	0.090	0.120	0.250	0.060
Gd	65	6.10	4.60	6.47	4.53	0.094	0.071	0.100	0.070
Tb	11	1.52	0.60	0.89	0.44	0.137	0.054	0.080	0.040
Dy	73	10.28	4.40	5.82	2.91	0.141	0.060	0.080	0.040
Ho	15	3.96	1.20	0.91	0.60	0.262	0.079	0.060	0.040
Er	42	11.80	4.20	1.68	1.26	0.282	0.100	0.040	0.030
Tm	6.2	3.24	0.80	0.25	0.19	0.524	0.129	0.040	0.030
Yb	37	19.74	6.40	1.11	1.11	0.533	0.173	0.030	0.030
Lu	4.9	5.50	1.50			1.120	0.305		
Y	357	84.60	21.40	17.87	7.15	0.237	0.060	0.050	0.020
Pb	10	4.29	2.20	36.86	9.46	0.431	0.221	3.700	0.950
Th	30	5.64	2.90	9.96	7.24	0.187	0.096	0.330	0.240
U	5.7	0.40	0.50	0.91	1.36	0.071	0.088	0.160	0.240
Zr	9860	1676.18	588.50	197.20	88.74	0.170	0.060	0.020	0.009
Hf	213	66.17	85.90	10.67	6.40	0.310	0.402	0.050	0.030
Nb	514	635.00	43.00			1.236	0.084		
Ta	33	25.00	2.20			0.749	0.066		

Вопрос о равновесности эгирина со щелочной роговой обманкой до сих пор не решен. В работе [Bailey et al., 2006] их взаимоотношения рассматриваются как реакционные, а в работах [Marks et al., 2004; Denstad, 2007; Зайцев & Сенин, 2008] как равновесные. Экспериментальные доказательства равновесности этих фаз в базанитовом расплаве приведены в работе [Adam & Green, 1994]. Не обладая достаточно представительным материалом для полного анализа данного вопроса, мы будем полагать, что в нашем образце соблюдается Aeg-Arf равновесие. И с этой точки зрения будем рассматривать распределение редких элементов между ними.

Данные по распределению редких элементов представлены в Табл. 5.6 и на Рис. 5.6. Обращает на себя внимание резкое уменьшение Kp в агпаитовом расплаве. По сравнению с фонолитами сильно снижаются Kp пироксена, и в меньшей степени Kp нефелина и полевого шпата. Это очень интересное явление, предсказанное экспериментально еще в 1975г. в работе [Балашов & Кригман, 1975]. Эти авторы на примере трех силикатно-солевых ликвирующих систем, с разным уровнем щелочности силикатной части, выявили резкое снижение Kp для агпаитовых расплавов. Наш единичный анализ подтверждается данными приведенными в работе [Larsen, 1979]. Хотя они и больше наших значений, но значительно ниже, чем величины Kp в пироксенах из ранее рассмотренных фонолитов. Однако если в породах из работы [Larsen, 1979] коэффициент агпаитности составляет 1.1-1.3, то в нашем образце он достигает 1.42, что видимо и объясняет еще большее снижение Kp пироксенов. Существенное значение в снижении величин Kp может наблюдаться под влиянием повышенного содержания в расплаве летучих компонентов, особенно фтора. Луявритовые расплавы обогащены летучими компонентами, о чем свидетельствует присутствие в минеральной ассоциации щелочных роговых обманок, анальцима, натролита и других минералов. Те же авторы [Балашов & Кригман, 1975] показали, что фторсодержащий флюид обладает большим сродством к редкоземельным элементам и, следовательно, может сильно снижать величины Kp в равновесиях кристалл-расплав.

Расчет энергии смешения для пироксенов, выполненный по методике Олина описанной выше (формула 5.2.), показал, что Kp LTR пироксенов из работы [Larsen, 1979] характеризуются близким к салиту из фонолитов величиной энергий замещения TR. Для HTR очевидно реализуется схема замещения, катионов железа в шести координационной позиции на HTR, поскольку расчетные точки Kp этих элементов не попадают на тренд LTR. Наклон аппроксимирующей прямой на Рис.5.7 (красная линия) для пироксена из обр. 0933

располагается значительно выше прямой Олина для салитов, что свидетельствует о существенном изменении в механизме изоморфного замещения. Однако ограниченное количество данных, полученных нами и имеющихся в литературе, пока не позволяет объяснить выявленную закономерность.

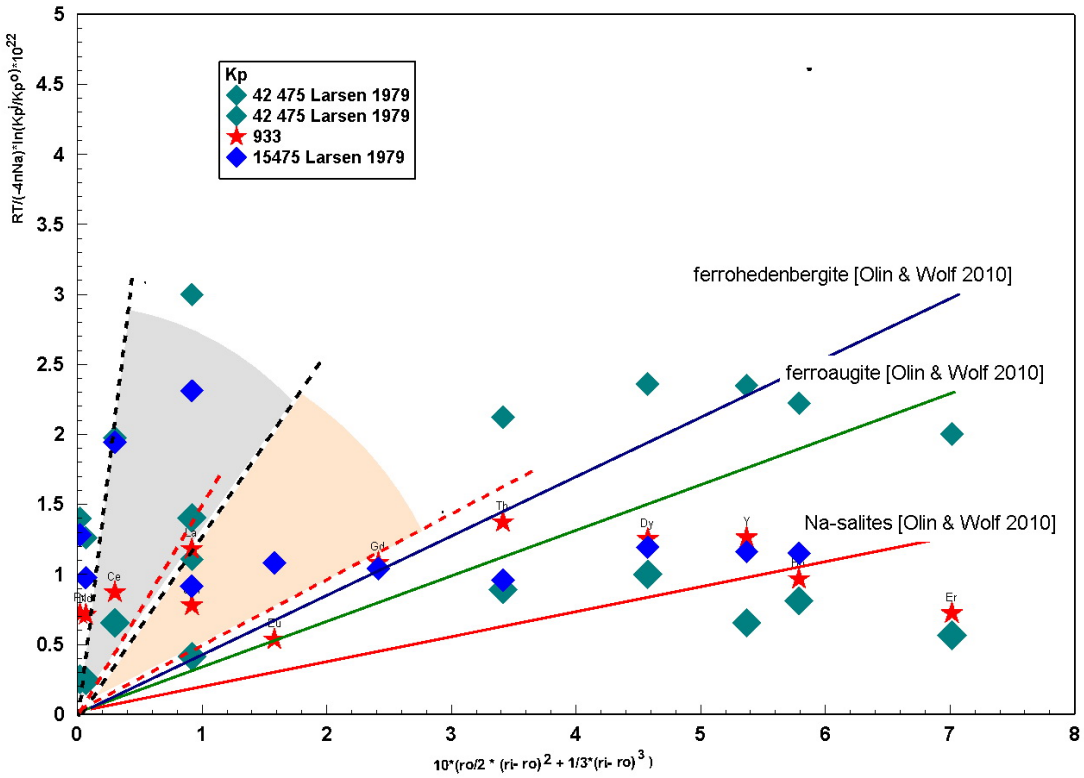


Рисунок 5.7. Расчет энергии изоморфизма TR в исследованных пироксенах луяврита. Серая область - Кр пироксена и зеленые ромбы - [Larsen, 1979]. Синие сплошные линии - расчет, выполненный в работе [Olin, 2007, Olin & Wolf, 2010] для салита и Na-салита и феррогеденбергита, (см. Рис.5.4.).

Наши данные в сочетании с литературными по агпаитовым расплавам позволяют говорить о большой разнице в Кр парных литофильных элементов: Hf>Zr, Nb>Ta Th>U. Различия достаточно велики, и хотя Кр этих элементов значительно меньше единицы, фракционирование пироксена может изменить отношения парных элементов в расплаве.

Различие между Кр пироксена и амфибола невелики для большинства элементов, за исключением Nb, Ta, и редких щелочных элементов (Ba, Sr, Cs, Rb). Для амфибола характерны высокие величины Кр Nb и Ta, что отмечалось рядом исследователей ранее [Ionov & Hofmann, 1995; Tiepolo et al ., 2001; Powell et al., 2004; Tiepolo et al., 2007].

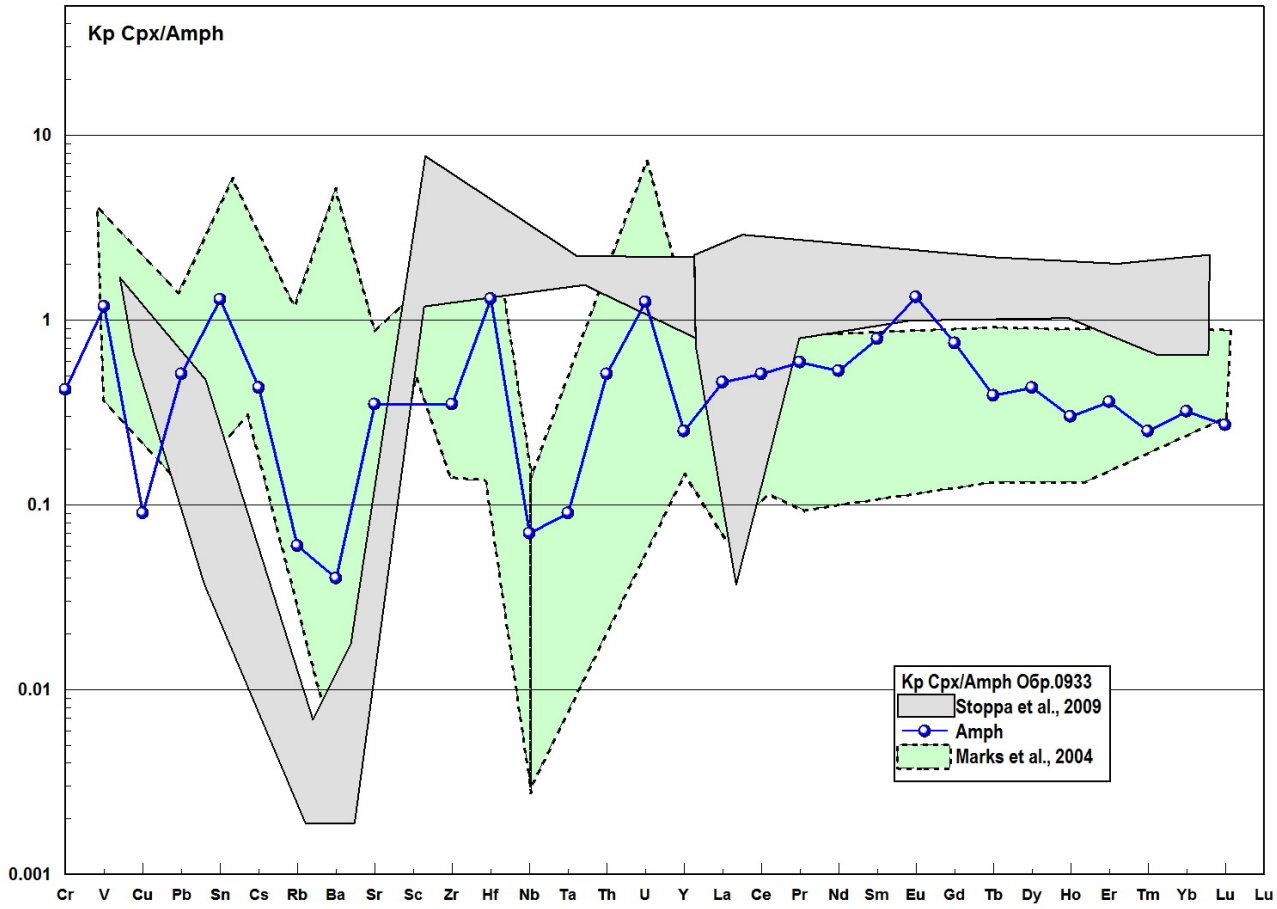


Рисунок 5.8. Kp пироксен-амфибол для исследованного образца (синия линия с точками) и литературные данные [Marks et al., 2004; Stoppa et al., 2009].

На Рис.5.8. представлены рассчитанные нами величины коэффициентов сокристаллизации редких элементов в нашем образце и литературные данные. Поскольку нам удалось изучить только один образец, выводы носят предварительный характер. Наши данные ближе к более щелочным составам из работы [Marks et al., 2004], они отличаются повышенным содержанием редкоземельных элементов в амфиболах, из-за чего Kp Cpx/Amph ниже. Можно отметить более широкий интервал значений этой величины в щелочных породах, характерны минимумы для Cs, Rb, Ba, Sr, Nb, Ta. Интересен максимум для Eu, Sm, Gd, в нашем образце, хотя для остальных TR величины Kp почти постоянны. Фракционирование амфибола является фактором, обуславливающим изменений отношений парных литофильных элементов [Green, 1995; Konig & Schulth, 2011; John et al., 2011; Huang, 2011].

5.4. Численные модели фракционирования первичных расплавов щелочно-базальтовых серий

Численные модели образования последовательных рядов вулканитов, формирующих вулканические постройки океанических островов, рассчитаны для Гавайских островов и острова Гоф [Zielinski & Frey, 1970], острова Реюньон [Zielinski, 1975], и ряда других проявлений внутриплитного магматизма [Thy et al., 1991; Hoernle & Schmincke, 1993; Fretzdorff et al., 1998; Ablay et al., 1998; Kar et al., 1998; Torres et al., 2010; Kawabata et al., 2011; Hildner et al., 2011; Legendre et al., 2005]. Моделирование поведения основных компонентов и редких элементов в процессе эволюции вулканических расплавов широко применялось и для исследования других вулканических серий: коматиитовая серия [Sun & Nesbitt, 1978], для щелочных базальтов [Kay & Gast, 1973; Mann, 1983; Furman, 1991].

На сегодня основной гипотезой формирования всего разнообразия вулканитов, представленных в виде повторяющегося петрографического ряда, является гипотеза кристаллизационной дифференциации. Предполагается, что в промежуточной магматической камере происходит постепенное остывания порций первичных расплавов в результате чего, при разделении кристаллов и расплава, за счет различной плотности, состав расплава меняется по фракционному или равновесному пути. При периодическом вскрытии магматической камеры под действием тектонических подвижек происходит излияние порций расплавов разной степени дифференциации. В целом эти последовательные излияния и формируют щелочно-базальтовые серии от примитивных высокомагнезиальных вулканитов до высоко-щелочных вулканитов с высоким содержанием кремнезема. В указанных работах помимо общего представления о генетической связи вулканитов приводятся численные расчеты, подтверждающие это предположение. Общий подход к подобным расчетам состоит в поиске таких долей породообразующих минералов вкрапленников и конечного расплава, отвечающего по составу конечному дифференциату, чтобы суммирование минералов вкрапленников и конечного расплава дало в результате состав исходной породы. Успех расчета доказывает то, что состав исходной породы можно рассматривать как состав примитивного расплава, из которого с помощью фракционирования можно получить расплав соответствующего дифференцированного вулканита. Надо подчеркнуть, что в большинстве работ расчеты проводятся только для двух ближайших членов дифференцированного ряда, а для остальных вулканитов генетические связи остаются под вопросом. Кроме того

существует еще ряд фактов, которые не полностью объясняются процессами кристаллизационной дифференциации.

К таким наблюдениям относится антидромная последовательность извержений, когда вулканиты, с более высоким содержанием магния, изливаются после формирования высокодифференцированных толщ. Кроме того часто наблюдается одновременное или близкое излияние расплавов различного состава, например щелочно-базальтового и трахибазальтового. Для островодужных вулканитов это явление достаточно обычно. Одновременно в пределах вулканической постройки могут изливаться андезитовые и базальтовые лавы, или фонолитовые и риолитовые. Соотношение объемов вулканитов различного типа часто не соответствует модели фракционирования, согласно которой доля конечных дифференциатов должна быть во много раз меньше чем начальных, можно например, упомянуть известный «разрыв Дейли». В ряде случаев на островах наиболее дифференцированные вулканиты представлены породам различного типа: высокощелочными фонолитами, трахитами и субщелочными риолитами, кварцевыми трахитами, которые явно нельзя вывести из единого расплава. Таким образом, в настоящий момент, нельзя сказать, что механизмы формирования вулканических серий океанических островов до конца ясны.

Полученные данные по составу пород и минералов вкрапленников в сериях островов Святая Елена, Тристан да Кунья и Гран Канария позволяют установить, насколько составы членов дифференцированных серий соответствуют гипотезе кристаллизационной дифференциации. Ранее в работе [Барсуков и др., 1979] эти расчеты были проведены с использованием усредненных составов пород, во многих расчетах использовались минералы неравновесные с составом основной массы. Несмотря на общий вывод работы, что: «Щелочные серии вулканических пород островов Южной Атлантики формировались в результате процессов фракционной кристаллизационной дифференциации» в серии каждого острова присутствует неудачный расчет для одного из шагов фракционирования. Авторы предполагали, что это связано с использованием состава неравновесных минералов вкрапленников, поэтому мы надеялись, что при повторном расчете с использованием составов равновесных с расплавами минералов качество расчетов улучшится. Кроме того при расчетах мы использовали не усредненные, а реальные составы пород исходных и конечных дифференциатов. Расчет проводился методом наименьших квадратов. Решалась переопределенная система из 8 уравнений, (по числу основных окислов), с количеством неизвестных от 3 до 6 (в зависимости от числа минералов, участвующих в расчете, плюс

состав конечного дифференциата). Согласованной системой имеющей решение признавалось та, где сумма среднеквадратичной невязки ($\sum R^2$) была меньше 1. При этом относительные ошибки определения долей фаз обычно были в пределах 30-50 отн.%. Если невязка возрастала, то происходил быстрый рост ошибок определения, сумма рассчитанных фаз сильно отличалась от 100%. При ошибках определения доли фазы более 100 отн.% найденное решение не имело смысла. Кроме того нами признавались неправильными расчеты, в которых доли фаз имели отрицательные значения. Всего нами было проведено более 500 расчетов. К сожалению, большинство расчетов дало отрицательный результат. Не удалось найти решение, удовлетворяющее условию баланса масс между соседними дифференциатами. В таблицах 5.7-5.9 приводится часть из проведенных расчетов с минимальными невязками $\sum R^2$, наиболее близкие к условию баланса масс.

Серия о-ва Гран Канария представлена переходами: анкарамит - щелочной базальт - трахибазальт - фонолит, (кварцевый трахит). На рисунке 5.9 эта схема фракционирования представлена в виде прямоугольников. Графики выполнены в координатах: доля оливина в кумулусе (по вертикальной оси) по отношению к доли остаточного расплава (F, по горизонтальной оси). Ось X и Y реверсивные, то есть чем дальше точки от начала координат, тем большая степень дифференциации необходима на данном шаге. Как видно из таблицы 5.1, не удалось найти решение удовлетворяющее балансу масс. Мы не изучали образцы кварцевого трахита, рассмотренные в работе [Барсуков и др., 1979], но расчеты, которые мы провели, используя наши составы, также показали невозможность получения подобного расплава из трахибазальта и щелочного базальта. Вопрос об использовании в расчетах керсутита остается открытым, поскольку в предыдущих главах мы доказали равновесность клинопироксена с расплавами трахибазальтового состава, а равновесность с расплавом и время кристаллизации керсутита остается пока неопределенными.

Серия о-ва Святая Елена представлена переходами: анкарамит - щелочной базальт - трахибазальт - трахиандезит - фонолит.

Серия о-ва Тристан да Кунья представлена переходами: анкарамиты - щелочной базальт - трахибазальт - трахит. Удалось рассчитать переходы анкарамит – трахибазальт; трахибазальт - трахиандезит; трахибазальт - трахит; трахиандезит - трахит; Переход анкарамит - щелочной базальт для большинства пар оказались неудачными. Однако отдельные переходы ТК34-ТК7; ТК41-ТК38 удалось рассчитать.

Основным выводом, сделанным нами из проведенных расчетов, является вывод о самостоятельности и независимости расплавов анкарамитов и щелочного оливинового базальта. Большими невязками в расчетах доказывается, что невозможно получить за счет фракционирования минералов один расплав из другого.

Надо отметить, что из известных нам работ по моделированию кристаллизационной дифференциации при формировании вулканических серий учет высокомагнезиальных (>7-8% MgO) пород выполнен только в ограниченном числе публикаций [Zielinski & Frey, 1970, Clague et al., 1980, Flower, 1973, Le Roex et al., 1990, Kawabata & Hanyu, 2005].

Все расчеты дали большие невязки, доля магнетита невелика и обычно отрицательна. Исключением является переход CE3-CE14 анкарамит - трахибазальт.

Удачных расчетов, доказывающих связь пикритовых и анкарамитовых расплавов со щелочными базальтами, в этих работах не приведено. В этой связи авторы рассматривают анкарамитовые расплавы как самостоятельные продукты частичного плавления мантии, отличающиеся от базанитовых и щелочно-базальтовых магм по степени и условиям выплавления из мантийного субстрата. На Рис.5.12 видно, что интервал содержаний нормативного нефелина в однотипных расплавах может меняться весьма существенно, что нельзя объяснить процессами кристаллизационной дифференциации. Имеющиеся у нас анализы показывают, что в сериях о-вов Гран Канария и Святая Елена в щелочных базальтах доля нормативного нефелина падает при одновременном снижении содержания магния. Это обстоятельство и близость составов по макрокомпонентам и приводит к неудаче при попытке вывести составы щелочных базальтов из анкарамитов (см. расчеты в табл. 5.7-5.8). Более дифференцированные разности трахибазальтов и трахиандезитов (гаваитов) также в основном не удается связать с анкарамитовыми расплавами. Только в серии о-ва Святая Елена удалось провести удачный расчет на этом шаге фракционирования.

В тоже время литературные данные говорят, что дифференциация базанитовых высокомагнезиальных расплавов способна сформировать высоко щелочные дифференцированные расплавы: гаваиты, муджиериты и фонолиты [Ellis, 1976; Price & Chappell, 1975; Fitton & Hughes, 1977; Garcia et al., 1986; Le Roex et al., 1990; Wilkinson & Hensel, 1991; Kyle et al., 1992; Maaloe et al., 1992; Panter et al., 1997; Legendre et al., 2005].

Большинство моделей рассматривает фракционирование базанитового расплава как высокобарный процесс с участием флюидной фазы и появлением на ликвидусе амфибола.

Таблица 5.7 Расчет фракционирования в вулканической серии о-ва Гран Канария (F – доля остаточного расплава, ΣR^2 сумма квадратической невязки в расчете).

Переход	Образцы (модельные расплавы)		Участвующие в расчете минералы в кумулусе (отн. %)						
	исходный.	конечный	F	Ol	Cpx	Mgt	Pl	к.п.ш.	ΣR^2
Анкарамит – щелочной базальт	12873	12873 om	78.8	12.49	2.77		4.0		**0.55**
	12873	12873 om	83.11	11.01	4.12				**1.34**
	12873om	12877	59.76	12.44	19.53	0.24	7.86		**2.95**
	12873	12877	50.66	25.66	14.53	-3.28	9.17		**6.33**
	12873	12893	46.1	26.37	16.61	-2.76	9.62		**7.4**
	12873om	12894	56.18	12.98	22.4	0.53	6.8		**4.26**
	12880	12894	60.4	25.6	12.11		1.18		**1.82**
	12880	12894	65.16	26.18	8.54	-1.64	0.58		**1.68**
	12875	12894	66.58	24.91	8.1				**2.69**
	12875	12893	61.12	29.44	7.16	-2.63	3.17		**2.74**
	12880	12893	99.83	8.69	-10.1	1.22			**8.91**
	12880	12877	105.3	7.44	-12.5	0.22			**0.98**
	12880	12877	107	7.11	-12.8	0.15	-0.85		**0.95**
	12885	12893	64.38	17.51	9.67	0	8.31		**6.58**
	12885	12877	68.03	15.47	5.25	0.39	6.63		**8.94**
	12885om	12877	76.66	5.41	13.34	0.46	1.02		**5.03**
	12889	12877	75.65	13.36	7.6	-1.08	4.02		**4.99**
Анкарамит трахибазальт	12873	12879	26.6	29.59	24.15	-1.96	15.25		**10.88**
	12873	12891	28.21	24.96	27.35	1.68	12.94		**8.2**
	12873om	12879	36.05	16.07	29.41	1.46	12.8		**7.94**
	12873om	12891	33.67	16.68	32.18	2.06	12.37		**8.08**
	12880	12879	74.27	11.98	1.58	2.31	3.2		**6.04**
	12880	12891	69.35	13.24	7.28	3.55	2.32		**6.64**
	12885om	12891	42.75	11.03	29.21	3.26	7.37		**12.69**
	12889	12879	48.39	17.57	19.26	0.45	8.81		**10.83**
	12889	12891	43.28	18.71	23.51	1.23	9.26		**12.61**
Щелочн. базальт - Трахибазальт	12893	12879	79.95	0.85	11.37	2.34			**1.95**
	12893	12891	51.34	-4.03	52.36	2.32	-4.01		**2.96**
	12893	12879 om	66.07	6.04	16.04	1.22	4.91		**4.31**
	12893	12879	73.92	3.9	10.91	1.21	4.46		**2.45**
	12877	12891	65.44	5.64	18.62	3.11	2.63		**4.26**
	12877	12879	69.8	4.49	13.34	1.95	3.6		**4.05**
	12877	12879	58.99	-3.87	46.09	1.5	-5.98		**1.82**
	12894	12879	65.34	-1.19	31.32	1.32	0.72		**0.97**
	12894	12879	72.54	4.1	9.66	1.58	6.57		**2.45**
	12894	12879	64.71	-1.19	31.32	1.32	0.72		**0.97**
	12894	12891	67.49	5.38	15.3	2.79	5.84		**3.33**
	12894	12891 om	52.88	8.82	17.48	-1.58	15.19		**9.57**
	12894	12879 om	64.82	6.2	14.7	1.59	7.03		**4.27**
Трахибазальт Трахиандезит	12891	12891 om	80.1	3.33	4.2	-6.82	12.7		**3.9**
	12891	12891 om	73.4	-2.14	26.66	-7.1	5.33		**0.89**
	12879	12879 om	58.6	-0.95	26.76	3.21	7.26		**0.79**
	12879	12879 om	58.83		24.34	3.29	8.28		**0.83**
	12879	12879 om	83.49	-2.12	20.61	2.56	-3.63		**0.38**
	12879	12879 om	93.5	0.51	7.99	1.01	-2.82		**0.12**
	12879	12879 om	90.98	2.6	6.36	0.11	-0.16		**0.52**
	12879	12879 om	84.08		15.26	2.72	-1.38		**0.59**
	12879	12879 om	97.42	1.74	2.73	1.31	2.92		**0.03**
Трахибазальт -Фонолит	12879 om	12887	41.73	5.78	23.08	0.73	27.93		**3.99**
	12879 om	12882	17.52		42.96	3.72	17.2	16.69	**7.28**
	12879 om	12887	48.03	5.02	19.71	2.05	28.11	-5.95	**5.79**
	12893	12887	19.6		65.59	2.91	9.75	1.17	**7.27**
	12893	12887	24	-6.6	81.16	2.11	1.98	-2.98	**5.37**
	12879	12887	36.86	7.54	23.83	4	26.63		**6.96**

Таблица 5.8 Расчет фракционирования в вулканической серии о-ва Святая Елена.

Переход	Образцы (модельные расплавы)		Участвующие в расчете минералы в кумулусе (отн. %)						
	исходный.	конечный	F	Ol	Cpx	Mgt	Pl	к.п.ш.	ΣR^2
Анкарамит – щелочной базальт	CE7	CE7om	68.17	18.28	15.82	-3.61	-4.09		**0.88**
	CE1	CE1om	66.18	20.58	9.16	-1.5	3.02		**0.46**
	CE1	CE1om	65.8	20.11	7.58		4.7		**1.29**
	CE1	CE17	68.44	18.4	7.2		6.38		**1.59**
	CE3	CE10	79.26	17.49	4.78		-1.78		**1.96**
	CE3	CE13	72.91	15.62	0.96		8.08		**2.57**
	CE3	CE13	82.07	14.44	0.49	-2.72	1.81		**0.13**
	CE7	CE2	61.07	24.54	7.35		4.98		**10.82**
	CE7om	CE17	101.53	2.71	-5.82		6.35		**1.34**
	CE7om	CE19	-3.88	14.82	51.65		46.41		**19.94**
	CE9	CE13	18.42	33.88	28.21		20.31		**13.16**
	CE9	CE17	48.86	28.17	22.55	-4.3	4.28		**0.72**
	CE9	CE17	44.43	27.86	19.58		10.03		**8.16**
Анкарамит трахибазальт	CE1	CE15b	28.13	29.2	24.78	-2.78	17.4		**3.64**
	CE1	CE15e	30.74	26.94	25.46	-2.48	15.4		**3.92**
	CE3	CE15b	42.57	23.37	14.52	-0.6	16.42		**3.33**
	CE3	CE14	44.35	13.83	37.12		4.12		**0.67**
	CE3	CE14	44.85	13.34	39.63	-0.88	2.17		**0.42**
	CE7	CE14	63.36	26.43	29.21	-9.22	-4.85		**2.1**
	CE7	CE15a	30.87	30.27	27.85	0.95	46.61		**1.49**
	CE7	CE15b	30.87	30.27	27.85	-5.45	11.1		**1.49**
	CE7	CE15e	33.42	27.87	28.66	-5.11	9.08		**2.14**
	CE7om	CE18a	56.85	9.31	28.48		9.79		**5.16**
	CE9	CE14	22.06	21.28	71.67	-5.52	-6.8		**14**
	CE9	CE15b	18.55	35.76	34.16	-4.91	14.17		**3.06**
Щелочн. базальт - Трахибазальт	CE2	CE15b	41.88	8.37	26.98	22.56			**2.12**
	CE2	CE18a	59.86	-3.33	47.04	0.32			**6.40**
	CE2	CE2om	88.11	2.58	7.24		5.54		**0.24**
	CE10	CE10om	90.72	-0.36	2.16	-0.12	7.2		**2.72**
	CE10	CE14	62.78	5.01	12.03	18.89			**7.13**
	CE10om	CE18a	71.8	-4.17	37.63	-0.01	-4.75		**0.33**
	CE17	CE15a	39.83	14.78	21.85	20.5			**5.3**
	CE19	CE18a	39.35	-3.03	58.42	7.94			**3.0**
	CE13	CE15b	55.13	11.03	18.77	13.81			**6.8**
	CE13	CE15e	53.28		42.56	2.53	3.87		**3.42**
	CE19	CE15d	21.66	-2.5	70.17	13.92			**6.44**
Трахибазальт Трахиандезит	CE15a	CE15d	87.79		12.47		0.93		**1.81**
	CE15a	CE15d	89.04	-1.68	17.32	-0.98	-2.9		**1.42**
	CE15a	CE15e	103.13		-9.88	1.69	2.92		**17.4**
	CE15a	CE15g	89.4		12.57	-0.32	-0.47		**1.99**
	CE15a	CE15g	89.4		12.57	-0.32	-0.47		**1.99**
	CE16	CE15e	97.8		-3.86	0.19	3.43		**7.26**
	CE16	CE15e	99.23	-6.19	9.09	-0.26	-3.93		**5.58**
	CE15b	CE15d	87.79		12.47		0.93		**1.81**
	CE15b	CE15g	66.02		15.08	3.17	2.89	15.09	**1.58**
Трахибазальт - Фонолит	CE15b	CE5om	15.48	27.2	11.46	8.16	42.17		**4.53**
	CE15b	CE6	30.16		22.07	11.73	13.54	23.98	**3.2**
	CE16	CE6	51.23		29.26	8.25	14.16		**9.72**
	CE18a	CE11	42.18		35.18	5.2	17.7		**2.74**
	CE14	CE6	-21.51		31.34	11.25	13.56	64.03	**5.16**
	CE15a	CE11	107.02		20.58	5.78	10.55	-42.06	**0.71**
	CE15b	CE11	108.48	1.16	18.11	5.72	11.49	-42.74	**0.63**

	CE15b	CE12	113.6	-0.57	19.2	2.52	1.49	-34.01	**0.34**
Трахиандезит - Фонолит	CE15d	CE11	65.97		9.14	11.1	13.85		**2.6**
	CE15e	CE11	-95.63		36.83	16.75	14.09	128.32	**6.78**
	CE15e	CE6	-65.92		35.84	13.09	11.53	103.74	**6.35**
	CE15g	CE11	-7.72		16.03	49.14	61.21	55.96	**0.53**
	CE15g	CE6	-23.71		11.35	15.87	15.89	77.4	**3.28**

Таблица 5.9 Расчет фракционирования в вулканической серии о-ва Тристан да Кунья

Переход	Образцы (модельные расплавы)		Участвующие в расчете минералы в кумулусе (отн. %)						
	исходный.	конечный	F	Ol	Cpx	Mgt	Pl	к.п.ш.	ΣR^2
Анкарамит – Анкарамитобазальт	TK46	TK46om	61.34	17.67	21.1		-2.17		**1.75**
	TK3	TK3om	65.94	10.66	6.94	2.3	12.69		**2.24**
	TK34	TK34om	58.52	13.68	16.42	2.87	8.97		**1.53**
	TK34	TK40	58.89	4.15	26.38	6.66	4.34		**0.28**
	TK46	TK40	41.51	17.51	31.49	4.32	2.77		**1.42**
	TK46	TK40	53.07	9.05	33.98	-3.24	6.21		**0.45**
	TK46	TK11	75.73	12.72	18.94	-1.97	-7.14		**0.63**
	TK46	TK41	60.09	16.55	18.4	1.01	3.46		**0.78**
	TK3	TK11	111.61	-0.74	-2.96	-2.18	-6.09		**0.76**
	TK3	TK41	71.86	3.83	14.36	2.71	9.52		**1.80**
	TK40	TK40om	88.48	9.35	-1.37		3.86		**0.73**
	TK40	TK40om	86.08	9.33	-2.07	2	6.15		**0.15**
	TK11	TK11om	66.1	9.09	7.32	4.96	13.71		**1.58**
	TK41	TK41om	85.04	2.84	12.85	2.06	-2.02		**3.1**
Анкарамит – щелочной базальт	TK3	TK45	53.84	1.71	42.11	3.75	0.33		**2.65**
	TK3	TK38	55.33	8	16.93	7.87	13.65		**1.42**
	TK11	TK38	48.54	7.63	18.13	9.17	18.01		**1.27**
	TK11	TK7	60.91	8.88	2.81	5.31	21.08		**5.77**
	TK11	TK8	54.07	7.28	14.69	7.74	18.32		**1.84**
	TK34	TK45	40.81	2.97	59.6	2.51	-3.16		**6.46**
	TK34	TK7	50.27	3.27	44.9	1.42	1.58		**0.3**
	TK34	TK8	47.49	14.61	19.82	4.03	15.42		**3.64**
	TK34	TK13	-5.37	12.24	51.05	8.84	41.13		**2.5**
	TK40	TK38	81.28	9.37	-0.82	1.76	10.87		**3.53**
	TK40	TK8	88.53	9.18	-7.95	0.23	13.26		**8.18**
	TK40om	TK8	103.28	-0.22	-7.17	-1.96	8.31		**12.72**
	TK41	TK38	64.79	3.03	21.84	6.42	3.81		0.22
	TK41om	TK38	58.26	-4.27	45.97	1.09	-0.19		**7.04**
	TK41	TK13	62.65	-3.87	44.87	0.08	-4.96		**1.76**
	TK41	TK35	75.43	-0.54	27.55	1.57	-2.65		**3.19**
	TK41	TK45	78.75	-0.42	21.33	4.61	-6.4		0.58
	TK41	TK45	69.91	1.71	21.33	5.46			1.23
	TK46	TK38	44.74	14	32.76	6.97	1.95		**0.35**
	TK46	TK8	40.15	9.9	58	1.36	-6.63		**13.56**
	TK46om	TK8	68.36	-2.05	31.01	1.23	4.38		**7.81**
	TK46	TK45	47.33	13.19	32.3	6.42			**0.9**
Анкарамит трахибазальт	TK11	TK2	49.42	7.63	18.63	9.04	16.6		**1.41**
	TK11	TK9	37.1	8.73	23.21	11.41	19.5		**2.45**
	TK40	TK33	75.29	10	2.41	3.31	9.91		**0.94**
	TK40	TK42	80	9.46		2.88	8.09		**0.13**
	TK40	TK42	80.5	9.73	-0.9	2.84	8.25		**0.11**
	TK41	TK33	57.43	3.61	25.61	7.89	4.12		**1.95**
	TK41	TK33	43.36	-1.45	59.43	3.48	-3.98		**7.48**
	TK41	TK9	48.69	4.6	28.86	9.45	6.24		**3.88**
	TK40	TK2	84.24	9.68	-1.24	1.33	8.29		**2.4**
	TK40	TK9	65.5	11	6.43	5.27	11.61		**0.9**
	TK13	TK33	68.5	2.03	22.18	7.65	2.21		4.15
	TK13	TK9	60.04	2.87	25.74	9.41	3.49		3.16
	TK13	TK13om	120.83	11.27	-33.53	0.89	1.68		**3.22**

Таблица 5.9 Окончание.

Щелочн. базальт - Трахибазальт	TK13	TK2	80.88	4.49	13.55	4.18	1.17		**15.14**
	TK13	TK4	73.99	5.5	18.49	3.82	1.75		**13.15**
	TK35	TK35om	81.43	-0.87	22.76	1.35	-5.03		**5.79**
	TK35	TK4	64.02	0.31	35.99	1.18	-2.08		**4.21**
	TK38	TK2	102.2	0.07	0.84	-0.31	-3.01		**0.24**
	TK38	TK2	98.36	1.04	0.45	0.04			**0.43**
	TK38	TK33	89.36	0.82	5.57	2.22	0.16		**2.11**
	TK38	TK42	89.7	-0.71	10.27	1.15	-2.43		**4.68**
	TK38	TK9	76.26	2.31	10.5	4.61	3.17		**5.45**
	TK38	TK12	72.79	-2.49	25.75	0.9	0.02		**5.42**
	TK7	TK2	74.1	1.59	23.15	6.03	-1.29		5.82
	TK7	TK33	67.02	1.75	26.18	7.72	-0.31		3.29
	TK7	TK9	59.13	2.5	29.6	9.42	0.7		1.64
	TK8	TK1	31.86	-2.95	58.32	5.8	3.83		**9.25**
	TK8	TK2	84.58	-0.73	18.96	1.26	-4.83		**2.02**
	TK8	TK9	55.52	-1.35	42.43	5.59	-2.42		**8.39**
	TK8	TK8om	60.45	-3.26	45.1	1.02	-5.7		**8.00**
	TK8	TK1	31.86	-2.95	58.32	5.8	3.83		**9.25**
Трахибазальт Трахиандезит	TK10	TK1	59.81	3.34	6.37	7.54	19.31		**7.61**
	TK10	TK49	88.62		7.37	2.65	1.21		**6.65**
	TK12	TK1	54.61	5.81	12.75	6.84	18.09		**5.47**
	TK12	TK49	83.72		15	4.07	-1.43		**6.55**
	TK12	TK50	66.78	1.72	17.1	6.62	8.68		**4.9**
	TK2	TK49	68.88	0.99	15.62	6	5.87		**4.4**
	TK2	TK50	54.79	2.79	16.93	8.09	14.05		**2.9**
	TK2	TK1	45.83	3.83	14.84	9.78	20.45		**7.26**
	TK22	TK1	48.36	7.11	13.41	8.08	19.72		**1.02**
	TK22	TK49	75.51	1.12	15.61	5.88	1.93		**1.35**
	TK22	TK50	59.8	3.15	17.06	8.17	11.09		**0.47**
	TK23	TK49	91.03	2.22	1.78	2.6	1.76		**4.75**
	TK23	TK50	74.46	4.09	4.44	5.24	11.23		**1.89**
	TK33	TK49	79.8	1.06	11.84	3.83	3.03		**1.57**
	TK33	TK49	79.45		12.68	4.03	2.67		**1.68**
	TK33	TK50	65.08	2.67	14.29	6.15	11.42		**0.78**
	TK4	TK49	99.73	-3.09	13.98	4.68	-3.94	-13.98	**0.021**
	TK4	TK49	74.29		13.64	6.3	4.32		**0.64**
	TK4	TK49	73.74	-1.66	14.95	6.62	3.76		**0.36**
	TK42	TK1	48.36	3.36	14.84	8.43	19.84		**2.74**
	TK42	TK49	75.4	0.63	15.58	4.22	4.08		**0.67**
	TK42	TK50	61.1	2.1	18.09	6.43	12.21		**1.82**
	TK9	TK49	90.57		6.78	1.51	1.65		**0.27**
	TK9	TK49	72.96		11.13	4.49	10.73		**0.77**
	TK9	TK50	72.49	1	10.25	0.8	11.4		**1.54**
Трахибазальт - Трахит	TK12	TK14om	46.02	3.1	20.47	9.93	22.55		**10.08**
	TK12	TK15	48.78	2.16	22.01	9.8	17.09		**9.77**
	TK12	TK19	60.22	1.92	19.31	7.66	11.49		**5.07**
	TK22	TK14om	41.81	4.19	20.07	11.18	21.23		**1.58**
	TK22	TK15	46.74	3.11	22.61	10.95	16.53		**0.89**
	TK22	TK19	54.01	3.31	19.04	9.1	13.55		**0.29**
	TK4	TK14om	41.68	1.13	20.17	11.74	22.07		**2.82**
	TK4	TK15	86.8	-1.25	24.69	11.06	12.11	-37.16	**1.34**
	TK4	TK19	49.36	0.34	19.03	9.9	15.28	3.3	**0.97**
	TK4	TK19	54.08		19.38	9.7	14.13		**1.01**
Трахиандезит - Трахит	TK49	TK14om	55.06	4.17	5.91	6.99	25.82		**2.57**
	TK49	TK15	58.5	2.93	8.01	6.83	21.29		**1.64**
	TK49	TK19	70.9	3.06	4.57	4.26	15.87		**1.41**
	TK50	TK14om	69.43	1.89	5.04	4.99	17.35		**7.21**
	TK50	TK15	74.28	1.09	6.95	4.67	12.03		**4.9**
	TK50	TK19	90.38		3.62	1.58	3.95		**0.08**
	TK50	TK19	94.37	0.18	3.42	1.35	3.31	-2.98	**0.05**

Однако для формирования фонолитового расплава даже и эти модели не всегда решают задачу. В ряде моделей для формирования фонолитов привлекаются процессы гибридизма и смешения расплавов [Wedepohl et al., 1994; Ulrich et al., 2000; Irving & Green, 2008; Lucassen et al., 2013]. Исследование конечных дифференциатов – фонолитов, трахифонолитов выявило что, несмотря на эвтектический характер расплавов, существует несколько способов их образования, которые отражаются на редкометальном и изотопном составе конкретных пород.

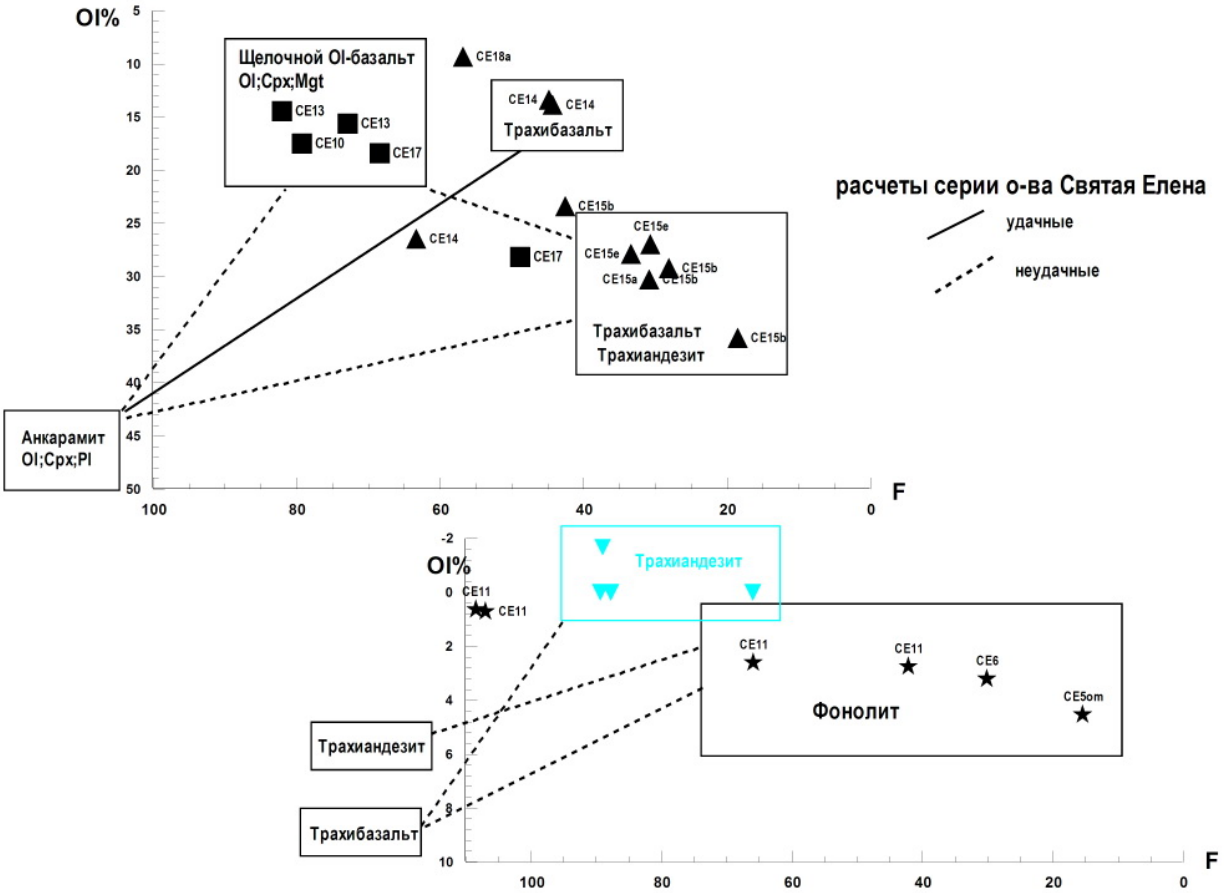


Рисунок 5.9. Схема расчетов этапов фракционирования для серии о-ва Святая Елена (F - доля остаточного расплава в расчете, Ol% - доля оливина в расчете. Оси для обоих параметров инвертированы для наглядности).

Из щелочного оливинового базальта не удалось получить промежуточные дифференциаты: трахибазальт и трахиандезит. На этом этапе фракционирования формируются весьма близкие по составу породы, что доказывается при расчетах большими значениями F. Образование трахибазальтов и трахиандезитов связано, по-видимому, с эволюцией анкрамитовых расплавов, а не щелочных базальтов.

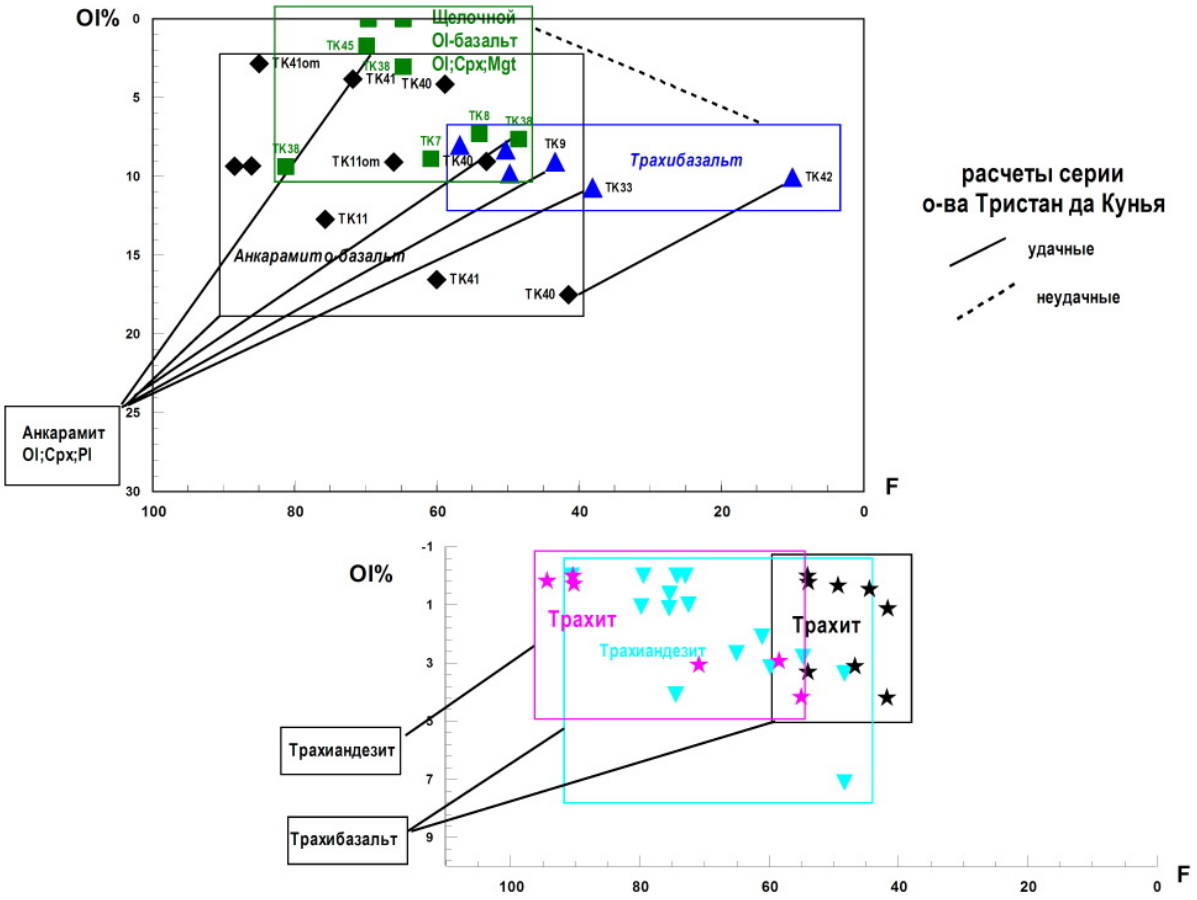


Рисунок 5.10. Схема расчетов этапов фракционирования для серии о-ва Тристан да Кунья. (значения осей аналогичны Рис.5.9)

Об этом свидетельствуют удачные расчеты в серии о-ва Тристан да Кунья и Святая Елена. Щелочной оливин-базальтовый расплав является тупиковой веткой, близкой к псевдо эвтектике Ol-Cpx-Pl-Mgt.

Связать фонолитовые расплавы с щелочно-базальтовым расплавом в модельных расчетах не удалось большинству исследователей. Эффект увеличения содержания нормативного нефелина в расплаве за счет плагиоклазового эффекта или пироксенового слишком незначителен, например, в работе [Ellis, 1976] показано, что увеличение на 1% содержания нормативного нефелина требует 20% отсадки клинопироксена.

Хотя нам и не удалось связать трахитовые расплавы с фракционированием щелочно-базальтового расплава, возможность формирования более кислых, трахитовых расплавов остается реальной.

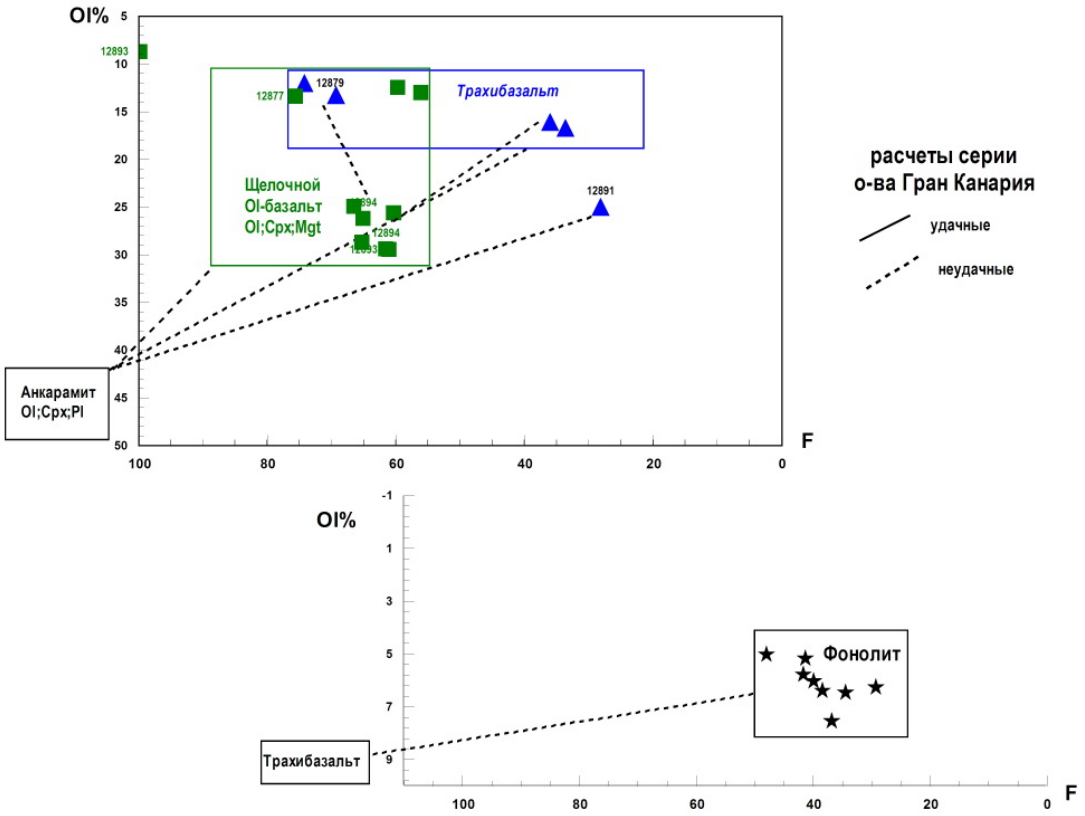


Рисунок 5.11. Схема расчетов этапов фракционирования для серии о-ва Гран Канария. (значения осей аналогичны Рис.5.9.)

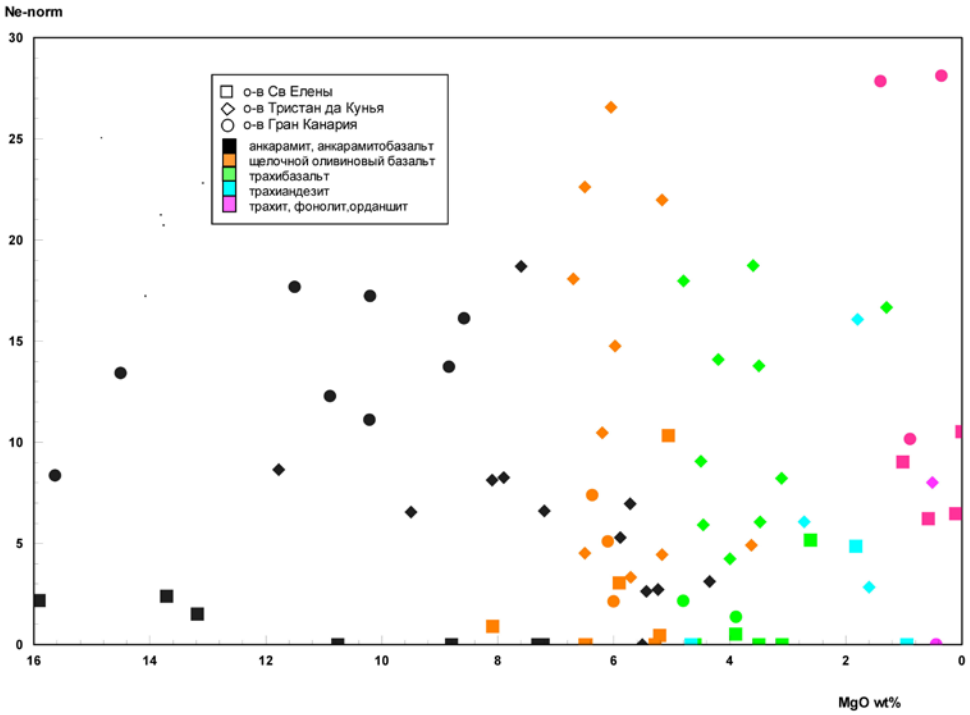


Рисунок 5.12. Вариации содержаний нормативного нефелина в вулканитах островных серий.

Хотя на этом этапе, скорее всего, будут сформированы промежуточные разности с более низким содержанием магния. По существу в рассмотренных работах, численно моделирующих фракционирование в щелочно-базальтовом расплаве, доказательств формирования из него трахитовых расплавов не приводится.

Высоко кремнезёмистые трахитовые расплавы удалось получить из трахибазальтов и трахиандезитов для серии о-ва Тристан да Кунья. В то время как высоко щелочные фонолитовые и орданшитовые расплавы не удается вывести из промежуточных членов вулканической серии.

Подводя итоги данного раздела, можно еще раз повторить полученные выводы:

1. Проведенное численное моделирование процессов кристаллизационной дифференциации щелочно-базальтовых вулканических серий океанических островов показало, что вулканиты нельзя объединить единым процессом из одного первичного расплава. Существовало, по крайне мере, три независимых типа первичных магм – анкарамит-пикритовый, щелочно-оливин-базальтовый и базанитовый.
2. Промежуточные члены серий – трахибазальты и трахиандезиты могут быть сформированы за счет дифференциации анкарамит-пикритовых первичных расплавов.
3. Конечные высокощелочные расплавы – фонолиты, трахифонолиты, орданшиты не связаны с высокомагнезиальными субщелочными магмами, а могли сформироваться только из базанитовых расплавов с высоким содержанием нормативного нефелина.

Сделанные выводы приводят нас к модели множественных, мульти-расплавных источников магматизма. Мы предполагаем, что при формировании вулканической структуры океанических островов одновременно существовали разные, активные, независимые источники расплавов, вероятно расположенные на разных глубинах и генерирующие первичные магмы различной щелочности.

5.5. Модели фракционирования редких элементов в островных сериях

Расчет поведения редких элементов при формировании последовательных вулканических дифференциатов широко используется при построении численных моделей формирования вулканических серий. Основным уравнением для расчета поведения редкого элемента является уравнение Рэлея:

$$C_i = C_0 * F^{(Ккомб-1)} \qquad (5.3)$$

Где: C_i и C_0 - концентрации редкого элемента в дифференциате и исходном расплаве соответственно; F – степень фракционирования; Ккомб - комбинированный коэффициент редкого элемента, рассчитываемый, как сумма произведений долей минералов в кумулате на величину их Кр. Поскольку мы измерили Кр основных минералов почти для каждого члена дифференцированного ряда, то наши расчеты смогут учитывать вариации Кр на каждом этапе эволюции. Для расчета мы использовали модели серии острова Тристан да Кунья. Для этой серии получены удовлетворительные результатов по макрокомпонентам на большинстве этапов фракционирования. При расчетах мы ограничились 11 элементами: Sr, Ba, V, Cu, Cr, Ni, Co, Sc, Zr, Hf, Nb, Ta. Эти элементы относятся к разным геохимическим группам и поэтому дают нам принципиальное представление о поведении всех остальных редких элементов при фракционировании расплавов. Мы рассчитывали отношение концентрации, измеренной в конечном дифференциате, к расчетной концентрации на каждом этапе фракционирования. Чем ближе полученное отношение к единице, тем лучше соответствие расчетной модели и реального распределения. При значениях отношения >1 расчетные Кр недостаточно велики. В этом случае, при небольших отклонениях, разница может быть объяснена фракционным типом дифференциации. При небольших отклонениях в отрицательную сторону (отношение <1), можно предполагать слишком высокие Кр в модели. Возможно, участие во фракционировании акцессорной фазы с высокими Кр данного элемента. Значительные расхождения свидетельствуют либо о неадекватности расчетной модели, либо о несоответствии поведения данного элемента процессу кристаллизационной дифференциации.

На рисунке 5.13. представлен расчет, выполненный для перехода анкарамит – анкарамит-базальт и анкарамит-базальт – щелочной оливиновый базальт. Наибольшие отклонения в расчетах наблюдается для V, Ni, Cr. По остальным компонентам для перехода анкарамит-анкарамит-базальт отклонения от реального содержания расчетных величин колеблются от 2 до 0.6. Это означает, что в пределах выявленной нами вариативности, под влиянием температурной зависимости, для величин Кр на ранних стадиях развития пикритовых магм возможны значительные колебания содержаний редких элементов в их дифференциатах. Именно этим мы объясняем стабильные отклонения от 1 при расчетах фракционирования Ni и Cr. Причина сильных отклонений для Cu нам не понятны. Вряд ли их можно связать с появлением сульфидной фазы (см. Главу 2). Данных по Кр Cu мало, и вопрос нуждается в дальнейшем исследовании. Важно подчеркнуть, что для большинства элементов

расчет перехода - анкарамитобазальт – щелочной оливиновый базальт, выявил большие несоответствия (см. синие линии на Рис.5.13.). Это с нашей точки зрения подтверждает малую реалистичность выведения расплава щелочного оливинового базальта из анкарамитового расплава, несмотря на успех расчетов модели по макрокомпонентам.

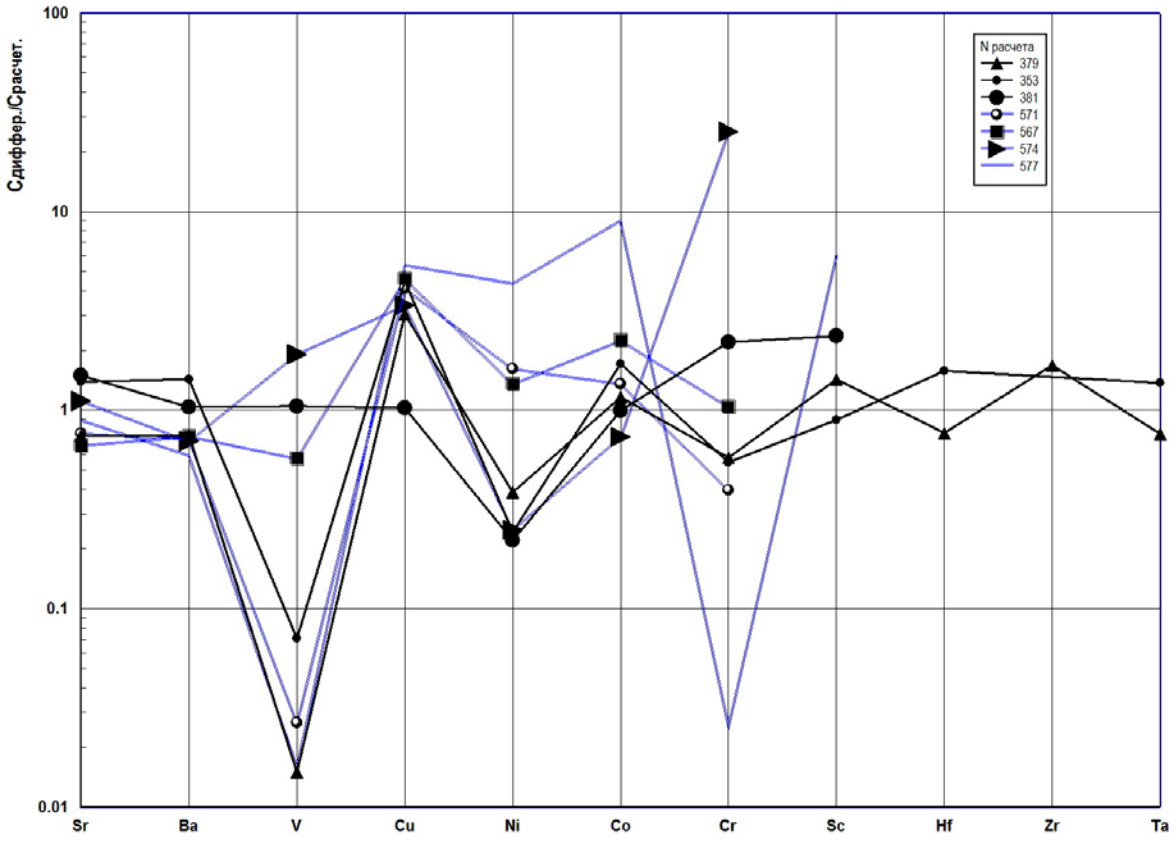


Рисунок 5.13. Расчет содержаний редких элементов в вулканитах островных серий. Черные линии - переход анкарамит –анкарамит-базальт. Синие линии – анкарамит-базальт – щелочной оливиновый базальт.

Вопрос о причинах значительных отклонений в расчетах содержаний V от реальности, также пока не может быть решен, из-за недостаточности данных по величинам Kp этого элемента. Ряд работ по распределению ванадия [Toplis & Corgne, 2002; Shearer et al., 2006; Karner et al., 2006; Karner et al., 2007; Karner et al., 2007a; Mallmann & O'Neill, 2009] в оливине и пироксене указывает на значительную зависимость величин Kp этого элемента от окислительно-восстановительных условий в расплаве, а, следовательно, и на возможность значительных локальных колебаний величин Kp при фракционировании.

Возможно, именно эту причину следует рассматривать как объяснение несоответствия расчетов с наблюдаемыми содержаниями.

Расчет фракционирования редких элементов на переходе анкарамитбазальт – трахиандезит является наиболее удачным из проведенных расчетов (Рис.5.6. синие линии).

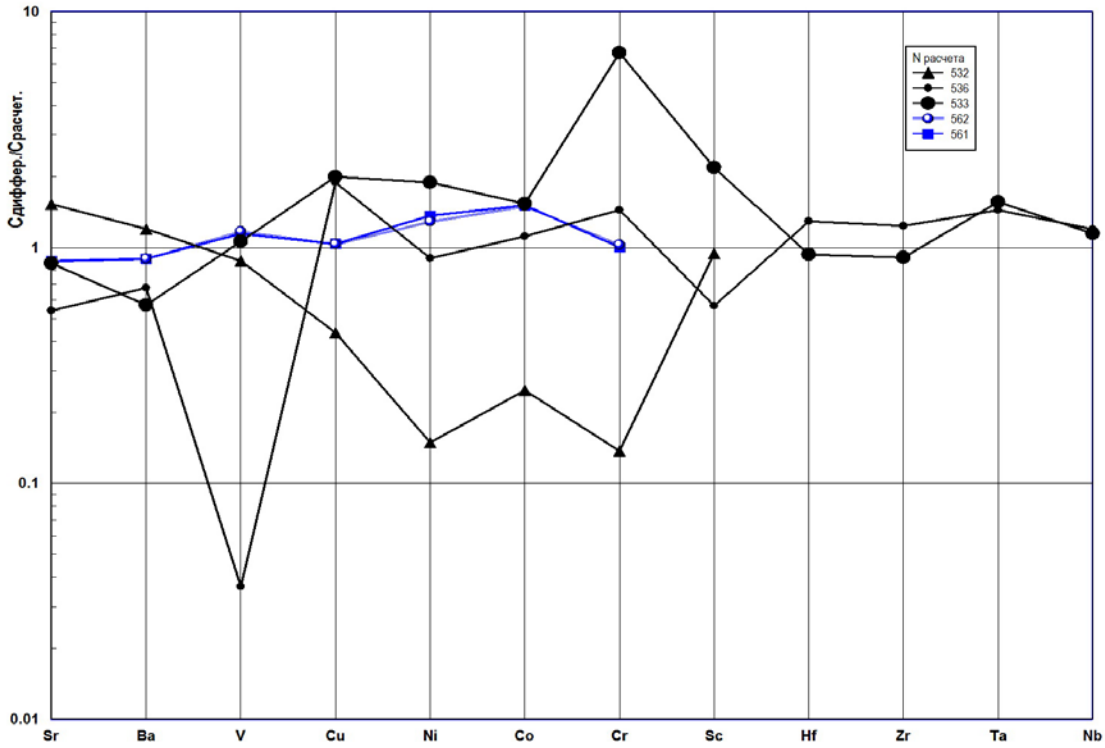


Рисунок 5.14. Расчет содержаний редких элементов в вулканитах островных серий. Черные линии –переход анкарамит-базальт - трахибазальт. Синие линии – анкарамит-базальт – трахиандезит.

Неплохие совпадения были подучены и при расчете перехода анкарамитбазальт – трахибазальт, за исключением отклонений для V в расчете ТК40-ТК9 (№536) и Cr, Ni, Co, Cr в расчете ТК40-ТК42 (№532). Модели с получением трахитового расплава из трахиандезитового (черные линии на Рис. 5.7.) или из трахибазальтового (синие линии Рис. 5.15.) также показали проблемы с расчетом V и Cr. В целом модели образования трахитов из трахиандезитов дали очень хорошую сходимость расчетов с природными данными. Для моделей с трахибазальтами результаты намного хуже. Расчет №498, вообще, доказывает нереальность модели, построенной по макрокомпонентам.

Подводя итог проведенным расчетам, можно привести сводную таблицу расчетных отношений парных редких элементов (Табл.5.10). В таблице мы выделили серым цветом расчеты, которые рассматриваются как мало реалистичные, с большим отклонением от природных значений. Интересно отметить, что расчеты показывает значительное изменение величин парных реперных отношений.

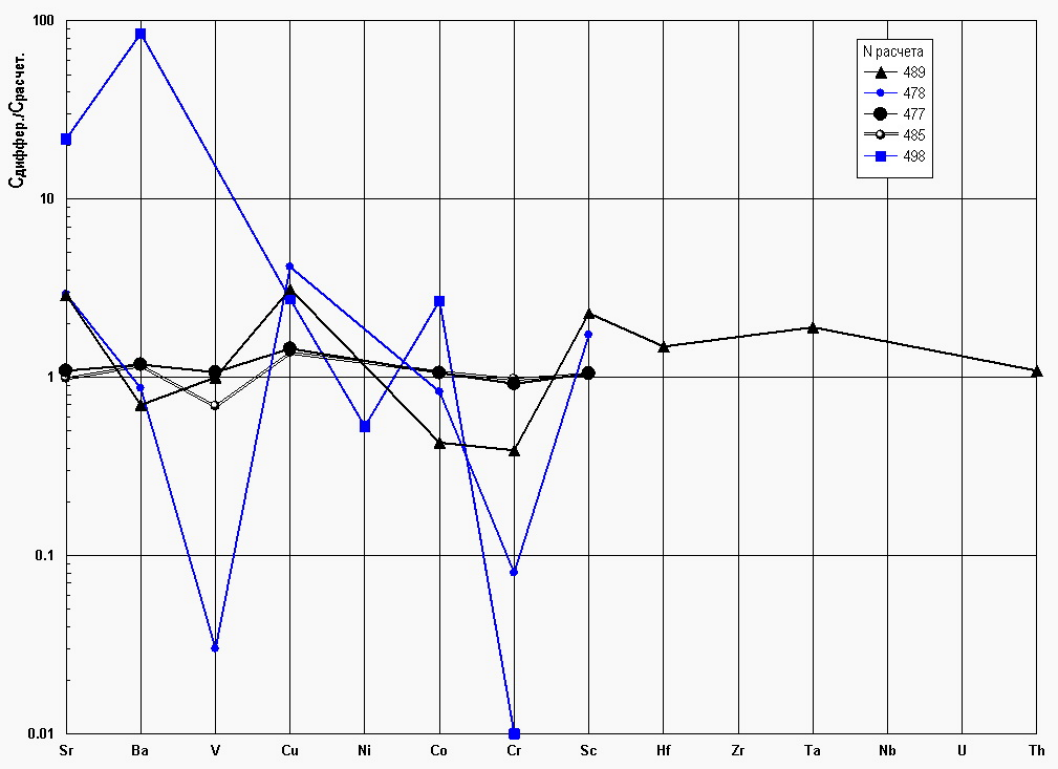


Рисунок 5.15. Расчет содержаний редких элементов в вулканитах островных серий. Черные линии – переход трахиандезит - трахит. Синие линии – трахибазальт – трахит.

Таблица 5.10. Расчетные отношения редких элементов в дифференцированных расплавах (серым фоном выделены расчеты, несовпадающие с природными содержаниями).

Порода	Обр.	№ расч.	Sr/Ba	Zr/Hf	Nb/Ta	Th/U	Ni/Co
Анкарамито-базальт	TK40	353	2.01				0.36
Анкарамито-базальт	TK40	379	2.06	124		6.39	0.83
Анкарамито-базальт	TK41	381	1.72				0.37
Щелочной Ol базальт	TK38	574	1.80				0.54
Щелочной Ol базальт	TK45	577	1.96				1.03
Щелочной Ol базальт	TK38	571	1.20				1.88
Щелочной Ol базальт	TK38	567	1.02				0.95
Трахибазальт	CE14	596	1.37	74.	15.79	5.41	1.84
Трахибазальт	TK42	532	1.52				1.00
Трахибазальт	TK9	536	1.23	59.	10.68		1.80
Трахибазальт	TK33	533	1.73	58	10.72		1.23
Трахибазальт	TK2	562	1.13				1.43
Трахибазальт	TK2	561	1.13				1.51
Трахиандезит	TK49	504	1.40				1.14
Трахиандезит	TK49	516	1.55	66			2.19
Трахиандезит	TK49	519	1.38	65	12.71		1.40
Трахит	TK15	498	0.73				0.27
Трахит	TK19	478	1.17				0.79
Трахит	TK19	485	0.29				0.00
Трахит	TK19	489	1.44	109	9.02	5.70	1.03
Трахит	TK19	477	0.32				0.00

Растут значения Zr/Hf, Th/U относительно мантийного и снижаются Nb/Ta, Ni/Co отношения. Таким образом, даже незначительные различия в величинах парных редких элементов, выявленные нами в предыдущих главах, могут привести к наблюдаемой в пределах вулканической серии дисперсии величин реперных отношений редких элементов. Причем значительные отклонения от мантийных значений могут наблюдаться на каждом из этапов фракционирования магматической системы. Сильные вариации Kp Ni и Co в оливине на начальных высокотемпературных этапах могут привести к значительным колебаниям Ni/Co отношения - 0.36-1.88.

5.6 Заключение

Исследование вариаций Kp в процессах эволюции щелочных магм было бы неполным, если бы мы ограничились только расплавами близкими к первичным мантийным выплавкам. Поэтому в последней главе данной работы мы рассмотрели расплавы, относящиеся к последним стадиям развития магматической системы – фонолитам, трахитам и луявритам. Несмотря на большое количество данных, опубликованных по теме: «распределение редких элементов в равновесиях расплав – минерал», остается еще много неясных вопросов. Небольшое количество измерений Kp, выполненных нами для пироксенов, и анализ литературных данных позволило сделать некоторые заключения о закономерностях изменения Kp в расплавах данного типа.

Основным фактором, которые воздействует на величину Kp пироксенов, на заключительных этапах развития щелочных магматических систем является существенное возрастание щелочности расплава. При этом при относительно небольшом изменении температур (около 50 градусов), щелочность расплава может измениться очень сильно. Возникают агпаитовые расплавы. За счет накопления флюидных компонентов меняется фазовый состав системы. Кристаллизуются флюидсодержащие минералы - амфибол, содалит. Появляется возможность эволюции расплава в разных направлениях, в зависимости от изменения положения фазовых полей в пространстве фазовой диаграммы состояния магматической системы. На примере островных серий мы наблюдаем два тренда. Первый отвечает сильному возрастанию содержания кремнезема в расплаве, и относительно небольшому накоплению щелочей, это соответствует формированию риолитов, дацитов и кварцевых трахитов. Второй тренд характеризуется значительным накоплением щелочей, формированием агпаитовых расплавов. В первом варианте значения Kp минералов в расплавах сильно возрастают, что

приводит к значительному рассеянию редких элементов на магматической стадии. Во втором случае, напротив, Кр большинства ведущих минералов падают, возникает эффект «взрывного» накопления редких литофильных и редкоземельных элементов в остаточных расплавах. Причем дальнейшая эволюция с формированием агпаитовых порций расплава продолжает усиливать эффект уменьшения Кр. Именно этот эффект приводит в конечном итоге к концентрированию редких элементов в щелочных расплавах и к формированию рудных месторождений связанных со щелочными интрузиями. Экспериментально этот эффект доказан, на примере редкоземельных элементов, Ю.А. Балашовым и Л.Д. Кригманом в ликвирующих системах [Балашов & Кригман, 1975]. Независимо он рассмотрен в многочисленных более поздних работах в отношении других редких элементов [Ray et al., 1983; Nielsen, 1985; Kohn et al., 1990; O'Neill & Eggins, 2002; Mysen, 2004].

Возрастание щелочности расплава приводит к существенному изменению состава пироксена. В нем возрастает доля щелочных миналов, значительно меняется кристаллохимическая структура, в пироксенах из агпаитовых расплавах появляется возможность изоморфизма тяжелых редкоземельных элементов с железом. Это удалось доказать ряду авторов на основе расчета величин Кр по модели Вуда-Бланди [Olin, 2007; Olin & Wolff, 2010; Olin & Wolff, 2012]. Наши расчеты по аналогичной модели Кр пироксенов из фонолитов и луяврита подтверждают эти выводы. Расчеты энергии изоморфного вхождения редкоземельных элементов показывают, что структуры щелочных пироксенов более благоприятны для изоморфизма HTR, чем LTR. Вследствие этого Кр HTR намного больше Кр LTR. В щелочных пироксенах также значительно отличаются Кр и для других парных редких элементов Zr и Hf, Nb и Ta, Th и U. Все это может привести к существенному изменению соответствующих реперных отношений редких литофильных элементов.

Для количественной оценки влияния выявленных факторов вариаций Кр на фракционирование редких элементов мы провели расчеты процессов фракционирования первичных расплавов островных вулканических серий. Построенные по макрокомпонентам модели различных этапов фракционирования выявили несостоятельность гипотезы формирования всех членов дифференцированного ряда из единого анкарамитового расплава. Наши расчеты доказывают самостоятельность по крайне мере нескольких типов расплавов: щелочного оливин-базальтового расплава, анкарамитового и фонолитового. Трахибазальтовые и трахиандезитовые расплавы напрямую связываются с фракционированием анкарамито-базальтовых расплавов. Наилучшие результаты в расчетах

получены для серии о-ва Тристан да Кунья. Наибольшее число расчетов для этой серии дало положительные результаты. Расчеты фракционирования для 11 редких элементов проведены в серии о-ва Тристан да Кунья. Это позволило на количественном уровне проследить за влиянием вариаций Кр на концентрирование и рассеяние редких элементов. Для большинства стадий фракционирования с рассчитанными по макрокомпонентам моделями удалось получить достаточно точное совпадение расчетных и измеренных концентраций. Не удалось добиться совпадения в расчетах V, Ni, Cu, Cr. Для ванадия разница составляет порядок величин и , по-видимому, объясняется сильной зависимостью Кр от окислительных условий в расплаве. Отклонения в расчетах Ni мы интерпретируем как следствие больших вариаций Кр оливина в ультраосновных расплавах начальных этапов эволюции. Широкий температурный интервал кристаллизации оливина в ультраосновных расплавах – пикритах, приводит к значительным вариациям Кр оливина для Ni и в меньшей степени для других элементов (см. глава 1). Причины расхождения расчетных концентраций хрома и меди от наблюдаемых содержаний объяснить сложнее. Скорее всего, на данном уровне изученности, для этих элементов нам не удалось получить достаточно надежных данных о величине их Кр.

В целом мы рассматриваем полученные отклонение расчетных содержаний от реальных в интервале 0.7-2, как результат широких вариаций Кр в расплавах средних этапов фракционирования. По существу расчеты объясняют причины возникновения широкого интервала концентраций в вулканитах близкой петрохимической спецификации. Колебания величин Кр позволяют получить наблюдаемые в природе значительные колебания содержаний редких элементов в пределах каждого из этапов фракционирования. Установленная разница в величинах Кр парных литофильных также позволяет объяснить изменение реперных отношений этих элементов. расчетные изменения достаточно велики и объясняю наблюдаемые (см. глава 1) гистограммы отношений парных элементов в островных океанических сериях.

По материалу данной главы можно выдвинуть пятое защищаемое положение данной работы:

На последних этапах эволюции магматической системы расплавы близки к эвтектическим составам. Слабое изменение температур равновесия, возросшая щелочность расплавов обуславливает значительное уменьшение Кр и увеличение разницы между Кр парных литофильных элементов. Это объясняет резкое накопление редких элементов с формированием рудных концентраций на заключительных этапах эволюции в щелочных расплавах.

6. Заключение

Мы рассмотрели вариации величин Кр в природных мейчитовых, пикритовых, фоидитовых (мелилитовых нефеленитов), щелочно оливин базальтовых, трахибазальтовых, фонолитовых и трахитовых расплавах. Получили новые данные по величинам Кр и сопоставили их со значениями, опубликованными в литературе.

Анализ вариаций величин Кр в пределах каждого из этапов эволюции магматических расплавов, когда состав расплава по макрокомпонентам еще значительно не изменился, показал, что эти колебания могут быть очень велики. Эти колебания позволяют объяснить широкий спектр содержаний редких элементов в однотипных породах, колебания отношений геохимически парных редких элементов Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta, Ni/Co, La/Yb и др.

Для каждого из рассмотренных типов расплавов существует свой главный фактор, который определяет вариации Кр.

Например, в щелочно оливин базальтовых расплавах влияние на Кр изменений температуры и состава расплава взаимно компенсируются, что приводит к слабым изменениям величин Кр, а в меймечитовых и пикритовых расплавах сильное изменение температур обуславливает значительные вариации Кр.

Особенно интересным оказалось установленное нами резкое снижение величин Кр редкоземельных и литофильныхэлементов под влиянием возрастающей щелочности расплава в агпаитовых магмах. Если бы этот фактор не привел к снижению Кр, то в низкотемпературных дифференциатах такого типа величины Кр выросли и тогда редкие элементы рассеялись бы в кристаллизующихся минералах. В расплавах не смогли бы кристаллизоваться собственные редкоэлементные фазы и соответсвенно не смогли бы сформироваться рудные тела. Однако общее снижение Кр, под влиянием щелочности, привело к дальнейшему накоплению в расплаве редких элементов, появилась возможность формирования рудных концентраций.

Нам представляется, что данная работа убедительно показала, что следует учитывать вариации Кр не только от одного шага дифференциации к другому, но и в пределах каждого этапа эволюции.

В первой части работы мы выявили в первичных расплавах внутриплитного магматизма Атлантического океана значительные колебания реперных отношений геохимически парных редких элементов Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta, Ni/Co, La/Yb и других. Теперь, определив значения Кр в четырех типах первичных расплавов океаничеких островов Атлантики, мы можем объяснить причины этого явления вариациями величин Кр в первичных магмах.

Защищаемые положения

1. На основе разработанного банка данных GIM, по геохимии внутриплитного магматизма Атлантического океана, с использованием ГИС-технологий, установлена пространственная гетерогенность в редкоэлементном и петрохимическом составе вулканических центров. Выявлены значительные вариации отношений элементов геохимических аналогов (Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta, Zr/Nb) в природных вулканических сериях океанических островов. При фракционировании расплавов и постоянстве величин Kp такие вариации возникнуть не могут.
2. Меймечиты и пикриты с равновесным соотношением состава вкрапленников и основной массы кристаллизуются в необычайно широком (до 300°C) интервале температур, обусловившим сильные вариации Kp (в несколько раз, а для ряда элементов и на порядок величин) большинства из 30 изученных микропримесей. Это приводит к широким вариациям соотношений Th/U, Zr/Nb и LTR/HTR в равновесных расплавах, но не влияет на Zr/Hf отношение.
3. В высокощелочных расплавах, изученных экспериментально с применением авторских методик анализа редких элементов, коэффициенты распределения Zr и Hf значительно различаются, что установлено для клинопироксена, флогопита и магнетита. Экспериментально оценены величины Kp Ni, Mn, TR мелилита. Более высокие величины Kp редкоземельных элементов в мелилите по сравнению с клинопироксеном, приводят к изменению темпов накопления TR в ходе эволюции мелилититовых расплавов. В фоидитовых расплавах, в отличие от расплавов нормальной щелочности, Zr/Hf отношение при фракционировании возрастает.
4. Конкуренция между уменьшением температуры (Kp возрастает) и возрастанием щелочности (Kp уменьшается) в ходе эволюции щелочно-базальтовых магм приводит в большинстве случаев к постоянству коэффициентов распределения. Фракционирование ликвидусных фаз также не способно сильно изменить отношения редких литофильных элементов (Zr/Hf, Th/U, Nb/Ta, Zr/Nb) в природных щелочно-базальтовых сериях.
5. На последних этапах эволюции магматической системы расплавы близки к эвтектическим составам. Слабое изменение температур равновесия, возросшая щелочность расплавов обуславливает значительное уменьшение Kp и увеличение разницы между Kp парных литофильных элементов. Это объясняет резкое накопление редких элементов с формированием рудных концентраций на заключительных этапах эволюции в щелочных расплавах.

Список используемых сокращений и условных обозначений.

Кр	Коэффициент распределения редкого элемента минерал-расплав
$К^{комб}$	Комбинироанный коэффициент распределения редкого элемента минерал-расплав
КЭС	квантометрическим эмиссионно спектральным методом
ИМС	метод искровой масс-спектрометрии или SMS – Spark Mass Spectrometry
ИННА	нейтронно-активационный анализ
РФА	Рентгено флуоресцентный метод анализа
ppm	Содержание редкого элемента в 10^{-4} вес.%
ом	основная масса из порфировидного вулканита принимаемая за расплав с которым в равновесии находились минералы-вкрапленники
val	Общий состав пород

Список литературы

1. Андреева Е.Д., Богатиков О.А., Борсук А.М., Гоньшакова В.И., Дмитриев Ю.И., Красивская И.С., Лазько Е.Е., Симон А.К., Суханов М.К., Фрих-Хар Д.И., Цветков А.А., Чесноков С.В., Шарков Е.В. (1985) Магматические горные породы. Том 3. Основные породы. // Наука, Москва, 488 стр.,
2. Антипин В.С., Коваленко В.И., Костюкова ЕС, Сомина Л.А. (1979) Коэффициенты распределения свинца и цинка в кислых породах (на примере онгонитов} и их геохимическое значение. // Изв АН СССР. Сер геол., № 3. С.43-57
3. Антипин В.С., Коваленко В.М\И., Рябчиков И.Д. (1984) Коэффициенты распределения редких элементов в магматических породах // М.: Наука 253 стр.
4. Арзамасцев А.А., Федотов Ж.А. Арзамасцева Л.В., (2009) Дайковый магматизм северо-восточной части Балтийского щита // СПб Наука, 2009 383 стр.
5. Асавин А. М. (1994) Распределение Zr Hf Nb Ta Th U в равновесиях минерал—расплав (обзор) // Геохимия. №10 С.1398-1421
6. Асавин, А.М., Л.Н. Когарко, О.И. Крючкова, Д.А.Тюрин, Г.М. Колесов. (1984) Коэффициенты распределения редких элементов в агпаитовом расплаве // Тез. докл. X семинара "Геохимия магматических пород". М.: Изд. ГЕОХИ СССР, С.7-8.
7. Асавин, А.М., Л.Н. Когарко, В.А. Карпушина, Г.М. Колесов, О.И. Крючкова, Д.А. Тюрин. (1994) Распределение редких литофильных элементов Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U и вариации их отношений в процессах фракционирования щелочно-базальтовых серий океанических островов южной Атлантики. // Геохимия №8-9, С.1161-1179.
8. Балашов Ю. А. и Кригман Л. Д. (1975) Влияние щелочности и летучих компонентов на разделение редкоземельных элементов в магматических системах // Геохимия №12 С.1885-1890
9. Бармина Г.С,Ярошевский А.А., Шевалеевский И.Д. (1974) Распределение Si, Mg, Fe, Mn, Ca и Cr между кристаллами оливина и перидотитовым расплавом (по экспериментальным данным) // Геохимия N5. С.773-789
10. Барсуков В.Л., Когарко Л.Н., Поляков А.И, Игнатенко К. И., Зиновеев А. И. (1979) Дифференциация базальтоидных расплавов и формирование серий вулканических островов Южной Атлантики // Геохимия №11, С. 1587-1599.
11. Барсуков В.Л., Когарко Л.Н., Романчев Б.П. (1981) Физико-химические параметры дифференциации щелочно-базальтовых магм островов Южной Атлантики // Геохимия №12, С.1816-1843
12. Будников И.В., Гриненко В.С., Клец А.Г. и др. (2003) Модель формирования верхнепалеозойских отложений востока Сибирской платформы и ее складчатого обрамления // Отечеств. геология. № 6. С.86–92.
13. Бутакова Е. Л. Егоров Л. С. (1962) Маймеча-Котуйский комплекс формаций щелочных и ультраосновных пород. // В кн.: Петрография Восточной Сибири. Сибирская платформаи ее северное обрамление. М. Изд-во АН СССР Т. 1. С.417-587.
14. Бушляков И.Н. (1981) Коэффициенты распределения фтора и хлора между минералами в гранитоидах // В кн.: Симпоз. по геохимии магматических пород: Тез. докл. М., ГЕОХИ РАН С.15-16.
15. Валетов А. В., Ю.Г. Космаенко, Ю. К. Краковецкий (1998) Групповая геологическая съемка масштаба 1:200000 в северной части Сибирской платформы на Гулинской площади в пределах листов R—47—XI, XII. // Отчет Полярной партии ПГП "НорильскГеология" за 1990 —1996 гг. г.Талнах, 340стр.
16. Варламов, Д.А. А.В.Чичагов (2000) Российский минералогический Интернет-портал // http://www.iem.ac.ru
17. Васильев Ю. Р., Золотухин В. В. (1975) Петрология ультрабазитов севера Сибирской платформы и некоторые проблемы их генезиса. // Новосибирск: Наука 270 с.
18. Васильев Ю. Р., Прусская С. Н. (1997) Новые данные о крупнообъемных проявлениях Пермо-триасовых интрузивных траппов в чехле Сибирской платформы // ДАН V.354 (2), 216-219
19. Васильев, Ю.Р. (2006) Меймечит-пикритовый вулканизм Севера Сибирской платформы // Тезисы ко «II Всероссийскому симпозиуму по вулканологии и палеовулканологии «Вулканизм и Геодинамика», Россия, Бурятия, г.Улан-Удэ стр.2-5

20. Векслер И.В. Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Сенин В.Г (1989) Кристаллизация лопарита из луявритового расплава в сухих и водонасыщенных условиях // Геохимия. 1989. № 2. С.181-191.
21. Веселовский, Р. В. (2006) Палеомагнетизм мезопротерозойских и пермо-триасовых пород Сибирской платформы: палеотектонические и геомагнитные следствия // Автореферат к. г.-м. н, Москва, 27
22. Веселовский, Р.В., Галле, И., Павлов, В.Э. (2003) Палеомагнетизм траппов долин рек Подкаменная Тунгуска и Котуй: к вопросу о реальности послепалеозойских относительных перемещений Сибирской и Восточной Европейской платформ // 21стр.
23. Веселовский, Р.В., Петров, П.Ю., Карпенко, С.Ф., Костицын, Ю.А., Павлов, В.Э. (2006) Новые палеомагнитные и изотопные данные по позднепротерозойскому магматическому комплексу северного склона Анабарского поднятия // ДАН т.410, N6, С.775-779.
24. Веселовский, Р. В., Павлов, В. Э., Петров, П. Ю. (2009) Новые палеомагнитные данные по Анабарскому поднятию и Учуро-майскому району и их значение для палеогеографии и геологической корреляции рифея Сибирской платформы // 46стр.
25. Геншафт, Ю.С. (2001) Трапповый магматизм и ультраосновные щелочные комплексы (на примере Сибирских траппов и Меймеча-Котуйской щелочной провинции) // Вестник ОГГГГН РАН, 3 (18), 14
26. Герасимовский В.И., Поляков А.И., (1974) Геохимия вулканических пород рифтовых зон Восточной Африки // в кн.: Восточно-африканская рифтовая система М., Наука Т.3 с.5-194
27. Герасимовский В. И., В. П. Волков, Л. Н. Когарко, А. И. Поляков, Т. В. Сапрыкина, Ю. А. Балашов (1966) Геохимия Ловозёрского щелочного массива // М.: Наука 395 с.
28. Добрецов Н.Л. (1997) Пермо-триасовый магматизм и осадконакопление в Евразии как отражение суперплюма // Докл. РАН 354 (2), 220-223
29. Дудникова В.Б,. Урусов В.С. (1992) Механизм увеличения коэффициента распределения микропримесей при кристаллизации расплавов (эффект улавливания),гетеровалентные системы (Обзор) // Геохимия N4. С.483-495
30. Дудникова В.Б,. Урусов В.С. (1992) Взаимное влияние микропримесей при кристаллизации форстерита из расплава // Геохимия N5. С.744-747
31. Егоров Л.С. (1969) Мелилитовые породы Маймеча-Котуйской провинции // Труды НИИИГА т.169, 247с
32. Егоров Л.С. (1991) Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири). // Л.: Недра 260с.
33. Егоров В.Н. (1995) Расчленение и корреляция вулканогенных образований триаса Маймеча-Котуйской провинции // Недра Таймыра. Сборник научных трудов, П/р Н.С.Малича. «ТАЙМЫРГЕОЛКОМ» ВСЕГЕИ Норильск Вып.1, стр.141-154
34. Жук-Почекутов К.А., Гладких В.С., Леонтьев Л.Н. (1975) Ассоциация щелочных базальтоидов Маймеча-Котуйской вулкано-плутонической формации. // в кн.: "Петрология и геохимические особенности комплексов ультраосновных и щелочных пород" М. Наука С.50-90
35. Зайцев В.А., Сенин В.Г. (2008) Состав темноцветных минералов из порфировидных луявритов г. Пагуайв (Ловозерский массив). // XXV Всероссийский семинар с участием стран СНГ Геохимия магматических пород 23-26 мая 2008 г.Школа Щелочной магматизм Земли. Санкт-Петербург С.36
36. Золотов Ю. А., Шахова Н. В., Крючкова О. И., Тройская С. И., Спиваков Б. Я., Рамендик Г. И., Гущин В. Н. (1978) Экстракционно-масс-спектрометрический метод определения микроэлементов // Журнал Аналитической Химии V.33, Вып. 7, С.
37. Золотухин В.В., А.М. Виленский О.А. Дюжиков (1986) Базальты Сибирской платформы (особенности геологии, состава и генезиса пермотриасовых эффузивов) // Труды Института Геологии и Геофизики Академия Наук СССР Сибирское Отделение «НАУКА» НОВОСИБИРСК ред. акад. В.С.Соболев, чл.-кор. АН СССР Н.В.Соболев Вып.612 225 стр.
38. Зоненшайн Л.П. (ред.) (1995) Тектоническая карта мира (глобус). М-б 1:10 000 000. // Гл. ГосКомНедра, ВНИИЗарубежгеология

39. Кварацхели Ю. К, Демин Ю. В., Пчелкин В. А. и др (1983) Определение циркония в присутствии гафния пикромином Е по методу первой производной // Журн. аналит. химии. Т. 38. № 8. С.1434-1438
40. (1997) Классификация магматических (изверженных) пород и словарь терминов. Рекомендации Подкомиссии по систематике изверженных пород международного союза геологических наук, пер. с англ. Ефремовой С.В. // Москва, Недра 248 стр.
41. Князева Д. Н., Никитина И. Б., Корсакова Н. В., Волченкова В. Л. (1982) Аналих минерала циркона // Завод. лаб. Т. 48. № 9. С.16.
42. Коваленко В.,И, Антипин В.С (1980) Коэффициенты распределения элементов в онгонитах. // Доклады АН СССР V.255, № 1, С.182-186.
43. Коваленко В.И., Коваленко Н.И. (1976) Онгониты субвулканические аналоги редкометальных литий-фториостых гранитов. // М.: Наука, 124 стр.
44. Коваленко В.И., Антипин В.С., Ярошенко С.К. (1977) Коэффициенты распределения бария и стронция в онгонитах и редкометальных литий-фтористых гранитах. // Геохимия,. № 5, С.757-771
45. Коваленко В.И., Антипин В.С., Петров Л.Л. (1977) Коэффициенты распределения бериллия в онгонитах и некорые вопросы его поведения в редкометальных литий-фтористых гранитах. // Геохимия № 8, С.1159-1172.
46. Коваленко В.И., Антипин В.С., Коваленко Н.И. и др. (1978) Коэффициенты распределения лития, рубидия, цезия в онгонитах. // Изв. АН СССР. Сер. геол №5, С.45-59.
47. Коваленко В.И., Антипин В.С., Рябчиков И.Д. (1981) Вариации коэффициентов распределения рубидия в магматических породах. // Геохимия, № 7, С.1017-1026.
48. Коваленко В. И., Хервиг Р .Л., Наумов В.Б., Соловова И.П., Шеридан (1989) Применение ионного микрозонда при анализе редких элементов и воды в пантеллеритах о-ва Пантелерия (Италия). // Геохимия N9 стр.1307-1319
49. Когарко, Л.Н., Грин, Д.Х. (1998) Фазовые равновесия в ходе плавления мелилитового нефелинита при давлении до 60 кбар // ДАН V.359 (4),522-524
50. Когарко Л.Н. (1986) Неоднородность верхней мантии и состав первичных магм океанических островов. // Геология и геофизика, №7, С.74-80
51. Когарко Л. Н., Л. Д. Кригман, Е. Н. Петрова, И. П. Соловова (1977) Фазовые равновесия в системе «фторапатит — нефелин — диопсид» в связи с генезисом апатитовых месторождении Хибин. // Геохимия N1 ,С.42-54
52. Когарко Л.Н., Петрова Е.Н., Кригман Л.Д (1980) Фракционирование стронция при кристаллизации мелилита в системе нефелин-диопсид-апатит // ДАН т.253 №1 С.240-242
53. Когарко Л.Н., Рамендик Г.И., Романове Б П , Трофимов В А. (1980) Фракционирование элементов-примесей минералами щелочных базальтов. // Докл. АН СССР 254, N5, С.1224-1227.
54. Когарко Л.Н., Асавин А.М., Крючкова О.И., Рамендик Г.И. (1988) Коэффициенты распределения и фракционирование редких элементов в ультраосновных расплавах. // Докл. АН СССР. т.298, №2, С.445-449.
55. Колесов Г.М, Шубина Н.А., Люль А.Ю. (2001) Оптимизация инструментального нейтронно-активационного анализа внеземного вещества: фрагментов лунных пород, метеоритов, хондр и ультратугоплавких включений. // Журнал аналитической химии. Т.56. № 11. с.1169-1172.
56. Котульский Владимир Клементьевич (1948) Современное состояние вопроса о генезисе медно-никелевых сульфидных месторождений // Советская геология сб. 29.
57. Кравченко СМ., Беляков А.Ю. (1981) Коэффициенты распределения стронция и редких земель и модели формирования ийолит-уртитовой интрузии Хибинского массива // В кн.: Симпоз. по геохимии магматических пород: Тез. докл. М., С.8-9.
58. Кравчук И.Ф., Чернышева И.В., Урусов В.С. (1980) Распределение ряда элементов между вкрапленниками плагиоклаза и основной массой как индикатор условий кристаллизации базальтов Южного прорыва Толбачика. // Геохимия №7, С.966-973.
59. Кравчук И.Ф., Чернышева И.В., Урусов В.С. (1982) Избыточные функции смешения Mg-Mn-оливина,Ca-Ba- и Ca-Sr-полевых шпатов. // Геохимия №1, С.29-32.
60. Кригман, Л.Д., Когарко, Л.И., Векслер, И.В. (1995) Равновесия мелилит-расплав и роль мелилита в эволюции ультра щелочных магм // Геохимия V.1, 3-13

61. Крылов И.Н., Лобач-Жученко С.Б. (1981) Стронций в гранитоидах Центральной Карелии // В кн.: Симпоз. по геохимии магматических пород: Тез. докл, М., С.18-19.
62. Кузнецова С.Я., Кригман Л.Д. (1978) Растворимость серы в силикатных расплавах - моделях природных магм. // Геохимия N2, С.238-248
63. Кузнецова. Светлана Яковлевна (1986) Геохимия серы в дифференцированных щелочных массивах. // М. Наука, 166 стр.
64. Кузьмичев, А.Б., Голдырев, А.Е. (2007) Проявление Пермотриасового траппового магматизма на острове Бельковский (Новосибирские острова) // Геология и геофизика, т. 48, № 2, с. 216-228
65. Кухаренко А.А. Ванштейн Э.Е., Шевалеевский И.Д. (1960) О соотношении циркония и гафния в породообразующих пироксенах и в циркониевых минералах палеозойского комплекса ультраосновных и щелочных пород Кольского полуострова // Геохимия № 7. С.610- 6173.
66. Лактионова Н. В., Агеева Л. В., Симонова Л. В. (1971) Квантометрический метод определения Ni, Cr, Co, v, Cu в геологических материалах // Ж. аналит. Химии т. 26, № 3, С.554-557
67. Ляхович В.В (1972) Распределение редких элементов между порфировыми вкрапленниками и стекловатой основной массой витроандезита // Геохимия № 10. С.1168-1176.
68. Лазко Е.Е., Шарков Е.В. (Ред.) (1988) Магматические горные породы (Ультраосновные породы) под ред. Е.Е. Лазко Е.В. Шарков // М Наука 504 стр.
69. Богатиков (Ред.) (1983) Магматические горные породы (Классификация номенклатура петрография) под ред. Богатиков // М Наука 504 стр.
70. Манучари Салман А., Алиев Б.З., Нуриев К.З. (2007) Физическая картина атомизации, ионизации и рекомбинации ионов в лазерной масс-спектрометрии твердых тел // FJZJKA CILD XIII №4, стр.148-150
71. Медведев Александр Яковлевич (2004) Пермотриасовыи вулканизм Северо-Азиатского кратона (Западно-Сибирская плита и Тунгусская синеклиза): геохимия, петрология и геодинамика // Диссертация др.г-мн. Иркутск 306 стр.
72. Миронов Н.Л. (2009) Происхождение и эволюция магм Ключевского вулкана, Камчатка по данным изучения расплавных включении в оливине. // Диссертация на степень канд.гм.н. Москва 273
73. Миронов А.Г., Альмухамедов А.И., Медведев А.Я. (1981) Исследование коэффициентов распределения Ni, Sn, Au в базальтовых системах с помощью радиоизотопов // В кн.: Симпоз. по геохимии магматических пород: Тез. докл. М., С.11-12.
74. (2009) Петрографический кодекс (магматические метаморфические метасоматические импактные образования. // Санкт-Петербург ВСЕГЕИ изд 3-е 196 стр.
75. Плечов П.Ю., Данюшевский Л.В. (2006) PETROLOG III. Моделирование равновесной и фракционной кристаллизации // Вестник Отделения наук о Земле РАН №1(24) pp1-2 http://www.scgis.ru/
76. Рамендик Г. И., Манзон Б.М., Тюрин Д.А. (1989) Квазиравновесная модель образования ионов в искровой и лазерной масс-спектрометрии // Журнал Аналитической Химии т.44 С.996-1007
77. Романенко И. М (1986) Расчнт предела обнаружения в рентгеноспектральном анализе и его связь с соотношением аналитического сигнала к фоновому // Журн. аналит. химии. Т. 41. № 7. С.1177-1182.
78. Рябчиков И.Д. (1965) Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов // М.: Наука, 20 с.
79. Рябчиков И. Д. (1971) О летучестях серы и кислорода в магматических и постмагматических процессах // Геология Рудных Месторождений № 4 С 18-30
80. Arndt N. T. (2006) Физико-химические условия магмаобразования в основании Сибирского плюма по данным исследования расплавных микровключений в меймечитах и щелочных пикритах Маймеча-Котуйской провинции // Петрология т.17, №3, p.311-323
81. Самаркин Г.И., Самаркина Е.Я. (1981) Коэффициенты распределения редких щелочных элементов в гранитах индикаторы условий кристаллизации гранитоидных серий (на примере Урала) // В кн.: Симпоз. по геохимии магматических пород: Тез. докл. М., С.20-21.

82. Сенин В.Г. Асавин А.М., Лазуткина Л.Н., Корсакова Н.В. (1989) Определение циркония и гафния в геологических образцах методом рентгеноспектрального микроанализа // Журн. аналит. химии. № 9. С.1671.
83. Соболев А.В. Слуцкий А.Б. (1984) Состав и условия кристаллизации исходного расплава сибирских меймечитов в связи с общей проблемой ультраосновных магм // Геология и геофизика. № 12. С.97-110.
84. Соболев А.В. Каменецкий В.С. Кононкова Н.Н. (1991) Новые данные по петрологии сибирских меймечитов // Геохимия. № 8. С.1084-1095.
85. Соболев А.В., Соболев С.В., Кузьмин Д.В., Малич К.Н., Петрунин А.Г. (2009) Механизм образования сибирских меймечитов и природа их связи с траппами и кимберлитами // Геология и геофизика, т. 50, № 12, С.1293–1334
86. Урусов В.С., Дудникова В.Б. (1993) Механизм увеличения коэффициента распределения микропримесей в процессах кристаллизации (эффект улавливания). Изовалентные системы // Геохимия N4 С.499-514
87. Урусов В.С, Еремин Н.Н. (2005) Кристаллохимия (краткий курс) Часть 1 // Изд Московского университета 87 стр.
88. Урусов В.С., Дудникова В .Б., Смирнова Е.П. и др. (1989) Распределение самария между монокристаллом и расплавом форстерита. // Геохимия N8 стр.1192-1199
89. Хисина Н.Р. (1987) Субсолидусные превращения твердых растворов породообразующих минералов // М Наука 206 стр.
90. Ходырев О.Ю., Слуцкий А.Б. (1993) Синтез оливинов ряда форстерит -фаялит гидротермальным способом при высоких давлениях II // Геохимия. №2.- С 281-284.
91. Чупахин М.С., Крючкова О.И., Рамендик Г.И. (1972) Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии М. Атомиздат // М. Атомиздат 224 с
92. Шейнманн Ю.М. (1947) О новой петрографической провинции на севере Сибирской платформы // Изв.АН СССР. Сер. геол. № 1. С.123-134.
93. Шейнманн Ю.М. (1955) Некоторые геологические особенности ультраосновных и ультращелочных магматических образований на платформах // Зап.Всес.минерал. об-ва. Вторая серия. Ч.84 № 2. С.143-158.
94. Эпштейн Е.М. (1994) Геолого петрологическая модель и генетические особенности рудоносных карбонатитовых комплексов // М. Недра 216 стр.
95. Ablay, G.J., Carroll, M.R., Palmer, M.R., Mart, J., Sparks, R.S.J. (1998) Basanite-phonolite lineages of the Teide-Pico Viejo volcanic complex, Teneriffe, Canary Islands // Journal of Petrology. V.39, N.5, P.905-936.
96. Adam, J. and Green, T.H. (1994) The effects of pressure and temperature on the partitioning of Ti, Sr and REE between amphibole, clinopyroxene and basanitic melts. // Chemical Geology 117 (1-4), P.219-233.
97. Adam, J., Green, T. (2001) Experimentally determined partition coefficients for minor and trace elements in peridotite minerals and carbonatitic melt, and their relevance to natural carbonatites // European Journal of Mineralogy V.13 (5), P.815-827.
98. Adam, J., Green, T. (2003) The influence of pressure, mineral composition and water on trace element partitioning between clinopyroxene, amphibole and basanitic melts // European Journal of Mineralogy V.15 (5), P.831-841.
99. Adam, J. and Green, T. (2006) Trace element partitioning between mica- and amphibole-bearing garnet lherzolite and hydrous basanitic melt: 1. Experimental results and the investigation of controls on partitioning behavior. // Contributions to Mineralogy and Petrology 152: 1-17.
100. Adam, J., Green, T.H., Sie, S.H. (1993) Proton microprobe determined partitioning of Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb and Ta between experimentally produced amphiboles and silicate melts with variable F content. // Chemical Geology 109 (1-4), P.29-49.
101. Aigner-Torres, M., Blundy, J., Ulmer, P. and Pettke, T. (2007) Laser Ablation ICPMS study of trace element partitioning between plagioclase and basaltic melts: an experimental approach. // Contributions to Mineralogy and Petrology 153 (6), P.647-667.
102. Alibert C., A. Michard and F. Albarède (1983) The transition from alkali basalts to kimberlites: Isotope and trace element evidence from melilitites // Contributions to Mineralogy and Petrology V.82, N.2-3, P.176-186
103. Allegre Claude J. A (2002) The evolution of mantle mixing // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 360, 2411-2431

104. Allegre, C.J., Hamelin, B., Provost, A. & Dupré, B. (1987) Topology in isotopic multispace and origin of mantle chemical heterogeneities // Earth and Planetary Science Letters V.81,P.4, P.319-337.
105. Allen, M.B., Anderson, L., Searle, R.C., Buslov, M. (2006) Oblique rift geometry of the West Siberian Basin: Tectonic setting for the Siberian flood basalts // Journal of the Geological Society 163 (6), 901-904
106. Anderson, D.L. (2006) Speculations on the nature and cause of mantle heterogeneity // Tectonophysics V.416 (1-2), P.7-22.
107. Arima M. and Edgar A. D. (1983) High Pressure Experimental Studies on a Katungite and their Bearing on the Genesis of some Potassium-Rich Magmas of the West Branch of the African Rift // Journal of Petrology. V.24. Part 2., P.166-187.
108. Ariskin, A.A., Barmina, G.S. (1999) An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibria in mafic igneous systems at atmospheric pressure: 2. Fe-Ti oxides // Contributions to Mineralogy and Petrology 134 (2-3), P.251-263.
109. Ariskin, A.A., Borisov, A.A., Barmina, G.S. (1993) Simulating the equilibration of iron-silicate melts in basaltic systems // Geochemistry International 30 (4), P.13-22.
110. Ariskin, A.A., Barmina, G.S., Meshalkin, S.S., Nikolaev, G.S., Almeev, R.R. (1996) INFOREX-3.0: a database on experimental studies of phase equilibria in igneous rocks and synthetic systems: II. Data description and petrological applications // Computers and GeoSciences V.22 (10), P.11073-1082.
111. Arndt N. Chauve C. Czamanske G. Fedorenko V. (1998) Tho mantle sources tho plumbing systems: tholeiitic & alkaline magmatism of the Maymecha River basin Siberian flood V.canic province. // Contributions to Mineralogy and Petrology V.133 pp.297–313.
112. Arndt N., Lehnert K., Y. Vasil'ev (1995) Meimechites: highly magnesian lithosphere-contaminated alkaline magmas from deep subcontinental mantle // Lithos V.34, P.41-59.
113. Arndt N., Chauve C., Czamanske G., Fedorenko V. (1998) Tho mantle sources, tho plumbing systems: tholeiitic and alkaline magmatism of the Maymecha River basin, Siberian flood V.canic province. // Contribution to Mineralogy and Petrology. 133, P.297–313.
114. Arndt Nicholas T., C. Michael Lesher, Michel G. Houlé, Eric Lewin, Yannick (2007) Intrusion and Crystallization of a Spinifex-Textured Komatiite Sill in Dundonald Township, Ontario // Lacaze 50pp
115. Arzamastsev, A.A., Bea, F., Arzamastseva, L.V., Montero, P. (2005) Trace elements in minerals of the Khibiny Massif as indicators of mineral formation evolution: Results of LA-ICP-MS study // Geochemistry International V.43 (1), P.80-95.
116. Arzamastsev, A.A., Arzamastseva, L.V., Bea, F., Montero, P. (2009) Trace elements in minerals as indicators of the evolution of alkaline ultrabasic dike series: LA-ICP-MS data for the magmatic provinces of northeastern Fennoscandia and Germany // Petrologiya V.17, N.1, P.51–78.
117. Asavin A.M., Meshalkin S.S., Cechonia T.I., Nikolenko N.N., Ariskin A.A. (1993) The interactive system BARAK for the stored and management of the data from equilibriums in magmatic systems // Int. Geochemistry N 6 p 905-911
118. Asimow, P.D., Stolper, E.M., (1999) Steady-state Mantle–Melt Interactions in One Dimension: I. Equilibrium Transport and Melt Focusing // Journal of Petrology 40 (3), P.475–494.
119. Auzende, A.-L., Badro, J., Ryerson, F.J., Weber, P.K., Fallon, S.J., Addad, A., Siebert, J., Fiquet, G. (2008) Element partitioning between magnesium silicate perovskite and ferropericlase: New insights into bulk lower-mantle geochemistry // Earth and Planetary Science Letters V.269 (1-2), P.164-174.
120. Aydin, F., Karsli, O., Sadiklar, M.B. (2009) Compositional variations, zoning types and petrogenetic implications of low-pressure clinopyroxenes in the neogene alkaline volcanic rocks of northeastern Turkey // Turkish Journal of Earth Sciences, V.18 (2), 163-186
121. Aydin Faruk , Richard M. Thompson , Orhan Karsli , Hinako Uchida , Jason B. Burt , Robert T. Downs (2009) C2/c pyroxene phenocrysts from three potassic series in the Neogene alkaline volcanics, NE Turkey: their crystal chemistry with petrogenetic significance as an indicator of P–T conditions // Contrib Mineral Petrol V.158 (1) , P.131-147
122. Bacon, C.R., Hildreth, W. and Druitt, T.H. (1988) Partition coefficients determined from phenocryst and glass analyses of the climactic ejecta of Mount Mazama, Oregon. // In: USGS Open File Report. U.S. Department of the Interior Geological Survey. Menlo Park. 87-589: 1-2.

123. Bailey J. C. (1994) Cryptorhythmic and macrorhythmic layering in aegirine lujavrite, Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland // Contribution to the Mineralogy of Ilimaussaq P.95.
124. Bailey K., Lloyd F., Kearns S., Stoppa F., Eby N., Woolley A. (2005) Melilitite at Fort Portal, Uganda: Another dimension to the carbonate volcanism. // Lithos 85 (1-4 SPEC. ISS.), P.15-25.
125. Bailey J.C., Sorensen H., Andersen T., Kogarko L.N., Rose-Hansen J. (2006) On the origin of microrhythmic layering in arfvedsonite lujavrite from the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland. // Lithos 91 (1-4), P.301-318.
126. Baker, D. and Dalpe, C. (2000) Experimental investigation of large-ion-lithophile-element- and high-field-strength-element- and rare-earth-element-partitioning between calcic amphibole and basaltic melt: the effects of pressure an oxygen fugacity. // Contributions to Mineralogy and Petrology V.140: 233-250.
127. Baker, D.R. and Eggler, D.H. (1987) Compositions of anhydrous and hydrous melts coexisting with plagioclase, augite, and olivine or low-Ca pyroxene from 1 atm to 8 kbar: Application to the Aleutian volcanic center of Atka. // Am. Mineral. 72:12-28.
128. Baker, M.B. and Wyllie, P.J. (1992) High-Pressure Apatite Solubility in Carbonate-Rich Liquids - Implications for Mantle Metasomatism. // Geochimica et Cosmochimica Acta 56(9): 3409-3422.
129. Baker, B.H., Goles, G.G., Leeman, W.P., Lindstrom, M.M. (1977) Geochemistry and petrogenesis of a basalt-benmoreite-trachyte suite from the southern part of the Gregory Rift, Kenya // Contributions to Mineralogy and Petrology V.64 (3), P.303-332.
130. Bartels, K.S., Kinzler, R.J., Grove, T.L. (1991) High pressure phase relations of primitive high-alumina basalts from Medicine Lake volcano, northern California // Contributions to Mineralogy and Petrology 108 (3), P.253-270.
131. Bartels, J., Lembke, U., Pascova, R., Schmelzer, J., Gutzow, I. (1991) Evolution of cluster size distribution in nucleation and growth processes // Journal of Non-Crystalline Solids 136 (3), P.181-197.
132. Barth, M.G., Foley, S.F., Horn, I. (2002) Partial melting in Archean subduction zones: Constraints from experimentally determined trace element partition coefficients between eclogitic minerals and tonalitic melts under upper mantle conditions // Precambrian Research 113 (3-4), P.323-340.
133. Basu, A.R., Poreda, R.J., Renne, P.R., Teichmann, F., Vasiliev, Y.R., Sobolev, N.V., Turrin, B.D. (1995) High-3He plume origin and temporal-spatial evolution of the Siberian flood basalts // Science V.269 (5225),P.822-825
134. Baxter A.N. (1976) Geochemistry and petrogenesis of primitive alkali basalt from Mauritius, Indian ocean // Bull. Geol. Soc. Am. V.87., P.1028-1034
135. Beard A. D., H. Downes, E. Hegner, S. M. Sablukov and V. R. Vetrin, et al. (1998) Mineralogy and geochemistry of Devonian ultramafic minor intrusions of the southern Kola Peninsula, Russia: implications for the petrogenesis of kimberlites and melilitites // Contributions to Mineralogy and Petrology V.130, N.3-4, P.288-303
136. Beattie, P. (1993) Uranium-thorium disequilibria and partitioning on melting of garnet peridotite. // Nature V.363: 63-65.
137. Beattie, P. (1993) The generation of uranium series disequilibria by partial melting of spinel peridotite" constraints from partitioning studies // Earth and Planetary Science Letters 117: 379-391.
138. Beattie, P. (1994) Systematics and energetics of trace-element partitioning between olivine and silicate melts: Implications for the nature of mineral/melt partitioning. // Chemical Geology V.117: 57-71.
139. Beckett, J.R. and Stolper, E. (2000) The partitioning of Na between melilite and liquid: Part I. The role of crystal chemistry and liquid composition. // Geochimica et Cosmochimica Acta 64(14): 2509-2517.
140. Bédard, J.H. (2001) Parental magmas of the nain plutonic suite anorthosites and mafic cumulates: A trace element modelling approach // Contributions to Mineralogy and Petrology 141 (6), P.747-771.
141. Bédard, J.H. (2005) Partitioning coefficients between olivine and silicate melts // Lithos 83 (3-4 SPEC. ISS.), P.394-419.
142. Bédard, J.H. (2006) Trace element partitioning in plagioclase feldspar // Geochimica et Cosmochimica Acta 70 (14), P.3717-3742.

143. Bédard, J.H. (2007) Trace element partitioning coefficients between silicate melts and orthopyroxene: Parameterizations of D variations // Chemical Geology 244 (1-2), P.263-303.
144. Bellieni, G., Brotzu, P., Comin-chiaramonti, P., Ernesto, M., Melfi, A., Pacca, I.G., Piccirillo, E.M. (1984) Flood basalt to rhyolite suites in the Southern Paranà plateau (Brazil): Palaeomagnetism, petrogenesis and geodynamic implications // Journal of Petrology 25 (3), P.579-618.
145. Berlin R., Henderson C.M.B. (1969) The distribution of Sr and Ba between the alkali feldspar, plagioclase and groundmass phases of porphyritic trahites and phonolites. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.33, N 2, P.247-255.
146. Bindeman, I. and Davis, A. (2000) Trace element partitioning between plagioclase and melt: Investigation of dopant influence on partition behavior. // Geochimica et Cosmochimica Acta 64 (16), P.2863-2878.
147. Bindeman, I.N., Davis, A.M. and Drake, M.J. (1998) Ion microprobe study of plagioclase-basalt partition experiments at natural concentration levels of trace elements. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.62(7): 1175-1193.
148. Bish, D.L. (1981) Cation ordering in synthetic and natural Ni-Mg olivine. // American Mineralogist 66 (7-8), P.770-776.
149. Jon D. Blundy, Bernard J. Wood, And Alastair Davies (1996) Thermodynamics of rare earth element partitioning between clinopyroxene and melt in the system CaO-MgO-A1203-SiO2 // Geochimica et Cosmochimica Acta V.60. No. 2, P.3S9- 364,
150. Blundy, J. and Dalton, J. (2000) Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism. // Contributions to Mineralogy and Petrology 139: 356-371.
151. Blundy, J. and Wood, B. (1994) Prediction of Crystal-Melt Partition-Coefficients from Elastic-Moduli. // Nature 372(6505): 452-454.
152. Blundy, J. and Wood, B. (2003) Partitioning of trace elements between crystals and melts. // Earth and Planetary Science Letters 210: 383-397.
153. Boctor, N.Z., Boyd, F.R. (1981) Oxide minerals in a layered kimberlite-carbonate sill from Benfontein, South Africa // Contributions to Mineralogy and Petrology 76 (3), P.253-259.
154. Bottazzi, P., Ottolini, L., Vannucci, R. (1992) SIMS analyses of rare earth elements in natural minerals and glasses: An investigation of structural matrix effects on ion yields // Scanning 14 (3), P.160-168.
155. Brandle J.L., Cerguera (1975) Nota sobre la distribution de elements menores en las magmas basaltices de las series antiquas de las islas Canarias // Estud. Geol V.31 N3-4 P.375-383
156. Brandle J. L., Santin S. F. (1979) On the non-existence of a tholeitic series in the Canary islands // Chrmical Geology V.26., P,91-103
157. Brenan, J.M. and Watson, E.B. (1991) Partitioning of trace elements between carbonate melt and clinopyroxene and olivine at mantle P-T conditions // Geochimica et Cosmochimica Acta 55 (8), P.2203-2214.
158. Brenan, J.M., Shaw, H.F., Ryerson, F.J., Phinney, D.L. (1995) Experimental determination of trace-element partitioning between pargasite and a synthetic hydrous andesitic melt // Earth and Planetary Science Letters 135 (1-4), P.1-11.
159. Brenan, J.M., Neroda, E., Lundstrom, C.C., Shaw, H.F., Ryerson, F.J. and Phinney, D.L. (1998) Behaviour of boron, beryllium, and lithium during melting and crystallization: constraints from mineral-melt partitioning experiments // Geochimica et Cosmochimica Acta V.62, Issue , P.2129-2141
160. Brenan, J., Mcdonough, W. and Dalpe, C. (2003) Experimental constraints on the partitioning of rhenium and some platnum-group elements between olivine and silicate melt. // Earth and Planetary Science Letters 212 (1-2), P.135-150.
161. James M. Brenan, William F. McDonough, Richard Ash (2005) An experimental study of the solubility and partitioning of iridium, osmium and gold between olivine and silicate melt // Earth and Planetary Science Letters 237 (3-4), P.855-872.
162. Brunet, F. and Chazot, G. (2001) Partitioning of phosphorus between olivine, clinopyroxene and silicate glass in a spinel xenolith from Yemen. // Chemical Geology 176: 51-72.
163. Buseck P. R., Goldstein J. (1969) Olivine compositions and cooling rates of pallasitic meteorites // Bulletin of the Geological Society of America 80 (11), P.2141-2158
164. BVSP (1981) Experimental petrology of basalts and their source rocks. , In: Basaltic Volcanism on the Terrestrial " Planets // New York ' Pergamon Press, 494-630.

165. Canil, D., Fedortchouk, Y. (2000) Clinopyroxene-liquid partitioning for vanadium and the oxygen fugacity during formation of cratonic and oceanic mantle lithosphere // Journal of Geophysical Research B: Solid Earth, V.105 (B11), P.26003-26016.
166. Canil, D. (1999) Vanadium partitioning between orthopyroxene, spinel and silicate melt and the redox states of mantle source regions for primary magmas. // Geochimica et Cosmochimica Acta 63(3-4): 557-572.
167. Capobianco, C.J. and Drake, M.J. (1990) Partitioning of Ruthenium, Rhodium, and Palladium between Spinel and Silicate Melt and Implications for Platinum Group Element Fractionation Trends. // Geochimica et Cosmochimica Acta 54(3): 869-874.
168. Capobianco, C.J., Hervig, R.L., Drake, M.J. (1994) Experiments on crystal/liquid partitioning of Ru, Rh and Pd for magnetite and hematite solid solutions crystallized from silicate melt // Chemical Geology V.113 (1-2), P.23-43.
169. Carlson Richard W. Czamanske Gerald Fedorenko Valeri Ilupin Iosif (2006) A comparison of Siberian meimechites & kimberlites: Implications for the source of high-Mg alkalic magmas & flood basalts // Geochem. Geophys. Geosyst. V.7 Q11014
170. Carlson, R.W., Czamanske, G., Fedorenko, V., Ilupin, I. (2006) A comparison of Siberian meimechites and kimberlites: Implications for the source of high-Mg alkalic magmas and flood basalts // Geochemistry, Geophysics, Geosystems 7 (11), P.1525-2027.
171. Chayes Felix (1990) Notes on the prehistory and early history of digitized data bases and related information systems in igneous petrology // Episodes V.13, No.1 23pp
172. Chazot, G., Menzies, M.A. and Harte, B. (1996) Determination of partition coefficients between apatite, clinopyroxene, amphibole, and melt in natural spinel lherzolites from Yemen: Implications for wet melting of the lithospheric mantle. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.60(3): 423-437.
173. Chernysheva E. A. and Kharin G. S. (2012) Melilitites in the Alkaline Volcanic Succession of the Gorringe Bank, Southwestern Portugal // Geokhimistry International V.50, No. 1, P.54–62.
174. Clague David A. and Frey Frederick A. (1982) Petrology and Trace Element Geochemistry of the Honolulu Volcanics, Oahu: Implications for the oceanic mantle below Hawaii // Journal of Petrology V.23, Part 3, P. 447-504.
175. Claque D.A.,Frey F.A. (1980) Trace element geochemistry of tholeiitic basalts from site 433C, Suiko s.m. // DSDP V.55 p559-569
176. Codd E. F.. (1970) A Relational Model of Data for Large Shared Data Banks. // Communications of the ACM, http://www.acm.org/classics/nov95/) V.13, No. 6, P.377–387.
177. Codd E. F. (1985) Is your DBMS really relational? // Computerworld October 14, P.56-73.
178. Codd E. F. (1990) The Relational Model for Database Management Version 2. Reading, // Mass.: Addison-Wesley 237pp
179. Codd E. F., S. B. Codd, C. T. Salley. (1993) Providing OLAP (On-Line Analytical Processing) to User-Analysts // An IT Mandate.E. F. Codd & Associates, Technical Report 56 pp
180. Colson, R.O. and Gust, D. (1989) Effects of Pressure on Partitioning of Trace-Elements between Low-Ca Pyroxene and Melt. // American Mineralogist 74(1-2): 31-36.
181. Colson, R.O., McKay, G.A., Taylor, L.A. (1988) Temperature and composition dependence of trace elment partitionnig olivine/melt and low-Ca pyroxene/melt // Geochimica et Cosmochimica Acta 52 (2), P.539-553.
182. Coombs, D.S., and Wilkinson, J.F.G. (1969) Lineages and Fractionation Trends in Undersaturated Volcanic Rocks from the East Otago Volcanic Province (New Zealand) and Related Rocks. // J. Petrol. V.10: part 3: 440-501.
183. Corgne, A., Wood, B.J. (2002) CaSiO3 and CaTiO3 perovskite-melt partitioning of trace elements: Implications for gross mantle differentation // Geophysical Research Letters V.29 (19), P.39-1.
184. Corgne, A., Wood, B.J. (2004) Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 25 GPa // Physics of the Earth and Planetary Interiors 143 (1-2), P.407-419.
185. Corgne, A. and Wood, B. (2005) Trace element partitioning and substitution mechanisms in calcium perovskites. // Contributions to Mineralogy and Petrology 149 (1), P.85-97.
186. Corgne, A., Liebske, C., Wood, B.J., Rubie, D.C., Frost, D.J. (2005) Silicate perovskite-melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir // Geochimica et Cosmochimica Acta V.69, No. 2, P.485–496
187. Craven Keri M. (2003) The origin of alkalic basalts from Haleakala Volcano, East Maui, Hawaii // Thesis degree of Master of Science University of Cincinnati 70pp

188. Cullers, R.L., Medaris Jr., G. (1977) Rare earth elements in carbonatite and cogenetic alkaline rocks: Examples from Seabrook Lake and Callander Bay, Ontario // Contributions to Mineralogy and Petrology 65 (2), P.143-153.
189. Cullers R.I. Medaris L.G . Haskin L.A. (1973) Experimental studies of the distirbution of rare earth as trace elements among silicate minerals and liquids and water. // Geochimica et Cosmochimica Acta V37 N6 p1499-1512
190. Dal Negro, A., Cundari, A., Piccirillo, E.M., Molin, G.M., Uliana, D. (1986) Distinctive crystal chemistry and site configuration of the clinopyroxene from alkali basaltic rocks - The Nyambeni clinopyroxene suite, Kenya // Contributions to Mineralogy and Petrology 92 (1), P.35-43.
191. Dale, I.M. and Henderson, P. (1972) The Partition of Transition Elements in Phenocryst-Bearing Basalts and the Implications about Melt Structure. // In:Report of the .session - International Geological Congress
192. Dalou, C., Koga, K.T., Hammouda, T., Poitrasson, F. (2009) Trace element partitioning between carbonatitic melts and mantle transition zone minerals: Implications for the source of carbonatites // Geochimica et Cosmochimica Acta V.73 (1), P.239-255.
193. Dalpe, C. and Baker, D.R. (1994) Partition coefficients for rare-earth elements between calcic amphibole and Ti-rich basanitic glass at 1.5 Gpa, 1100 degrees C. // Mineralogical Magazine 58: 207-208.
194. Dalpe C., Baker Don R. (2000) Experimental investigation of lage-ion-lithophile-element-, high-field-strength-element- and rare-earth-element-partitioning between calcic amphibole and basaltic melt: the effects of pressure and oxygen fugacity // Contributions to Mineralogy and Petrology 140: P.233-250
195. Danyushevsky L.V. Sobolev A.V. (1996) Ferric-ferrous ratio and oxygen fugacity calculations for primitive mantle-derived melts: Calibration of an empirical technique // Mineralogy and Petrology. 57 (3--4), P.229-241.
196. Danyushevsky, L.V. (2001) The effect of small amounts of H2O on crystallisation of mid-ocean ridge and backarc basin magmas // Journal of Volcanology and Geothermal Research V.110,P.3-4, P.265-280.
197. Dasgupta Rajdeep , Hirschmann Marc M. (2010) The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // Earth and Planetary Science Letters. 298. P.1–13.
198. Date C. J. (2006) Godel, Russell, Codd: A Recursive Golden Crowd, // (перевод на русский язык С.Д. Кузнецова: К. Дж. Дейт. Гедель, Рассел, Кодд: Рекурсивная золотая чехарда) www.thethirdmanifesto.com
199. Davies G. F. (2011) Dynamical geochemistry of the mantle // Solid Earth Discuss V.3, 249–333,
200. Davies G. F. (2011) Dynamical geochemistry of the mantle // Solid Earth 2, 159–189,
201. Dawson, J. and Hinton, R. (2003) Trace-element content and partitioning in calcite, dolomite, and apatite in carbonate, Phalaborwa, South Africa. // Mineralogical Magazine V.67, (5), P.921–930
202. De Pieri R., Quareni S. (1978) Partition coefficients of alkali and alkaline-earth elements between alkali feldspar phenocrysts and their lava matrix. // Mineralogical Magazine V.42, N 321, P.63.
203. Delaney, J.S., Smith, J.V., Dawson, J.B., Nixon, P.H. (1979) Manganese thermometer for mantle peridotites // Contributions to Mineralogy and Petrology 71 (2), P.157-169.
204. Denstad Thomas (2007) Magmatic differentiation and mixing processes among mafic to evolved lavas and syenites in the Diego Hernandez Formation, Tenerife, Canary Islands: Evidence from the geochemistry of clinopyroxenes and amphiboles // Thesis in Cand. Scient. Geosciences University of Oslo 150pp
205. Di Battistini, G., Montanini, A., Vernia, L., Bargossi, G.M., Castorina, F. (1998) Petrology and geochemistry of ultrapotassic rocks from the Montefiascone Volcanic Complex (central Italy): magmatic evolution and petrogenesis // Lithos 43 (3), P.169-195.
206. Di Battistini G., Montanini A., Vernia L., Venturelli G., Tonarini S. (2001) Petrology of melilite-bearing rocks from the Montefiascone Volcanic Complex (Roman Magmatic Province): New insights into the ultrapotassic volcanism of Central Italy. // Lithos 59 (1-2), P.1-24.
207. Dobosi, G., Jenner, G.A. (1999) Petrologic implications of trace element variation in clinopyroxene megacrysts from the Nograd volcanic province, north Hungary: A study by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry // Lithos 46 (4), P.731-749.
208. Dobosi G. (1987) Chemistry of clinopyroxenes from the Lower Cretaceous alkaline volcanic rocks of the Mcsek Mountains South Hungary // Neues Janrbuch Miner. Abh. V.156 N3 p.281-301

209. Donovan, J.J., Hanchar, J.M., Picolli, P.M., Schrier, M.D., Boatner, L.A., Jarosewich, E. (2003) A re-examination of the rare-earth-element orthophosphate standards in use for electron-microprobe analysis // Canadian Mineralogist V.41 (1), P.221-232.
210. D'Orazio, M., Armienti, P., Cerretini, S. (1998) Phenocryst/matrix trace-element partition coefficients for hawaiite-trachyte lavas from the Ellittico volcanic sequence (Mt. Etna, Sicily, Italy) // Mineralogy and Petrology 64 (1-4), P.65-88.
211. Dostal, J., Capedri, S. (1975) Partition coefficients of uranium for some rock-forming minerals // Chemical Geology 15 (4), P.285-294.
212. Dostal, J., Dupuy, C., Carron, J.P., Dekerneizon, M.L. and Maury, R.C. (1983) Partition coefficients of trace elements - Application to volcanic rocks of St-Vincent, West-Indies. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.47, N.3, P.525-533.
213. Downes, H., Beard, A., Hinton, R. (2004) Natural experimental charges: An ion-microprobe study of trace element distribution coefficients in glass-rich hornblendite and clinopyroxenite xenoliths // Lithos 75 (1-2), P.1-17.
214. Drake M.J., Weill D.F. (1972) New rare earth element standards for electron microprobe analysis. // Chem Geol 10:179-181
215. Drake, M.J. and Weill, D.F. (1975) Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu2+, Eu3+, and Other Ree between Plagioclase Feldspar and Magmatic Liquid - Experimental Study. // Geochimica et Cosmochimica Acta 39(5): 689-712.
216. Drake, M.J. (1972) The distribution of major and trace elements between plagioclase feldspar and magmatic silicate liquid: an experimental study. // University of Oregon, Eugene 256pp
217. Draper, D.S., van Westrenen, W. (2007) Quantifying garnet-melt trace element partitioning using lattice-strain theory: Assessment of statistically significant controls and a new predictive model // Contributions to Mineralogy and Petrology 154 (6), P.731-746.
218. Draper, D.S., Xirouchakis, D., Agee, C.A. (2003) Trace element partitioning between garnet and chondritic melt from 5 to 9 GPa: Implications for the onset of the majorite transition in the martian mantle // Physics of the Earth and Planetary Interiors 139 (1-2), P.149-169.
219. Draper, D. S.; Elkins-Tanton, L. T.; Jewell, J. D.; Thorpe, A.; Agee, C. B. (2004) High Volatile Content and Shallow Melting at the end of the Siberian Flood Basalts: Experimental Results // American Geophysical Union, Fall Meeting, abstract V.53 C-05, стр.?
220. Drexler, J.W., Bornhorst, T.J., Noble, D.C. (1983) Trace-element sanidine/glass distribution coefficients for peralkaline silicic rocks and their implications to peralkaline petrogenesis // Lithos V.16 (4), P.265-271.
221. Duda Antic and Schmincke Hans-Ulrich (1985) Polybaric differentiation of alkali basaltic magmas: evidence from green-core clinopyroxenes (Eifel, FRG) // Contrib Mineral Petrol V.91, I. 4, pp 340-353
222. Dudas, M.J., Schmitt, R.A. and Harward, M.E. (1971) Trace element partitioning between volcanic plagioclase and dacitic pyroclastic matrix. // Earth and Planetary Science Letters 11-5: 440-446.
223. Dunn, T. and Mccallum, I.S. (1982) The Partitioning of Zr and Nb between Diopside and Melts in the System Diopside-Albite-Anorthite. // Geochimica et Cosmochimica Acta 46(4): 623-629.
224. Dunn, T. (1987) Partitioning of Hf, Lu, Ti, and Mn between Olivine, Clinopyroxene and Basaltic Liquid. // Contributions to Mineralogy and Petrology 96(4): 476-484.
225. Dunworth, E.A., Bell, K. (1998) Melilitolites: A new scheme of classification // Canadian Mineralogist 36 (3), P.895-903.
226. Dunworth Elizabeth Ann and Bell Keith (2001) The Turiy Massif, Kola Peninsula, Russia: Isotopic and Geochemical Evidence for Multi-source Evolution // Journal of Petrology V.42 N.2 P.377-405
227. Dunworth, E.A., Wilson, M. (1998) Olivine melilitites of the SW German Tertiary volcanic province: Mineralogy and petrogenesis // Journal of Petrology. 39 (10), P.1805-1836.
228. Echeverria Lina M. and Aitken Bruce G. (1986) Pyroclastic rocks: another manifestationof ultramafic volcanism on Gorgona Island, Colombia // Contrib Mineral Petrol V.92:428 436
229. Eggler David H. and Mysen Bjorn O. (1976) The Role of CO 2 in the Genesis of Olivine Melilitite: Discussion // Contrib. Mineral. Petrol. 55, 231-236
230. Elkins, L., Gaetani, G. and Sims, K. (2008) Partitioning of U and Th during garnet pyroxenite partial melting: Constraints on the source of alkaline ocean island basalts. // Earth and Planetary Science Letters 265 (1-2), P.270-286.

231. Elkins-Tanton Linda T. (2005) Continental magmatism caused by lithospheric delamination // Geological Society of America Special P.388-395
232. Elkins-Tanton Linda T., David S, Draper, Carl B. Agee, Jessica Jewell, Andrew Thorpe, Hess P. C. (2007) The last lavas erupted during the main phase of the Siberian food V.canic province: results from experimental petrology // Contributoin to Mineralogy and Petrology. V.153, P.. 191–209
233. Ellis D.J. (1976) High Pressure Cognate Inclusions in the Newer Volcanics of Victoria // Contrib. Mineral. Petrol V.58, P.149-180
234. Ellison, A.J., Hess, P.C. (1986) Solution behavior of +4 cations in high silica melts: petrologic and geochemical implications // Contributions to Mineralogy and Petrology 94 (3), P.343-351.
235. Engell, J. (1972) A closed system crystal-fractionation model for the agpaitic Ilimaussaq intrusion, South Greenland with special reference to the lujavrites. // Bull. geol. Soc. Denmark, Copenhagen, V.22, P.334-362.
236. Evans, T.M., C. O'Neill, H.St., Tuff, J. (2008) The influence of melt composition on the partitioning of REEs, Y, Sc, Zr and Al between forsterite and melt in the system CMAS // Geochimica et Cosmochimica Acta V.72 (23), P.5708-5721.
237. Joseph M. Evensen and D London (2002) Experimental silicate mineral/melt partition coefficients for beryllium and the crustal Be cycle from migmatite to pegmatite // Geochimica et Cosmochimica Acta V.66, No. 12, P.2239–2265,
238. Evensen, J. and London, D. (2003) Experimental partitioning of Be, Cs, and other trace elements between cordierite and felsic melt, and the chemical signature of S-type granite. // Contributions to Mineralogy and Petrology 144 (6), P.739-757.
239. Ewart, A. and Griffin, W.L. (1994) Application of proton-microprobe data to trace-element partitioning in volcanic rocks // Chemical Geology 117(1-4): 251-284.
240. Ewart A. (1976) A petrological study of the younger Tongau andesites and dacites and the olivine tholeites of Nina Fo'ou island S.W. Pasific. // Contributions to Mineralogy and Petrology V58 N1 p1-21
241. Ewart, A., Bryan, W.B. and Gill, J.B. (1973) Mineralogy and Geochemistry of the Younger Volcanic Islands of Tonga, S. W. Pacific. // J. of Petrology 14(3): 429-465.
242. Exley R.A., Smith J.V. (1982) The role of apatite in mantle enrichment processes and in the Petrogenesis of some alkali basalt suites // Geochimica et Cosmochimica Acta V.46, P.1375-1384
243. Fedele Lorenzo, Alberto Zanetti , Vincenzo Morra , Michele Lustrino , L. Melluso , R. Vannucci (2009) Clinopyroxene/liquid trace element partitioning in natural trachyte–trachyphonolite systems: insights from Campi Flegrei (Southern Italy) // Contrib Mineral Petrol 158:337–356
244. Federico, M., Gianfagna, A., Aurisicchio, C. (1998) Clinopyroxene chemistry of the high-Potassium suite from the Alban Hills, Italy // Mineralogy and Petrology V.39 (1) , P.1-19
245. Fedorenko&Czamanske (1997) Results of New Field & Geochemical Studies of the Volcanic & Intrusive Rocks of the Maymecha-Kotuy Area Siberian Flood-Basalt Province Russia // International Geology Review V.39 P.479-531.
246. Feineman, M., Ryerson, F., Depaulo, D. and Plank, T. (2007) Zoisite-aquious fluid trace element partitioning with implications for subduction zone fluid composition. // Chemical Geology 239: 250-265.
247. Fialin, M., Rémy, H., Richard, C., Wagner, C. (1999) Trace element analysis with the electron microprobe: New data and perspectives // American Mineralogist 84 (1-2), P.70-77.
248. Fitton, J.G., and D.J. Hughes. (1977) Petrochemistry of the Volcanic Rocks of the Island of Principe, Gulf of Guinea. // Contrib. Mineral. Petrol. V.64, P.257-272.
249. Flehoc, C., Rotach-Toulhoat, N., Villemant, B. (1987) Repartition de l'uranium dans les roches volcaniques par fission neutronique induite. // Bulle tin de Minéra lo â ie, 110 , 335-344
250. Foley, S. and Jenner, G. (2004) Trace element partitioning in lamproitic magmas - the Gaussberg olivine leucitite. // Lithos 75 (1-2), P.19-38.
251. Foley, S.F., Venturelli, G., Green, D.H., Toscani, L. (1987) The ultrapotassic rocks: characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models. // Earth Sci. Rev. V.24, P.81–134.
252. Foley, S.F., Jackson, S.E., Fryer, B.J., Greenough, J.D. and Jenner, G.A. (1996) Trace element partition coefficients for clinopyroxene and phlogopite in an alkaline lamprophyre from Newfoundland by LAM-ICP-MS. // Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (4), P.629-638.

253. Foley, S.F., Barth, M.G. and Jenner, G.A. (2000) Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas. // Geochimica et Cosmochimica Acta 64 (5), P.933-938.
254. Foley S.F., Andronikov A.V., Melzer S. (2002) Petrology of ultramafic lamprophyres from the Beaver Lake area of Eastern Antarctica and their relation to the breakup of Gondwanaland // Mineralogy and Petrology. 74 (2-4), P.361-384.
255. Forsythe, L.M., Nielsen, R.L. and Fisk, M.R. (1994) High-Field-Strength Element Partitioning between Pyroxene and Basaltic to Dacitic Magmas. // Chemical Geology 117 (1-4): 107-125.
256. L. Francalanci, A. Peccerillo and G. Poli (1987) Partition coefficients for minerals in potassium-alkaline rocks: Data from Roman province (Central Italy) // eochemical Journal V.21,pp.1-10
257. Don Francis, William Minarik (2008) Aluminum-dependent trace element partitioning in clinopyroxene // Contrib Mineral Petrol 156:439–451
258. Frei, D., Liebscher, A., Wittenberg, A., Shaw, C.S.J. (2003) Crystal chemical controls on rare earth element partitioning between epidote-group minerals and melts: An experimental and theoretical study // Contributions to Mineralogy and Petrology 146 (2), P.192-204.
259. Frei, D., Liebscher, A., Franz, G., Wunder, B., Klemme, S., Blundy, J. (2009) Trace element partitioning between orthopyroxene and anhydrous silicate melt on the lherzolite solidus from 1.1 to 3.2 GPa and 1,230 to 1,535°C in the model system Na2O-CaO-MgO-Al2 O3-SiO2 // Contributions to Mineralogy and Petrology 157 (4), P.473-490.
260. Fretzdorff, S., Stoffers, P., Devey, C.W., Munschy, M. (1998) Structure and morphology of submarine volcanism in the hotspot region around Reunion island, western Indian Ocean // Marine Geology V.148 (1-2), P.39-53.
261. Fujii, T., and Scarfe, C.M., (1985) Compositions of liquids coexisting with spinel lherzolite at 10 kbar and the genesis of MORBs. // Contr. Miner. Petrol. 90:18-28.
262. Fujimaki, H. (1986) Partition-Coefficients of Hf, Zr, and Ree between Zircon, Apatite, and Liquid. // Contributions to Mineralogy and Petrology 94(1): 42-45.
263. Fujimaki, H. Tatsumoto, M, and Aoki, K. (1984) Partition coefficients of Hf, Zr, and REE between phenocrysts and groundmasses. // Journal of Geophysical Research 89(B1) P.662-672.
264. Fujinawa A. and Green T. H. (1997) Partitioning behaviour of Hf and Zr between amphibole, clinopyroxene, garnet and silicate melts at high pressure. // Eur. J. Mineral. 9 (2), P.379-391.
265. Furman, T., Frey, F.A. and Park, K.H. (1991) Chemical Constraints on the Petrogenesis of Mildly Alkaline Lavas from Vestmannaeyjar, Iceland - the Eldfell (1973) and Surtsey (1963-1967) Eruptions. // Contributions to Mineralogy and Petrology 109 (1): 19-37.
266. Gaetani, G.A. and Grove, T.L. (1995) Partitioning of rare earth elements between clinopyroxene and silicate melt Crystal-chemical controls // Geochimica et Cosmochimica Acta 59 (10), P.1951-1962
267. Gaetani, G.A. and Grove, T.L. (1997) Partitioning of moderately siderophile elements among olivine, silicate melt, and sulfide melt: Constraints on core formation in the Earth and Mars // Geochimica et Cosmochimica Acta V.61 (9), P.1829-1846.
268. Gaetani, G. (2004) The influence of melt structure on trace element partitioning near the peridotite solidus. // Contributions to Mineralogy and Petrology 147 (5), P.511-527.
269. Gaetani, G., Kent, A., Grove, T., Hutchenson, I. and Stolper, E. (2003) Mineral/melt partitioning of trace elements during hydrous peridotite partial melting. // Contributions to Mineralogy and Petrology V.145 (4), P.391-405.
270. Gallahan, W.E. and Nielsen, R.L. (1992) The Partitioning of Sc, Y, and the Rare-Earth Elements between High-Ca Pyroxene and Natural Mafic to Intermediate Lavas at 1-Atmosphere // Geochimica et Cosmochimica Acta 56 (6): 2387-2404.
271. Garcia, M. O., F. A. Frey, and D. G. Grooms. (1986) Petrology of volcanic rocks from Kaula Island, Hawaii Implications for the origin of Hawaiian phonolites // Contrib Mineral Petrol V.94, P.461-471
272. Garg A.N. (1981) The role of crystal chemical effects in zirconium-hafnium fractionation in aceanic basalts from Ascension island. // Chem. Geol. V34 N3/4 235-241
273. Gasparik, T. and Drake, M.J. (1995) Partitioning of elements among two silicate perovskites, superphase B, and volatile-bearing melt at 23 Gpa and 1500-1600C. // Earth and Planetary Science Letters 134: 307-318.

274. Geßmann, C.K., Rubie, D.C. (1998) The effect of temperature on the partitioning of nickel, cobalt, manganese, chromium, and vanadium at 9 GPa and constraints on formation of the Earth's core // Geochimica et Cosmochimica Acta V.62 (5), P.867-882.
275. GEE LAUREN L. AND SACK RICHARD O. (1988) Experimental Petrology of Melilite Nephelinites // Jornal of Petrology V.29, Pin 6, P. 1233-1255.
276. GEOROCK () // GEOROCK http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc
277. Gessmann, C.K., Rubie, D.C., McCammon, C.A. (1999) Oxygen fugacity dependence of Ni, Co, Mn, Cr, V, and Si partitioning between liquid metal and magnesiowustite at 9-18 GPa and 2200°C // Geochimica et Cosmochimica Acta V.63 (11-12), P.1853-1863.
278. Ghiorso, M.S., Carmichael, I.S.E. (1981) A FORTRAN IV computer program for evaluating temperatures and oxygen fugacities from the compositions of coexisting iron-titanium oxides // Computers and Geosciences V.7 (1), P.123-129.
279. Ghiorso, M.S., Sack, O. (1991) Fe-Ti oxide geothermometry: thermodynamic formulation and the estimation of intensive variables in silicic magmas // Contributions to Mineralogy and Petrology 108 (4), P.485-510.
280. Ghiorso, M.S. (1985) Chemical mass transfer in magmatic processes - I. Thermodynamic relations and numerical algorithms // Contributions to Mineralogy and Petrology 90 (2-3), P.107-120.
281. Ghiorso, M.S. (2004) An equation of state for silicate melts. III. Analysis of stoichiometric liquids at elevated pressure: Shock compression data, molecular dynamics simulations and mineral fusion curves // American Journal of Science 304 (8-9), P.752-810.
282. Giannetti, B., Luhr, J.F. (1990) Phlogopite-clinopyroxenite nodules from high-K magmas, Roccamonfina Volcano, Italy: evidence for a low-pressure metasomatic origin // Earth and Planetary Science Letters 101 (2-4), P.404-424.
283. Gill J.B. (1978) Role of trace element partition coefficients in models of andesite genesis. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.42, N 6A, P.709-724.
284. Ginibre, C., Wörner, G., Kronz, A. (2004) Structure and dynamics of the Laacher See magma chamber (Eifel, Germany) from major and trace element zoning in sanidine: A cathodoluminescence and electron microprobe study // Journal of Petrology V.45 (11), P.2197-2223.
285. Giret A. (1983) Le Plutonisme oceanique intraplaque: exemple des oles Kergulen. // CNFRA. N54. P.290.
286. Girnis, A.V., Bulatov, V.K., Lahaye, Y., Brey, G.P. (2006) Partitioning of trace elements between carbonate-silicate melts and mantle minerals: Experiment and petrological consequences // Petrology, 14 V.5, P.492-514.
287. Graham, D.W., Zindler, A., Kurz, M.D., Jenkins, W.J., Batiza, R., Staudigel, H. (1988) He, Pb, Sr and Nd isotope constraints on magma genesis and mantle heterogeneity beneath young Pacific seamounts // Contributions to Mineralogy and Petrology 99 (4), P.446-463.
288. Gramenitskii, E.N., Shchekina, T.I. (2005) Behavior of rare earth elements and yttrium during the final differentiation stages of flourine-bearing magmas // Geochemistry International V.43 (1), P.45-59.
289. Grant K. J. and Wood B.J. (2007) Olivine-melt partitioning and Henry's Law revisited. // Abstract 11th Exp. Conference. 1 p.
290. Green, T.H., Adam, J. (2003) Trace element partitition coefficients for mica and variety of mantle derived melts an fluids. // Abstr. P.1
291. Green, T.H. and Pearson, N.J. (1983) Effect of pressure on rare earth element partition coefficients in common magmas. // Nature V.305 (5933), P.414-416.
292. Green, T.H. and Pearson, N.J. (1985) Experimental determination of REE partition coefficients between amphibole and basaltic to andesitic liquids at high pressure. // Geochimica et Cosmochimica Acta 49 (6), P.1465-1468.
293. Green, T.H. and Pearson, N.J. (1985) Rare earth element partitioning between clinopyroxene and silicate liquid at moderate to high pressure. // Contributions to Mineralogy and Petrology 91 (1), P.24-36.
294. Green, T.H. and Pearson, N.J. (1987) An experimental study of Nb and Ta partitioning between Ti-rich minerals and silicate liquids at high pressure and temperature. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.51 N1 p.55-62
295. Green D.H., Ringwood A.E. (1967) The genesis of basaltic magmas // Contrib. Mineral. Petrol. V.15. P.103-190.

296. Green, T.H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis - Sedona 16 years later // Chemical Geology V.117 (1-4), P.1-36.
297. Green, T.H. (1995) Experimental versus natural two-mineral partition coefficients: a 'high-tech' controversy // International Geology Review 37 (10), P.851-865.
298. Green, T.H., Sie, S.H., Ryan, C.G. and Cousens, D.R. (1989) Proton microprobe - determined partitioning of Nb, Ta, Zr, Sr and Y between garnet, clinopyroxene and basaltic magma at high pressure and temperature // Chemical Geology V. 74, I. 3-4, P.201-216
299. Green, T.H., Adam, J., Siel, S.H. (1992) Trace element partitioning between silicate minerals and carbonatite at 25 kbar and application to mantle metasomatism // Mineralogy and Petrology 46 (3), P.179-184.
300. Green, T.H., Adam, J., Site, S.H. (1993) Proton microprobe determined trace element partition coefficients between pargasite, augite and silicate or carbonatitic melts. // EOS 74: 340.
301. Green, T., Blundy, J., Adam, J. and Yaxley, G. (2000) SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2-7.5 Gpa and 1080-1200C. // Lithos 53 (3-4), P.165-187.
302. Grutzeck M.W , Kridolbaug S.J., Weill D.R. (1973) REE partitioning between diopside and silicate liquid. // EOS V.54, P.1222
303. Grutzeck M., Kridelbaugh S., Weill D.F. (1974) The distribution of Sr and REE between diopside and silicate liquid. // Geophysical Research Letters V1 N6 p273-275
304. Guo, J., Green, T.H. (1989) Barium partitioning between alkali feldspar and silicate liquid at high temperature and pressure // Contributions to Mineralogy and Petrology 102 (3), P.328-335.
305. Guo, J., Green, T.H. (1990) Experimental study of barium partitioning between phlogopite and silicate liquid at upper-mantle pressure and temperature // Lithos V.24, I. 2, P.83-95.
306. Hack, P.J., Nielsen, R.L. and Johnston, A.D. (1994) Experimentally determined rare-earth element and Y partitioning behavior between clinopyroxene and basaltic liquids at pressures up to 20 kbar. // Chemical Geology V.117 P.89-105.
307. Häkli, T.A., Wright, T.L. (1967) The fractionation of nickel between olivine and augite as a geothermometer // Geochimica et Cosmochimica Acta 31 (5), P.877-884.
308. Halliday, A.N., Lee, D.-C., Tommasini, S., Davies, G.R., Paslick, C.R., Godfrey Fitton, J., James, D.E. (1995) Incompatible trace elements in OIB and MORB and source enrichment in the sub-oceanic mantle // Earth and Planetary Science Letters 133 (3-4), P.379-395.
309. Hanchar, J.M., van Westrenen, W. (2007) Rare earth element behavior in zircon-melt systems // Elements V.3 (1) , P.37-42.
310. Hansen John Rose and Sorensen Henning (2002) Geology of the Lujavrites from the Ilimaussaq alkaline complex South Greenland, with information from seven bore holes. // Contribution to the Mineralogy of Ilimaussaq P.109, 40.
311. B.Hanson and J.H. Jones (1998) The systematics of Cr3+ and Cr2+ partitioning between olivine and liquid in the presence of spinel // American Mineralogist, V.83, P.669–684,
312. Hanson, G. N. (1977) Geochemical evolution of the suboceanic mantle // Journal of the Geological Society V.134, P.235-253.
313. Harlow, G.E., Davies, R. (2004) Status report on stability of K-rich phases at mantle conditions // Lithos V.77 (1-4 SPEC. ISS.), P.647-653.
314. Harrison W.J ., Wood B.J. (1980) An experimental investigation of the partitioning of TR between garnet and liquid with reference to the role of effect equlibria. // Contributions to Mineralogy and Petrology 72 (2), P.145-155.
315. Harrison W.J. (1981) Partitioning of REE between mineral and coexisting melts during partial melting of a garnet lherzolite. // American Mineralogist V66 N3-4 p242-259
316. Hart, S.R. and Brooks, C. (1974) Clinopyroxene-matrix partitioning of K, Rb, Cs, Sr and Ba. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.38, N 12, P.1799-1806.
317. Hart, S.R. and Davis, K.E. (1978) Nickel partitioning between olivine and silicate melt. // Earth and Planetary Science Letters 40: 203-219.
318. Hart, S.R. and Dunn, T. (1993) Experimental cpx/melt partitioning of 24 trace elements. // Contributions to Mineralogy and Petrology 113: 1-8.
319. Hart, S.R. (1984) A large scale isotopic anomaly in the Southern Hemisphere mantle. // Nature V.309, 753–757.

320. Hauri, E.H., Wagner, T.P. and Grove, T.L. (1994) Experimental and natural partitioning of Th, U, Pb and other trace elements between garnet, clinopyroxene and basaltic melts. // Chemical Geology 117 (1-4), P.149-166.
321. Hawkesworth C.J., Pearson D.G., Turner S.P. (1999) Chemical and temporal variations in the Earth's lithosphere. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 357, P.647-669
322. Hawthorne, F.C., Cooper, M., Bottazzi, P., Ottolini, L., Ercit, T.S., Grew, E.S. (1995) Micro-analysis of minerals for boron by SREF, SIMS and EMPA: a comparative study // Canadian Mineralogist V.33 (2), P.389-397.
323. Heber, V., Brooker, R., Kelley, S. and Wood, B. (2007) Crystal-melt partitioning of noble gases (helium, neon, argon, krypton, xenon) for olivine and clinopyroxene. // Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (4), P.1041-1061.
324. Hegner, E., Walter, H.J., Satir, M. (1996) Pb-Sr-Nd isotopic compositions and trace element geochemistry of megacrysts and melilitites from the Tertiary Urach volcanic field: Source composition of small volume melts under SW Germany // Contributions to Mineralogy and Petrology V.122 (3), P.322-335
325. Heinonen Jussi, S. Luttinen, Arto V (2010) Mineral chemical evidence for extremely magnesian subalkaline melts associated with the Karoo large igneous province // Mineralogy and Petrology, V.99, N 3-4, 201-217
326. Hellebrand, E., Snow, J.E., Mostefaoui, S., Hoppe, P. (2005) Trace element distribution between orthopyroxene and clinopyroxene in peridotites from the Gakkel Ridge: A SIMS and NanoSIMS study // Contributions to Mineralogy and Petrology 150 (5), P.486-504.
327. Helly, J., Staudigel, H., Koppers, A. (2003) Scalable models of data sharing in Earth sciences // Geochemistry, Geophysics, Geosystems 4 (1), art.P.1010
328. Henderson, P. (1979) Rare earth element partition between sphene, apatite and other coexisting minerals of the Kangerdlugssuaq intrusion, E. Greenland // Contributions to Mineralogy and Petrology V.72 (1), P.81-85.
329. Henderson, C.M.B., Redfern, S.A.T., Smith, R.I., Knight, K.S., Charnock, J.M. (2001) Composition and temperature dependence of cation ordering in Ni-Mg olivine solid solutions: A time-of-flight neutron powder diffraction and EXAFS study // American Mineralogist 86 (10), P.1170-1187.
330. Herzberg, C., O'Hara, M.J. (2002) Plume-associated ultramafic magmas of phanerozoic age // Journal of Petrology. 43 (10), P.1857-1883.
331. Hewitt, I.J., Fowler, A.C. (2008) Partial melting in an upwelling mantle column // Proc. of the R. Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, V.464 (2097), P.2467-2491.
332. Higuchi, H. and Nagasawa, H. (1969) Partition of trace elements between rock-forming minerals and the host volcanic rocks. // Earth and Planetary Science Letters V.7, N 3, P.281-287.
333. Hildner, E., A. Klugel, F.Hauff. (2011) Magma storage and ascent during the 1995 eruption of Fogo, Cape Verde Archipelago. // Contrib. Mineral. Petrol. V.162, P.751–772.
334. Hill, E., Wood, B. and Blundy, J. (2000) The effect of Ca-Tschermaks component on trace element partitioning between clinopyroxene and silicate melt. // Lithos 53 (3-4), P.203-215.
335. Hilyard, M., Nielsen, R.L., Beard, J.S., Patino-Douce, A. and Blencoe, J. (2000) Experimental determination of the partitioning behavior of rare Earth and high field strength elements between paragasitic amphibole and natural silicate melts. // Geochimica et Cosmochimica Acta 64: 1,103-1,120.
336. Hirose, K., Shimizu, N., van Westrenen, W., Fei, Y. (2004) Trace element partitioning in Earth's lower mantle and implications for geochemical consequences of partial melting at the core-mantle boundary // Physics of the Earth and Planetary Interiors 146 (1-2), P.249-260.
337. Hirschmann, M.M., Baker, M.B., Stolper E. M. (1998) The effect of alkalis on the silica content of mantle-derived melts // Geochimica et Cosmochimica Acta V.62 N.5, P.883-902.
338. Hirschmann, M.M., Ghiorso, M.S., Stolper, E.M. (1999) Calculation of peridotite partial melting from thermodynamic models of minerals and melts. II. Isobaric variations in melts near the solidus and owing to variable source composition // Journal of Petrology V.40 (2), P.297-313.
339. Hoernle K., Schmincke H.-U. (1993) The petrology of the tholeiites through melilite nephelinites on Gran Canaria, Canary Islands: crystal fractionation, accumulation, and depths of melting. // Journal of Petrology. V.34, N.3, P.573-597.
340. Hoernle K, Schmincke H-U (1993) The role of partial melting in the 15-Me geochemical evolution of Gran Canaria: a Nob model for the Canary hotspot. // J Petrol 34: 599-626

341. Hofmann A.W. (1997) Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism. // Nature. 385 (6613), P.218-229.
342. Horn, I., Foley, S.F., Jackson, S.E. and Jenner, G.A. (1994) Experimentally determined partitioning of high field strength- and selected transition elements between spinel and basaltic melt. // Chemical Geology 117 (1-4), P.193-218.
343. Horng, W.-S., Hess, P.C. (2000) Partition coefficients of Nb and Ta between rutile and anhydrous haplogranite melts // Contributions to Mineralogy and Petrology 138 (2), P.176-185.
344. Huang F., C.C. Lundstrom, W.F. McDonough (2006) Effect of melt structure on trace-element partitioning between clinopyroxene and silicic, alkaline, aluminous melts // American Mineralogist, 91 (8-9), P.1385-1400.
345. Huang Hui, Yaoling Niu, Zhao Zhidan, Hei Huixin, Zhu Dicheng (2011) On the Enigma of Nb-Ta and Zr-Hf Fractionation—A Critical Review // Journal of Earth Science V.22, No. 1, P.52–66
346. Huppert, H.E., Sparks, R.S.J. (1984) Double-diffusive convection due to crystallization in magmas. // Annual review of Earth and planetary sciences. V.12, P.11-38.
347. Icenhower, J.P. and London, D. (1996) Experimental partitioning of Rb, Cs, Sr, and Ba between alkali feldspar and peraluminous melt. // American Mineralogist 81 (5-6), P.719-734.
348. Ichiyama Y., Ishiwatari A. (2005) HFSE-rich picritic rocks from the Mino accretionary complex, southwestern Japan // Contributions to Mineralogy and Petrology. 149 (4), P.373-387.
349. Ionov D.A. , A-W. Hofmann (1995) Nb-Ta-rich mantle amphiboles and micas: Implications for subduction-related metasomatic trace element fractionations // Earth and Planetary Science Letters 131 (3-4), P.341-356
350. Irvine, T.N. and Kushiro, I. (1976) Partitioning of Ni and Mg between olivine and silicate liquids. // Yearbook of the Carnegie Institute of Washington 75: 668-675.
351. Irving, A.J. and Frey, F.A. (1976) Effect of Composition on Partitioning of Rare-Earth Elements, Hf, Sc and Co between Garnet and Liquid - Experimental and Natural Evidence. // EOS, Transactions of the American Geophysical Union 57(4): 339-339.
352. Irving, A.J. and Frey, F.A. (1977) Experimental partitioning of trace elements between garnet and hydrous acidic melt. // Marine Geology 59-61. P.59-61.
353. Irving, A.J., Frey, F.A. (1978) Distribution of Trace-Elements between Garnet Megacrysts and Host Volcanic Liquids of Kimberlitic to Rhyolitic Composition. // Geochimica et Cosmochimica Acta 42 (NA6) P.771-787.
354. Irving, A.J. and Frey, F.A. (1984) Trace element abundances in megacrysts and their host basalts: Constraints on partition coefficients and megacryst genesis // Geochimica et Cosmochimica Acta 48 (6), P.1201-1221.
355. Irving A.J., Green D.H. (2008) Phase relationships of hydrous alkalic magmas at high pressures: Production of nepheline hawaiitic to mugearitic liquids by amphibole-dominated fractional crystallization within the lithospheric mantle // Journal of Petrology. V.49 N. 4 P.741-756
356. Irving, A.J. (1978) A review of Experimental Studies of Crystal-Liquid Trace-Element Partitioning. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.42, N 6A, P.743-770.
357. Ishimaru, S., Arai, S. (2008) Nickel enrichment in mantle olivine beneath a volcanic front // Contributions to Mineralogy and Petrology V.156, N.1, P.119-131
358. Ivanikov, V.V., Rukhlov, A.S., Bell, K. (1998) Magmatic evolution of the melilitite-carbonatite-nephelinite dyke series of the Turiy Peninsula (Kandalaksha Bay, White Sea, Russia). // Journal of Petrology. V.39 N11-12, P.2043–2059
359. Ivanov, A.V. (2007) Evaluation of different models for the origin of the Siberian Traps // Special Paper of the Geological Society of America, (430), 669-691
360. Ivanov, A.V., Rasskazov, S.V., Feoktistov, G.D., He, H., Boven, A. (2005) 40Ar/39Ar dating of Usol'skii sill in the south-eastern Siberian Traps Large Igneous Province: Evidence for long-lived magmatism // Terra Nova, 17 (3), 203-208
361. Janney P.E., Le Roex A.P., Carlson R.W., Viljoen K.S. (2002) A chemical and multi-isotope study of the Western Cape olivine melilitite province, South Africa: Implications for the sources of kimberlites and the origin of the HIMU signature in Africa. // Journal of Petrology. 43 (12), P.2339-2370.
362. Jeffries T.E., W.T. Perkins, N.J.G. Pearce (1995) Measurements of trace elements in basalts and their phenocrysts by laser probe microanalysis inductively coupled plasma mass spectrometry (LPMA-ICP-MS) // Chemical Geology 121 (1-4), P.131-144

363. Jenner, G.A., Foley, S.F., Jackson, S.E., Green, T.H., Fryer, B.J., Longerich, H.P. (1993) Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS). // Geochimica et Cosmochimica Acta 57 (23-24), P.5099-5103
364. Jenner, G.A., Foley, S.F., Jackson, S.E., Green, T.H., Fryer, B.J. and Longerich, H.P. (1994) Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS). // Geochimica et Cosmochimica Acta 57 (23-24): 5099-5103
365. Jensen B.B. (1973) Patterns of trace elements partitioning. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.37, N 10, P.2227-2242.
366. Jochum K.P., McDonough W.F., Palme H., Spette B. (1989) Compositional constrants on the continental litospheric mantle from trace elements in spinel peridotite xenoliths. // Nature V.340 N6234 p548-550
367. John Timm, Reiner Klemd, Stephan Klemme, Jorg A. Pfander, J. Elis Hoffmann, Jun Gao (2011) Nb–Ta fractionation by partial melting at the titanite–rutile transition // Contrib Mineral Petrol 161:35–45
368. Johnson, K.T.M. and Kinzler, R.J. (1989) Partitioning of REE, Ti, Zr, Hf, and Nb between clinopyroxene and basaltic liquid: an ion microprobe study. // EOS 70: 1,388.
369. Johnson, K.T.M. (1994) Experimental cpx/ and garnet/melt partitioning of REE and other trace elements at high pressures; petrogenetic implications.. // Mineralogical Magazine V.58: 454-455.
370. Kevin T.M. Johnson (1998) Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high-field-strength elements between clinopyroxene, garnet, and basaltic melt at high pressures // Contrib Mineral Petrol 133: 60–68
371. Johnston, A.D., Schwab, B.E. (2004) Constraints on clinopyroxene/melt partitioning of REE, Rb, Sr, Ti, Cr, Zr, and Nb during mantle melting: First insights from direct peridotite melting experiments at 1.0 GPa // Geochimica et Cosmochimica Acta V.68 (23), P.4949-4962.
372. Jones A.P. Peckett A. (1980) Zirconium-bearing aegirines from Montzfeldt, South Greenland // Mineralogy and Petrology V.75, P.251-255
373. John H. Jones (1984) Temperature- and pressure-independent correlations of olivine-liquid partition coefficients and their application to trace element partitioning // Contrib Mineral Petrol 88:126-I32
374. Jones A. P. (1984) Mafic silicates from the nepheline syenites of the Motzfeldt centre, South Greenland // Mineral. Magaz V.48. N.346, 1-12
375. Jones, J.H. (1995) Experimental Trace Element Partitioning // Rock Physics and Phase Relations A Handbook of Physical Constants AGU Reference P.73-105
376. Jurewicz, A.J.G., Watson, E.B. (1988) Cations in olivine, Part 1: Calcium partitioning and calcium-magnesium distribution between olivines and coexisting melts, with petrologic applications // Contributions to Mineralogy and Petrology 99 (2), P.176-185.
377. Kamenetsky, V.S., De Vivo, B., Naumov, V.B., Kamenetsky, M.B., Menagh, T.P., Van Achterbergh, E., Ryan, C.G., Davidson, P. (2003) Magmatic inclusions in the search for natural silicate-salt melt immiscibility: Methodology and examples // Developments in Volcanology 5 (C), P.65-82.
378. Kamo S., Czamanske G., Amelin Yu., Fedorenko V., Davis D., Trofimov V. (2003) Rapid eruption of Siberian flood-volcanic rocks and evidence for coincidence with the Permian-Triassic boundary and mass extinction at 251 Ma // Earth and Planetary Science Letters 214. P.75-91.
379. Kar, A., Weaver, B., Davidson, J., Colucci, M. (1998) Origin of differentiated volcanic and plutonic rocks from Ascension Island, South Atlantic Ocean // Journal of Petrology. V.39, N.5, P.1009-1024.
380. Karner, J., Papike, J.J., Shearer, C.K. (2006) Comparative planetary mineralogy: Pyroxene major- and minor-element chemistry and partitioning of vanadium between pyroxene and melt in planetary basalts // American Mineralogist 91 (10), P.1574-1582.
381. Karner, J.M., Papike, J.J., Shearer, C.K., McKay, G., Le, L., Burger, P. (2007) Valence state partitioning of Cr and V between pyroxene-melt: Estimates of oxygen fugacity for martian basalt QUE 94201 // American Mineralogist, 92 (7), P.1238-1241.
382. Karner, J.M., Papike, J.J., Sutton, S.R., Shearer, C.K., McKay, G., Le, L., Burger, P. (2007) Valence state partitioning of Cr between pyroxene-melt: Effects of pyroxene and melt

composition and direct determination of Cr valence states by XANES. Application to Martian basalt QUE 94201 composition // American Mineralogist, 92 (11-12), P.2002-2005.
383. Karner, J.M., Papike, J.J., Sutton, S.R., Shearer, C.K., Burger, P., McKay, G., Le, L. (2008) Valence state partitioning of V between pyroxene-melt: Effects of pyroxene and melt composition, and direct determination of V valence states by XANES. Application to Martian basalt QUE 94201 composition // Meteoritics and Planetary Science 43 (8), P.1275-1285.
384. Karner J.M., J.J. Papike , S.R. Sutton, C.K. Shearer, P. Burger, G. McKay , L. Le. (2008) Valence state partitioning of vanadium between pyroxene-melt: effects of pyroxene and melt composition and direct determination of V valence by XANES. // Lunar and Planetary Science XXXIX P.1110
385. Kato T., Irifume T., Ringwood A.E. (1987) Majorite partition behavior and petrogenesis of the earth's upper mantle. // Geophysical Research Letters V14 N5 p546-549
386. Kato, T., Ringwood, A.E. and Irifune, T. (1988) Experimental-Determination of Element Partitioning between Silicate Pervoskites, Garnets and Liquids - Constraints on Early Differentiation of the Mantle. // Earth and Planetary Science Letters 89-1: 123-145.
387. Kawabata, H., T. Hanyu, Jun-Ichi Qing Chang, Kimura, A. R. L. Nichols, and Y. Tatsumi. (2011) The Petrology and Geochemistry of St. Helena Alkali Basalts: Evaluation of the Oceanic Crust-recycling Model for HIMU OIB. // Journal of Petrology V.52 N. 4 P.791-838
388. Kay R.W., Gast P.W. (1973) The rare earth content and origin of alkali-rich basalts // J. of Geology V81 p653-682
389. Kazuhira S. (1981) Grain boundary concentration of REE element in a hornblendit cumulate. // Geochemical Journal V15 N6 p29-38
390. Kennedy, A.K., Lofgren, G.E. and Wasserburg, G.J. (1993) An Experimental-Study of Trace-Element Partitioning between Olivine, Ortho-Pyroxene and Melt in Chondrules - Equilibrium Values and Kinetic Effects. // Earth and Planetary Science Letters. V.115(1-4): P.177-195
391. Kennedy, A.K., Lofgren, G.E., Wasserburg, G.J. (1994) Trace-element partition coefficients for perovskite and hibonite in meteorite compositions // Chemical Geology 117 (1-4), P.379-390.
392. SHANTANU Keshav, ALEXANDRE CORGNE, GUDMUNDUR H. GUDFINNSSON, MICHAEL BIZIMIS, WILLIAM F. MCDONOUGH and YINGWEI FEI (2005) Kimberlite petrogenesis: Insights from clinopyroxene-melt partitioning experiments at 6GPa in the CaO-MgO-Al2O3-SiO2-CO2 system // Geochimica et Cosmochimica Acta V.69, No. 11, P.2829–2845,
393. Kinzler, R.J., Grove, T.L. (1992) Primary magmas of mid-ocean ridge basalts 1. Experiments and methods // Journal of Geophysical Research 97 (B5), P.6885-6906.
394. Kinzler, R.J., Grove, T.L. (1992) Primary magmas of mid-ocean ridge basalts 2. Applications // Journal of Geophysical Research 97 (B5), P.6907-6926.
395. Kinzler, R.J., Grove, T.L. and Recca, S.I. (1990) An experimental-Study on the effect of temperature and melt composition on the partitioning of Nickel between olivine and silicate melt. // Geochimica et Cosmochimica Acta 54(5): 1255-1265.
396. Kjarsgaard B.A. (1998) Phase relations of a carbonated high-CaO nephelinite at 0.2 and 0.5 GPa // Journal of Petrology. 39 (11-12), P.2061-2075.
397. Klausen, M.B. (2004) Geometry and mode of emplacement of the Thverartindur cone sheet swarm, SE Iceland // Journal of Volcanology and Geothermal Research 138 (3-4), P.185-204.
398. Klein M, Stosch H.G., Seck H.A. (1997) Partitioning of high field –strength and rare-earth elements between amphibole and quartz-dioritic to tonalitic melts: an experimental study experimental study // Chemical Geology V137 P.257-271
399. Klein, M., Stosch, H.-G., Seck, H.A., Shimizu, N. (2000) Experimental partitioning of high field strength and rare earth elements between clinopyroxene and garnet in andesitic to tonalitic systems // Geochimica et Cosmochimica Acta 64 (1), P.99-115.
400. Klemme, S., Dalpé, C. (2003) Trace-element partitioning between apatite and carbonatite melt // American Mineralogist 88 (4), P.639-646.
401. Klemme, S. Meyer H.P. (2003) Trace element partitioning between baddeleyite and carbonatite melt at high pressures and high temperatures. // Chemical Geology 199 (3-4), P.233-242.
402. Klemme, S. (2003) Trace element partitioning between apatite and carbonatite melt. // American Mineralogist 88: 639-646.

403. Klemme, S., van der Laan, S.R., Foley, S.F., Günther, D. (1995) Experimentally Determined Trace and Minor Element Partitioning between Clinopyroxene and Carbonatite Melt under Upper-Mantle Conditions. // Earth and Planetary Science Letters 133 (3-4), P.439-448
404. Klemme, S., Blundy, J.D., Wood, B.J. (2002) Experimental constraints on major and trace element partitioning during partial melting of eclogite // Geochimica et Cosmochimica Acta V.66, No. 17, P.3109–3123,
405. Klemme, S., Prowatke, S. and Hametner, K. (2005) The partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: Implications for subduction zones. // Geochimica et Cosmochimica Acta 69 (9), P.2361-2371.
406. Klemme, S., Gunther, D., Hametner, K., Prowatke, S. and Zack, T. (2006) The partitioning of trace elements between ilmenite, ulvospinel, armalcolite and silicate melts with implications for the early differentiation of the moon. // Chemical Geology 234: 251-263.
407. Klemme, K., Blundy, J. and Green, T. (2008) Trace element partitioning and accessory phase saturation during H2O-saturated melting pf basalt with implications for subduction zone chemical fluxes. // Journal of Petrology 49 (3), P.523-553.
408. Klimm Kevin, Jon D. Blundy And Trevor H. Green (2008) Trace Element Partitioning and Accessory Phase Saturation during H2O-Saturated Melting of Basalt with Implications for Subduction Zone Chemical Fluxes // Journal of petrology V.49, N3, P.523-553
409. Kogarko L.N., Ryabchikov I.D. (2000) Geochemical evidence for meimechite magma generation in the subcontinental lithosphere of Polar Siberia. // Journal of Asian Earth Sciences. N. 18, P.195–203.
410. Kogiso T., Hirschmann M.M., Reiners P.W. (2004) Length scales of mantle heterogeneities and their relationship to ocean island basalt geochemistry. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 68 (2), P.345-360.
411. Kohn, S.C. and Schofield, P.F. (1994) The importance of melt composition in controlling trace-element behaviour: an experimental study of Mn and Zn partitioning between forsterite and silicate melts // Chemical Geology 117 V.117, Issues 1-4, P.73-87
412. Kohn, S.C., Charnock, J.M., Henderson, C.M.B., Greaves, G.N. (1990) The structural environments of trace elements in dry and hydrous silicate glasses; a manganese and strontium K-edge X-ray absorption spectroscopic study // Contributions to Mineralogy and Petrology 105 (3), P.359-368.
413. Konig Stephan, Schuth Stephan (2011) Deep melting of old subducted oceanic crust recorded by superchondritic Nb/Ta in modern island arc lavas // Earth and Planetary Science Letters 301 265–274
414. Konzett, J., Fei, Y. (2000) Transport and storage of potassium in the earth's upper mantle and transition zone: An experimental study to 23 GPa in simplified and natural bulk compositions // Journal of Petrology V.41 N.4 P.583-603
415. Korringa M.K., Noble D.C. (1971) Distribution of Sr and Ba between natural feldspar and igneous melt. // Earth and Planetary Science Letters V.11, N 2, P.147-151.
416. Kovalenko, V.I., Ryabchikov, I.D., Antipin, V.S. (1986) Empirical formulas for the temperature and mineral-composition dependence of strontium and barium distribution coefficients in magmatic rocks. // Geochemistry International 23 (2), P.153-170.
417. Kovalenko V. I., Richard L. Hervig, Michael F. Sheridan (1988) Ion-microprobe analyses of trace elements in anorthoclase, hedenbergite, aenigmatite, quartz, apatite, and glass in pantellerite: Evidence for high water contents in pantellerite melt // American Mineralogist V.73 N 9 and 10 P.1038-1046
418. Kovalenko, V.I., Ryabchikov, I.D., Antipin, V.S. (1988) Temperature dependence of the distribution coefficients for Sn, W, Pb, and Zn in magmatic systems // Geochemistry International 25 (1), P.1-10.
419. Kuehner, S.M., Laughlin, J.R., Grossman, L., Johnson, M.L. and Burnett, D.S. (1989) Determination of trace element mineral/liquid partition coefficients in melilite and diopside by ion and electron microprobe techniques // Geochimica et Cosmochimica Acta V.53, Issue 12, P.3115-3131
420. Kyle, P.R.,J. A. Moore, M. F. Thirlwall. (1992) Petrologic Evolution of Anorthoclase Phonolite Lavas at Mount Erebus, Ross Island, Antarctica // J. Petrology V.33, N.4, P. 849-875 .
421. Larsen, L.M. (1976) Clinopyroxenes and coexisting mafic minerals from the alkaline Ilímaussaq intrusion, South Greenland // Journal of Petrology V.17 (2) , P.258-290

422. Larsen, L.M. (1979) Distribution of REE and other trace elements between phenocrysts and peralkaline undersaturated magmas, exemplified by rocks from the Gardar igneous province. South Greenland // Lithos 12(4): 303-315.
423. Larsen, L.M. (1981) Sector zoned aegirine from the Ilímaussaq alkaline intrusion, South Greenland // Contribs Mineral, and Petrol. V.76, I.3, P.285-291
424. Latourrette, T.Z. and Burnett, D.S. (1992) Experimental-Determination of U-Partitioning and Th-Partitioning between Clinopyroxene and Natural and Synthetic Basaltic Liquid. // Earth and Planetary Science Letters 110 (1-4): 227-244.
425. Latourrette, T., Hervig, R.L. and Holloway, J.R. (1995) Trace-Element Partitioning between Amphibole, Phlogopite, and Basanite Melt. // Earth and Planetary Science Letters 135(1-4): 13-30.
426. Law, K., Blundy, J., Wood, B. and Ragnarsdottir, K. (2000) Trace element partitioning between wollastonite and silicate-carbonate melt. // Mineralogical Magazine 64(4): 651-661.
427. Le Bas, M.J & Streckeisen, A.L.. (1991) The IUGS systematics of igneous rocks. // J. Geol. Soc. London V.148. P.825-833.
428. Le Bas, M.J., Durham, J., Plant, J.A. (1983) IGBA and the national geochemical data bank in the U.K.: Design and systems // Computers and Geosciences 9 (4), P.513-521.
429. Le Roex, A.P., Cliff, R.A., Adair, B.J.I. (1990) Tristan da Cunha, South Atlantic: Geochemistry and Petrogenesis of a Basanite-Phonolite Lava Series // Journal of Petrology V.31, N.4, P. 779-812
430. Lee W.-J., Wyllie P.J. (1998) Processes of crustal carbonatite formation by liquid immiscibility and differentiation, elucidated by model systems. // Journal of Petrology. V.39 (11-12), P.2005-2013
431. Lee, C.-T.A., Harbert, A., Leeman, W.P. (2007) Extension of lattice strain theory to mineral/mineral rare-earth element partitioning: An approach for assessing disequilibrium and developing internally consistent partition coefficients between olivine, orthopyroxene, clinopyroxene and basaltic melt // Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (2), P.481-496.
432. Leeman, W.P. and Lindstrom, D.J. (1978) Partitioning of Ni2+ between Basaltic and Synthetic Melts and Olivines - Experimental-Study. // Geochimica et Cosmochimica Acta 42 (NA6): 801-816.
433. Leeman, W. and Phelps, D. (1981) Partitioning of rare earths and other trace elements between sanidine and coexisting volcanic glass.. // J. of Geophysical Research V.86 (B11), P.10193-10199.
434. Leeman, W.P. and Scheidegger, K.F. (1977) Olivine/liquid distribution coefficients and a test for crystal-liquid equilibrium. // Earth and Planetary Science Letters 35: 247-257.
435. Leeman, W.P. (1974) Part I, Petrology of basaltic lavas from the Snake River Plain, Idaho; and Part II, Experimental determination of partitioning of divalent cations between olivine and basaltic liquid. // University of Oregon, Eugene. 108pp
436. Leeman, W.P., Ma, M.-S., Murali, A.V., Schmitt, R.A. (1978) Empirical estimation of magnetite/liquid distribution coefficients for some transition elements // Contributions to Mineralogy and Petrology V.65 (3), P.269-272.
437. Leeman, W.P., Ma, M.-S., Murali, A.V., Schmitt, R.A. (1978) Empirical estimation of magnetite/liquid distribution coefficients for some transition elements - A correction // Contributions to Mineralogy and Petrology V.66 (4), P.429.
438. Legendre, C., Maury, R.C., Savanier, D., Cotten , J., Chauvel, C., Hemond, C., Bollinger, C., Guille, G., Blais, S., Rossi, P. (2005) The origin of intermediate and evolved lavas in the Marquesas archipelago: an example from Nuku Hiva island (French Polynesia) // Journal of Volcanology and Geothermal Research V,143 (4), P.293-317.
439. Lehnert, K., Y. Su, C. H. Langmuir, B. Sarbas, and U. Nohl, (2000) A global geochemical database structure for rocks. // Geochem. Geophys. Geosyst V.1, 32pp
440. Lemarchand, F., Benoit, V. and Calais, G. (1987) Trace element distribution coefficients in alkaline series. // Geochimica et Cosmochimica Acta 51 (5), P.1071-1081.
441. Li C., Ripley E.M. (2005) Empirical equations to predict the sulfur content of mafic magmas at sulfide saturation and applications to magmatic sulfide deposits. // Mineralium Deposita. 40 (2), P.218-230.
442. Libourel, G. (1999) Systematics of calcium partitioning between olivine and silicate melt: implications for melt structure and calcium content of magmatic olivines. // Contributions to Mineralogy and Petrology V.136: P.63-80.

443. Liebske, C., Corgne, A., Frost, D.J., Rubie, D.C., Wood, B.J. (2005) Compositional effects on element partitioning between Mg-silicate perovskite and silicate melts // Contributions to Mineralogy and Petrology 149 (1), P.113-128.
444. Lindstrom, D.J. and Weill, D.F. (1978) Partitioning of transition metals between diopside and coexisting silicate liquids. I. nickel, cobalt, and manganese. // Geochimica et Cosmochimica Acta 42: 817-831.
445. Liotard J.M., Lefevre C, Dupuy C. (1977) Coefficients au partage de Li, K, Rb, Cs, Sr et Ba entre plagioclase et verre des roche de la serie calco-alcaline du Perou. // C.r. Acad. sci. D, V.285, N 11, P.1087-1090.
446. Liotard, J.M., Vernières, J., Dupuy, C. (1979) Variabilité des valeurs de coefficient de partage - Influence de la structure des liquides magmatiques // Chemical Geology 26 (3-4), P.237-247.
447. Lofgren, G.E., Huss, G.R., Wasserburg, G.J. (2006) An experimental study of trace-element partitioning between Ti-Al-clinopyroxene melt: Equilibrium and kinetic effects including sector zoning. // American Mineralogist 91 (10), P.1596-1606.
448. Long, P.E. (1978) Experimental determination of partition coefficients for Rb, Sr, and Ba between alkali feldspar and silicate liquid. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.42, N 6, P.833-846.
449. Lopez-Ruiz, J., Cebria, J.M. and Doblas, M. (2001) Mantle plumes: dynamics and geochemical signature plumas mantelicas: dinamica y signatura geoquimica // III Congreso Iberico de Geoquimica VIII Congreso de Geoquimica de Espana Zaragoza-2001 M. Lago, E. Arranz y C. Gale (Eds.) P.227-234
450. Lucassen Friedrich , Dieter Pudlo , Gerhard Franz , Rolf L. Romer , Peter Dulski (2013) Cenozoic intra-plate magmatism in the Darfur volcanic province: mantle source, phonolite-trachyte genesis and relation to other volcanic provinces in NE Africa // Int J Earth Sci Geol Rundsch V.102, P.183–205
451. Lumpkin, G.R., Ribbe, P.H., Lumpkin, N.E. (1983) Composition, order-disorder and lattice parameters of olivines: determinative methods for Mg-Mn and Mg-Ca silicate olivines. // American Mineralogist 68 (11-12), P.1174-1182.
452. Lundstrom, C., Sutton, A., Chaussidon, M., Mcdonough, W. and Ash, R. (2006) Trace element partitioning between type B CAI melts and melilite and spinel: Implications for trace element distribution during CAI formation // Geochimica et Cosmochimica Acta 70 (13), P.3421-3435.
453. Maaloe, S. D., J.E Smedley, P. E. Petersen, Sven, D. Garmann, and F.B. Lei. (1992) The Koloa Volcanic Suite of Kauai, Hawaii // Journal of Petrology V.33, Par. 4. P.761-784
454. Macdonald R. (1974) Nomenclature and Petrochemistry of the Peralkaline Oversaturated Extrusive Rocks. // Bulletin Volcanologique. V.38. P.498-516.
455. Mahood, G.A. and Hildreth, E.W. (1983) Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites. // Geochimica et Cosmochimica Acta 47 (1), P.11-30.
456. Mahood, G.A. and Stimac, J.A. (1990) Trace-element partitioning in pantellerites and trachytes. // Geochimica et Cosmochimica Acta 54 (8), P.2257-2276.
457. Mallmann, G., O'Neill, H.St.C. (2007) The effect of oxygen fugacity on the partitioning of Re between crystals and silicate melt during mantle melting // Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (11), P.2837-2857.
458. Mallmann, G., O'Neill, H.St.C. (2009) The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb) // Journal of Petrology 50 (9), P.1765-1794.
459. Mallmann, G., O'Neill, H.St.C. (2009) The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb) // Journal of Petrology 50 (9), P.1765-1794.
460. Mann, A.C. (1983) Trace element geochemistry of high alumina basalt - Andesite - Dacite - Rhyodacite lavas of the Main Volcanic Series of Santorini Volcano, Greece // Contributions to Mineralogy and Petrology 84 (1), P.43-57.
461. Markov V. K.; NASEDKIN V.V.; BOEVA N. M. (2002) The behaviours of Mg and Ca in some types of ultramaphic alkaline melts in the presence of H2O at high temperature and pressure (the 2 experimental data) // Boletim Paranaense de Geociencias. Editora UFPR N.50, P.27-32,
462. Marks, M., Markl, G. (2001) Fractionation and assimilation processes in the alkaline augite syenite unit of the Ilímaussaq intrusion, South Greenland, as deduced from phase equilibria // Journal of Petrology V.42 (10), P.1947-1969.

463. Marks M. and G. Markl (2003) Ilimaussaq ‘ en miniature: closed-system fractionation in an agpaitic dyke rock from the Gardar Province, South Greenland (Contribution to the mineralogy of Ilmaussaq no. 1 17) // Mineralogical Magazine V.67(5), P.893–919
464. Marks, M., (2003) Petrologische und geochemische untersuchungen an alkalinen,peralkalinen und agpaitischen magmatiten der Mittelproterozoicghen Gardae-provinz, Sudgronland. // Dissertation der Eberhard-Karls-Universitat Tubingen aus Lahr/Schwarzwald P.276
465. Marks, M., Halama, R., Wenzel, T. and Markl, G. (2004) Trace element variations in clinopyroxene and amphibole from alkaline to peralkaline syenites and granites: implications for mineral-melt trace-element partitioning. // Chemical Geology V.211 (3-4), P.185-215.
466. Marshall, A.S., MacDonald, R., Rogers, N.W., Fitton, J.G., Tindle, A.G., Nejbert, K., Hinton, R.W. (2009) Fractionation of peralkaline silicic magmas: The greater Olkaria volcanic complex, Kenya Rift Valley // Journal of Petrology, 50 (2), 323-359
467. Masuda, A., Kushiro, I. (1970) Experimental determination of partition coefficients of ten rare earth elements and barium between clinopyroxene and liquid in the synthetic silicate system at 20 kilobar pressure // Contributions to Mineralogy and Petrology 26 (1), P.42-49.
468. Masuda A., Shimizu H., Inenaga N. (1977) Search for chemical effect on partitioning of rare-earth element in the crystallization process of basaltic systems at 20kb, with some applications. // Geochemical Journal V11 p21-32
469. Mathez, E.A., Webster, J.D. (2005) Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-silicate melt-fluid // Geochimica et Cosmochimica Acta 69 (5), P.1275-1286.
470. Matsui, Y., Onuma, N., Nagasawa, H., Higuchi, H. and Banno, S. (1977) Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. // Tectonics 100: 315-324.
471. Maurel, C. & Maurel, P. (1982) Etude expérimentale de la solubilité du chrome dans les bains silicatés basiques et de sa distribution entre liquide et minéraux coexistants: conditions d’existence du spinelle chromifère. // Bull. Minéral. 105, 640-647.
472. Maury R.C., Andreambolol olona R., Dupuy C. (1975) Evolution comparee de deux series alcalines du Pacifique Centrel: Role de la fugacite d'oxygene et de la pression d'eau. // Geochimica et Cosmochimica Acta V39 p713-734
473. Mazzone, P., Grant, N.K. (1988) Mineralogical and isotopic evidence for phenocryst-matrix disequilibrium in the Garner Mountain andesite // Contributions to Mineralogy and Petrology 99 N2, P.267-272.
474. McCallum, I.S. and Charette, M.P. (1978) Zr and Nb partition coefficients: implications for the genesis of mare basalts, kreep, and sea floor basalts. // Geochimica et Cosmochimica Acta 42: 859-869.
475. McCanta, M.C., Dyar, M.D., Rutherford, M.J., Delaney, J.S. (2004) Iron partitioning between basaltic melts and clinopyroxene as a function of oxygen fugacity // American Mineralogist V.89 (11-12), P.1685-1693.
476. Mcdade, P., Blundy, J. and Wood, B. (2003) Trace element partitioning between mantle wedge peridotite and hydrous MgO-rich melt // American Mineralogist, V.88, P.1825–1831
477. McDade, P., Blundy, J.D., Wood, B.J. (2003) Trace element partitioning on the Tinaquillo solidus at 1.5 GPa // Physics of the Earth and Planetary Interiors 139 (1-2), P.129-147.
478. McDonough, W.F.and Sun, S. (1995) The composition of the Earth. // Chemical Geology, V.120, N.3-4, P.223-253.
479. McKay, G.A. and Weill, D.F. (1977) KREEP petrogenesis revisited. // J. of Geophysical Research 2339-2355.
480. McKay G.A. (1978) Crystal/liquid equilibration in trace element partititioning experiments. // TN6 NASA Johnson Space Center. Houston, Texas 77085 pp2
481. McKay, G.A. (1986) Crystal/liquid partitioning of REE in basaltic systems: Extreme fractionation of REE in olivine. // Geochimica et Cosmochimica Acta 50 (1), P.69-79.
482. McKay, G., Wagstaff, J., & Yang, S.-R (1986) Zirconium, Hafnium, and Rare Earth Element Partition Coefficients for Ilmenite and Other Minerals in High-Ti Lunar Mare Basalts: an Experimental Study // JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH (PROC. OF THE XVI LUNAR AND PLANET. SCI. CONFERENCE) Part 2, 6. 91, N. B4, D229-D237
483. Mckay, G., Wagstaff, J., Yang, S.-R. (1986) Clinopyroxene REE distribution coefficients for shergottites: The REE content of the Shergotty melt // Geochimica et Cosmochimica Acta 50 (6), P.927-937.

484. McKenzie, D., O'Nions, R.K., (1991) Partial melt distributions from inversion of rare Earth element concentrations. // J. Petrol. 32, 1021–1091.
485. McKenzie, D., O'Nions, R.K. (1995) The source regions of ocean island basalts // Journal of Petrology V.36 (1), P.133-159.
486. McKenzie, D., O'Nions R.K. (1998) Melt production beneath oceanic islands // Physics of the Earth and Planetary Interiors, V.107,N.1(40), P.143-182.
487. Meibom, A., Anderson, D.L. (2004) The statistical upper mantle assemblage // Earth and Planetary Science Letters 217 (1-2), P.123-139.
488. Melluso Leone, Sandro Conticelli, Massimo D'Antonio, Nicoletta P. Mirco, And Emilio Saccani (2003) Petrology and mineralogy of wollastonite- and melilite-bearing paralavas from the Central Apennines, Italy // American Mineralogist V.88, P.1287–1299,
489. Menzies M.A., and Hawkesworth C.J. (1987) Mantle Metasomatism. // Acad. Press, London, 472p
490. Meshalkin, S.S., Ariskin, A.A., Barmina, G.S., Nikolaev, G.S., Al'meev, R.R. (1996) Development of a database on experimental crystal-melt equilibria for igneous rocks: INFOREX System, Version 3.0 // Geokhimiya V.(2), P.99-105.
491. Michael, P.J. (1988) Partition coefficients for Rare Earth elements in mafic minerals of high silica rhyolites: The importance of accessory mineral inclusions. // Geochimica et Cosmochimica Acta 52: 275-282.
492. Sarah Ann Miller (2007) Alkaline Earth Element Partitioning in Simplified Magmatic Systems // Thesis of PHD California Institute of Technology Pasadena, California 304 pp
493. Miller, S.A., Asimow, P.D., Burnett, D.S. (2006) Determination of melt influence on divalent element partitioning between anorthite and CMAS melts // Geochimica et Cosmochimica Acta 70 16 , P.4258-4274.
494. Miyashiro, A. (1978) Nature of alkalic volcanic rock series // Contributions to Mineralogy and Petrology 66 (1), P.91-104.
495. Montel, J.-M. (1993) A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas // Chemical Geology V.110 (1-3), P.127-146.
496. Moore A.E. (1988) Olivine: a monitor of magma evolutionary paths in kimberlites and olivine melilitites. // Contributions to Mineralogy and Petrology. 99 (2), P.238-248.
497. Morgan VI., G.B., London, D. (2003) Trace-element partitioning at conditions far from equilibrium: Ba and Cs distributions between alkali feldspar and undercooled hydrous granitic liquid at 200 MPa // Contributions to Mineralogy and Petrology 144 (6), P.722-738.
498. Morimoto N., J. Fabries, A. K. Ferguson, I. V. Grnzrburg, M. Ross, F. A. Siefert, J. Zussman, K. Aoki, G. Gottardi (1988) Nomenclature of pyroxenes Subcommittee on Pyroxenes Commission on New Minerals and Mineral Names International Mineralogical Association // American Mineralogist V.73, P.1123-1133
499. Moriyama, J., Kawabe, I., Fujino, K., Ohtani, E. (1992) Experimental study of element partitioninig between majorite, olivine, merwinite, diopside and silicate melts at 16 GPA and 2,00C // Geochemical Journal 26 N6 p357-382
500. Moune Severine, Holtz Francois, Botcharnikov Roman E. (2009) Sulphur solubility in andesitic to basaltic melts: implications for Hekla volcano // Contrib Mineral Petrol 157:691–707
501. Muir, I.J., Bancroft, G.M., MacRae, N.D., Metson, J.B. (1987) Quantitative analyses of rare-earth elements in minerals by secondary ion mass spectrometry // Chemical Geology V.64 (3-4), P.269-278.
502. Mungall, J.E., Hanley, J.J., Arndt, N.T., Debecdelievre, A. (2006) Evidence from meimechites and other low-degree mantle melts for redox controls on mantle-crust fractionation of platinum-group elements // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America V.103 N.34 P.12695–12700
503. Murali, A.V., Parthasarathy, R., Mahadevan, T.M., Das, M.S. (1983) Trace element characteristics, REE patterns and partition coefficients of zircons from different geological environments-A case study on Indian zircons // Geochimica et Cosmochimica Acta V.47 (11), P.2047-2052.
504. B. O. MYSEN and E.V. DUBINSKY (2004) Melt structural control on olivine/melt element partitioning of Ca and Mn // Geochimica et Cosmochimica Acta V.68, No. 7, P.1617–1633.
505. Mysen, B.O., Shang, J. (2005) Evidence from olivine/melt element partitioning that nonbridging oxygen in silicate melts are not equivalent // Geochimica et Cosmochimica Acta 69 (11), P.2861-2875.

506. Mysen B.O., Virgo D. (1980) Influence of melt structure on crystal-liquid trace-element partitioning // Carnegie 1979-1980 p 326-327
507. Mysen Bjorn (1975) Partitioning of Iron and Magnesium between Crystals and Partial Melts in Peridotite Upper Mantle // Contrib. Mineral. Petrol 52, 69-76
508. Mysen, B. (1976) Partitioning of samarium and nickel between olivine, orthopyroxene, and liquid: preliminary data at 20 kbar and 1025°C. // Earth and Planetary Science Letters 31 (1), P.1-7.
509. Mysen, B.O. (1978) Limits of solution of trace elements in minerals according to Henry's law: Review of experimental data // Geochimica et Cosmochimica Acta 42 (6), P.871-885.
510. Mysen, B.O. (1978) Experimental determination of rare earth element partitioning between hydrous silicate melt, amphibole and garnet peridotite minerals at upper mantle pressures and temperatures // Geochimica et Cosmochimica Acta V.42 (8), P.1253-1263.
511. Mysen, B.O., (1979) Nickel partitioning between olivine and silicate melt: Henry's law revisited // American Mineralogist V.64, (1) p 1107-1114
512. Mysen, B. (1997) Aluminosilicate melts: Structure, composition and temperature // Contributions to Mineralogy and Petrology 127 (1-2), P.104-118.
513. Mysen, B.O. (2004) Element partitioning between minerals and melt, melt composition, and melt structure // Chemical Geology 213 (1-3), P.1-16.
514. Mysen, B.O. (2007) Partitioning of calcium, magnesium, and transition metals between olivine and melt governed by the structure of the silicate melt at ambient pressure // American Mineralogist V.92 (5-6), P.844-862.
515. Mysen, B.O. (2008) Olivine/melt transition metal partitioning, melt composition, and melt structure-Melt polymerization and Qn-speciation in alkaline earth silicate systems // Geochimica et Cosmochimica Acta V.72 (19), P.4796-4812.
516. Nabelek, P.I. (1980) Nickel partitioning between olivine and liquid in natural basalts: Henry's Law behavior. // Earth and Planetary Science Letters 48: 293-302.
517. Nag, K., Arima, M., Gupta, A.K. (2007) Experimental study of the joins forsterite-diopside-leucite- and forsterite-leucite-åkermanite up to 2.3 GPa [P(H2O) = P(Total)] and variable temperatures: Its petrological significance // Lithos V.98 (1-4), P.177-194.
518. Nagasawa, H. and Schnetzler, C.C. (1971) Partitioning of rare earth, alkali, and alkaline earth elements between phenocrysts and acidic igneous magmas. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.35, N 9, P.953-968.
519. Nagasawa, H. (1970) Rare Earth concentrations in zircon and apatite and their host dacite and granites. // Earth and Planetary Science Letters 9: 359-364.
520. Nagasawa, H. (1973) Rare-Earth distribution in alkali rocks from Oki-Dogo Island, Japan. // Contributions to Mineralogy and Petrology V.39, N 4, P.301-308.
521. Nagasawa Hiroshi , Henry D. Schreiber, Richard V. Morris (1980) Experimental mineral/liquid partition coefficients of the rare earth elements (REE), Sc and Sr for perovskite, spinel and melilite // Earth and Planetary Science Letters V.46, Issue 3 P.431-437
522. Nakagawa T. (2002) Numerical Modeling of Mantle Convection with a Complex Heterogeneity: Towards an Integrated Physical and Chemical Theory. // Ph. D. thesis. University of Tokyo 142 pp.
523. Nakamura, Y., Fujimaki, H., Nakamura, N., Tatsumoto, M., McKay, G. A., & Wagstaff, J., , (1986) Hf, Zr, and REE Partition Coefficients Between Ilmenite and Liquid: Implications for Lunar Petrogenesis // JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH (PROC. OF THE XVI LUNAR AND PLANET. SCI. CONFERENCE) PART 2, V.91, N. B4, D239-D250,
524. Nash, W.P. and Crecraft, H.R. (1985) Partition coefficients for trace elements in silicic magmas. // Geochimica et Cosmochimica Acta 49 (11), P.2309-2322.
525. Neumann, E.-R., Wulff-Pedersen, E., Simonsen, S.L., Pearson, N.J., Mart?, J., Mitjavila, J. (1999) Evidence for fractional crystallization of periodically refilled magma chambers in Tenerife, Canary Islands // Journal of Petrology. 40 (7), P.1089-1123.
526. Simon, N.S.C., Neumann, E.-R., Bonadiman, C., Coltorti, M., Delpech, G., Grégoire, M., Widom, E. (2008) Ultra-refractory domains in the oceanic mantle lithosphere sampled as mantle xenoliths at ocean Islands. // Journal of Petrology, 49 (6), P.1223-1251.
527. Nicholls, I.A. and Harris, K.L. (1980) Experimental rare Earth element partition coefficients for garnet, clinopyroxene and amphibole coexisting with andesitic and basaltic liquids. // Geochimica et Cosmochimica Acta 44: 287-308.

528. Nielsen, R.L. and Beard, J.S. (2000) Magnetite-melt HFSE partitioning. // Chemical Geology V.164, Is. 1–2, P.21-34
529. Nielsen, R.L. (1985) A method for the elimination of the compositional dependence of trace element distribution coefficients // Geochimica et Cosmochimica Acta 49 (8), P.1775-1779.
530. Nielsen, R.L. (1988) A model for the simulation of combined major and trace element liquid lines of descent. // Geochimica et Cosmochimica Acta 52: 27-38.
531. Nielsen, R.L. (1992) BIGD: a FORTRAN program to calculate trace-element partition coefficients for natural mafic and intermediate composition magmas. // Computers and Geosciences V.18: P.773-788
532. Nielsen, R.L., Davidson, P.M., Grove, T.L. (1988) Pyroxene-melt equilibria: an updated model // Contributions to Mineralogy and Petrology 100 (3), P.361-373.
533. Nielsen, R.L., Gallahan, W.E., Newberger, F., (1992) Experimentally determined mineral-melt partition coefficients for Sc, Y and REE for olivine, orthopyroxene, pigeonite, magnetite and ilmenite. // Contrib. Mineral. Petrol . 110, 488–499.
534. Nielsen R..L . Gallahan W .E., Newberger F. (1992) Experimentally determined mineral/melt partition coefficients for Sc, Y and REE for olivine orthipyroxene, pigeonite, magnetite and ilmenite. // Contributions to Mineralogy and Petrology V.110 N4 p488-499
535. Roger L. Nielsen , Lance M. Forsythe William E. Gallahan, Martin R. Fisk (1994) Major- and trace-element magnetite-melt equilibria // Chemical Geology 117 p 167-191
536. Nielsen T.F.D., Solovova I.P., Veksler I.V. (1997) Parental melts of melilitolite and origin of alkaline carbonatite: Evidence from crystallised melt inclusions, Gardiner complex // Contributions to Mineralogy and Petrology. 126 (4), P.331-344.
537. Nikogosian, I.K. and Sobolev, A.V. (1997) Ion-microprobe analysis of melt Inclusions in olivine: experience in estimating the olivine-melt partition coefficients of trace elements. // Geochemistry International 35: 119-126.
538. Nikolaev, G.S., Borisov, A.A., Ariskin, A.A. (1996) New fO2-barometers for quenched glasses of various petrochemical series // Geochemistry International V.34, N. 9, P.753–756
539. Nimis, P., Ulmer, P. (1998) Clinopyroxene geobarometry of magmatic rocks. Part 1: An expanded structural geobarometer for anhydrous and hydrous, basic and ultrabasic systems // Contributions to Mineralogy and Petrology 133 (1-2), P.122-135.
540. Nimis, P. (1999) Clinopyroxene geobarometry of magmatic rocks. Part 2. Structural geobarometers for basic to acid, tholeiitic and mildly alkaline magmatic systems // Contributions to Mineralogy and Petrology 135 (1), P.62-74.
541. Noble, D.C. and Hedge, C.E. (1970) Distribution of rubidium between sodic sanidine and natural silicic liquid. // Contributions to Mineralogy and Petrology 29-3: 234-241
542. Norman, M., Garcia, M.O., Pietruszka, A.J. (2005) Trace-element distribution coefficients for pyroxenes, plagioclase, and olivine in evolved theoleiites from the 1955 eruption of Kilauea Volcano, Hawaii's, and petrogenesis of differentiated rift-zone lavas. // American Mineralogist V.90 (5-6), P.888-899.
543. O'Neill Hugh St.C., Eggins Stephen M. (2002) The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO,NiO, CoO, MoO2 and MoO3 in silicate melts // Chemical Geology 186 P.151– 181
544. Ogg, J., Gradstein, F. (2005) International Commission on Stratigraphy (ICS) // Episodes 28 (1), P.67-68.
545. Ogg, J.G. (2004) Status of divisions of the International Geologic Time Scale // Lethaia 37 (2), P.183-199.
546. O'Hara, M.J. (1998) Volcanic plumbing and the space problem - thermal and geochemical consequences of large-scale assimilation in ocean island development // Journal of Petrology V.39 (5), P.1077-1089.
547. Ohtani, E., Kawabe, I., Moriyama, J. and Nagata, Y. (1989) Partitioning of Elements between Majorite Garnet and Melt and Implications for Petrogenesis of Komatiite. // Contributions to Mineralogy and Petrology 103 (3), P.263-269.
548. Olin P. H., Wolff J. A. (2010) Rare earth and high ?eld strength element partitioning between iron-rich clinopyroxenes and felsic liquids // Contrib Mineral Petrol 160:761–775
549. Olin P.H., Wolff J.A. (2012) Partitioning of rare earth and high field strength elements between titanite and phonolitic liquid // Lithos 128-131 P.46–54

550. Olin Paul Hessel, (2007) Magma dynamics of the phonolitic Diego Hernandez formation,Tenerife, Canary Islands // dissertation Dr. Ph. Washington State University School of Earth and Environmental Science 430pp
551. O'Neill, H.St.C., Eggins, S.M. (2002) The effect of melt composition on trace element partitioning: An experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO2 and MoO3 in silicate melts // Chemical Geology 186 (1-2), P.151-181.
552. Onuma, N., Higuchi, H., Wakita, H. and Nagasawa, H. (1968) Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. // Earth and Planetary Science Letters 5(1): 47-51.
553. Onuma Naoki , Ninomiya Shuji and Nagasawa Hiroshi (1981) Mineral/groundmass partition coefficients for nepheline, melilite, clinopyroxene and perovskite in melilite-nepheline basalt, Nyiragongo, Zaire // Geochemical Journal V.15, P.221-228
554. Ottolini, L., Laporte, D., Raffone, N., Devidal, J.-L., Fèvre, B. (2009) New experimental determination of Li and B partition coefficients during upper mantle partial melting // Contributions to Mineralogy and Petrology 157 (3), P.313-325.
555. Paktunc, A.D., Cabri, L.J. (1995) A proton- and electron-microprobe study of gallium, nickel and zinc distribution in chromian spinel // Lithos 35 (3-4), P.261-282.
556. Yuanming Pan, Ping Dong , and Ninng Chen (2003) Non-Henry's Law behavior of REE partitioning between fluorapatite and CaF -rich melts:Controls of intrinsic vacancies and implications for natural apatites // Geochimica et Cosmochimica Acta V.67, No. 10, P.1889–1900,
557. Panter, K. S., P. R. Kyle, and J. L. Smellie. (1997) Petrogenesis of a Phonolite–Trachyte Succession at Mount Sidley, Marie Byrd Land, Antarctica // J. Petrology V.38, N.9, P.1225–1253.
558. Parat, F., Holtz, F. (2004) Sulfur partitioning between apatite and melt and effect of sulfur on apatite solubility at oxidizing conditions // Contributions to Mineralogy and Petrology 147 (2), P.201-212.
559. Parat, F., Holtz, F. (2005) Sulfur partition coefficient between apatite and rhyolite: The role of bulk S content // Contributions to Mineralogy and Petrology 150 (6), P.643-651.
560. Parman, S.W., Dann, J.C., Grove, T.L., De Wit, M.J. (1997) Emplacement conditions of komatiite magmas from the 3.49 Ga Komati Formation, Barberton Greenstone Belt, South Africa // Earth and Planetary Science Letters 150 (3-4), P.303-323.
561. Parsons Ian, Magee Charles W., Allen Charlotte M., Shelley J. M. G., Lee Martin R. (2009) Mutual replacement reactions in alkali feldspars II: trace element partitioning and geothermometry // Contrib Mineral Petrol V.157:663–687
562. Pearce, J.A., Norry, M.J. (1979) Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb variations in volcanic rocks // Contributions to Mineralogy and Petrology 69 (1), P.33-47.
563. Pertermann, M. and Hirshmann, M. (2002) Trace-element partitioning between vacancy-rich eclogitic clinopyroxene and silicate melt. // American Mineralogist 87 (10), P.1365-1376.
564. Pertermann, M., Hirschmann, M.M., Hametner, K., Gülnther, D., Schmidt, M.W. (2004) Experimental determination of trace element partitioning between garnet and silica-rich liquid during anhydrous partial melting of MORB-like eclogite // Geochemistry, Geophysics, Geosystems 5 (5), art.P.Q05A01, .
565. Peterson Tony D. (1989) Peralkaline nephelinites // Contributions to Mineralogy and Petrology V.102, N.3, P.336-346
566. Petibon C. M. (1999) The genesis of natrocarbonates: constraints from experimental petrology and trase element partitioning. // A dissertation of Ph.D. of Science. Mernorial University of Newfoundland, 200 pp.
567. Pfaff Katharina, Thomas Krumrei, Michael Marks, Thomas Wenzel, Tina Rudolf, Gregor Markl (2008) Chemical and physical evolution of the 'lower layered sequence' from the nepheline syenitic Ilimaussaq intrusion, South Greenland: Implications for the origin of magmatic layering in peralkaline felsic liquids // Lithos V.106, P.280–296
568. Philpotts J. A., Schnetzler C.C. (1968) Genesis of continental diabases and oceanic tholeiities considered in light of rare-earth and barium abandences and koefficients. // in book p939-947
569. Philpotts, J.A. and Schnetzler, C.C. (1970) Phenocryst-matrix partition coefficients for K, Rb, Sr and Ba, with applications to anorthosite and basalt genesis. // Geochimica et Cosmochimica Acta 34-3: 307-322.

570. Pierozynski W.I., Henderson C.M.B. (1978) Distribution of Sr, Ba and Rb between al-kali feldspar and silicate melt. // Natur.Environ. Res. Counc. Pubis Ser., N 11, P.40-46.
571. Pirajno, F. (2004) Hotspots and mantle plumes: Global intraplate tectonics, magmatism and ore deposits // Mineralogy and Petrology. 82 (3-4 SPEC.ISS.), P.183-216.
572. Pla Cid, J., Nardi, L.V.S., Gisbert, P.E., Merlet, C., Boyer, B. (2005) SIMS analyses on trace and rare earth elements in coexisting clinopyroxene and mica from minette mafic enclaves in potassic syenites crystallized under high pressures // Contributions to Mineralogy and Petrology 148 (6), P.675-688.
573. Poustovetov Alexei A. and Roeder Peter L. (2000a) The distribution of cr between basaltic melt and chromian spinel as an oxygen geobarometer // The Canadian Mineralogist V.39, P.309-317
574. Poustovetov A. A. (2000) Numerical modeling of chemical equlibreua between chromian spinel, olivine, and basaltic melt, with petrologic applications // degree of Dr Ph. Queen's University Kingston. Ontario Canada P.145
575. Poustovetov, A.A., Roeder, P.L. (2001) Numerical modeling of major element distribution between chromian spinel and basaltic melt, with application to chromian spinel in MORBs // Contributions to Mineralogy and Petrology V.142 (1), P.58-71.
576. Poustovetov, A.A., Roeder, P.L. (2001) The distribution of Cr between basaltic melt and chromian spinel as an oxygen geobarometer // Canadian Mineralogist V.39 (2), P.309-317.
577. Powell, W., Zhang, M., O'Reilly, S.Y., Tiepolo, M. (2004) Mantle amphibole trace-element and isotopic signatures trace multiple metasomatic episodes in Lithospheric mantle, western Victoria, Australia // Lithos 75 (1-2), P.141-171.
578. Price R.C., Chappell B.W. (1975) Fractional Crystallisation and the Petrology of Dunedin Volcano. // Contrib. Mineral. Petrol. V.53, P.157-182
579. Prowatke, S., Klemme, S. (2000) Melt compositional controls on trace element partitioning: An experimental study of titanite/melt partitioning // Abstract
580. Prowatke, S., Klemme, S. (2005) Effect of melt composition on the partitioning of trace elements between titanite and silicate melt // Geochimica et Cosmochimica Acta V.69, No. 3, P.695–709
581. Prowatke, S., Klemme, S. (2006) Rare earth element partitioning between titanite and silicate melts: Henry's law revisited // Geochimica et Cosmochimica Acta 70 (19), P.4997-5012.
582. Prowatke, S., Klemme, S. (2006) Trace element partitioning between apatite and silicate melts // Geochimica et Cosmochimica Acta 70 (17), P.4513-4527.
583. Purton, J.A., Blundy, J.D., Allan, N.L. (2000) Computer simulation of high-temperature, forsterite-melt partitioning // American Mineralogist 85 (7-8), P.1087-1091.
584. Putirka, K. (1998) Garnet + liquid equilibrium // Contributions to Mineralogy and Petrology 131 (2), P.273-288.
585. Putirka, K.D. (2005) Igneous thermometers and barometers based on plagioclase + liquid equilibria: Tests of some existing models and new calibrations // American Mineralogist 90 (2-3), P.336-346.
586. Putirka, K. (2008) Excess temperatures at ocean islands: Implications for mantle layering and convection // Geology V.36 (4), P.283-286.
587. Putirka, K.D., Mikaelian, H., Ryerson, F., Shaw, H. (2003) New clinopyroxene-liquid thermobarometers for mafic, evolved, and volatile-bearing lava compositions, with applications to lavas from Tibet and the Snake River Plain, Idaho // American Mineralogist 88 (10), P.1542-1554.
588. Pyle, J.M., Spear, F.S., Wark, D.A. (2002) Electron microprobe analysis of REE in apatite, monazite and xenotime: Protocols and pitfalls // Reviews in Mineralogy and Geochemistry V.48,
589. Ramendik G.I., Kryuchkova O.I., Tyurin D.A., Mchedlidze T.R. and Kaviladze M.Sh. (1985) Factors affecting the relative sensitivity coefficients in spark and laser plasma source mass spectrometry // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. Elsevier Science Publishers V.63, P.1-15
590. Rass I. T. (2008) Melilite-bearing and melilite-free rock series in carbonatite complexes: derivatives from separate primitive melts // Canadian Mineralogist V.46, P.951-969
591. Ray, G.L., Shimizu, N. and Hart, S.R. (1983) An Ion Microprobe Study of the Partitioning of Trace-Elements between Clinopyroxene and Liquid in the System Diopside-Albite-Anorthite. // Geochimica et Cosmochimica Acta 47 (12), P.2131-2140.

592. Reichow, M.K., Pringle, M.S., Al'Mukhamedov, A.I., Allen, M.B., Andreichev, V.L., Buslov, M.M., Davies, C.E., Fedoseev, G.S., Fitton, J.G., Inger, S., Medvedev, A.Ya., Mitchell, C., Puchkov, V.N., Safonova, I.Yu., Scott, R.A., Saunders, A.D. (2009) The timing and extent of the eruption of the Siberian Traps large igneous province: Implications for the end-Permian environmental crisis // Earth and Planetary Science Letters 277 (1-2), 9-20
593. Reid, F. (1983) Origin of the Rhyolitic Rocks of the Taupo Volcanic Zone, New-Zealand. // J. of Volcanology and Geothermal Research 15-4: 315-338.
594. Ren, M. (2004) Partitioning of Sr, Ba, Rb, Y, and LREE between alkali feldspar and peraluminous silicic magma // American Mineralogist 89 (8-9), P.1290-1303.
595. Ren, M., Parker, D.F., White, J.C. (2003) Partitioning of Sr, Ba, Rb, Y, and LREE between plagioclase and peraluminous silicic magma // American Mineralogist 88 (7), P.1091-1103.
596. Renne, P.R., Zichao, Z., Richards, M.A., Black, M.T., Basu, A.R. (1995) Synchrony and causal relations between Permian-Triassic boundary crises and siberian flood volcanism // Science, 269 (5229), 1413-1416
597. Righter, K., Carmichael, I.S.E. (1996) Phase equilibria of phlogopite lamprophyres from western Mexico: Biotite-liquid equilibria and P-T estimates for biotite-bearing igneous rocks // Contributions to Mineralogy and Petrology 123 (1), P.1-21.
598. Righter, K. and Drake, M.J. (2004) Partition Coefficients at High Pressure and Temperature. // In: Treatise on Geochemistry. Holland, H.D. and Turrekian, K.K. (Editors) Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. 2: 425
599. Righter K, Campbell A.J. and Humayun M. (2002) Experimental determination of spinel/melt, olivine/melt, and pyroxene/melt partition coefficients for Re, Ru, Pd, Au, and Pt. // Abstr HSE Meeting Nancy Abstract P.103-104
600. Righter, K., Campbell, A.J., Humayun, M., Hervig, R.L. (2004) Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir, and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts // Geochimica et Cosmochimica Acta 68 (4), P.867-880.
601. Righter, K., Leeman, W.P., Hervig, R.L. (2006) Partitioning of Ni, Co and V between spinel-structured oxides an silicate melts: Importance of spinel composition. // Chemical Geology 227 (1-2), P.1-25.
602. Righter K., S.R. Sutton, M. Newville, L. Le, C.S Schwandt, H. Uchida, B. Lavina, And R.T. Dow (2006) An experimental study of the oxidation state of vanadium in spinel and basaltic melt with implications for the origin of planetary basalt // American Mineralogist V.91, p 1643-1656
603. Roeder, P.L. (1985) Electron-microprobe analysis of minerals for rare-earth elements: use of calculated peak-overlap corrections. // Canadian Mineralogist V.23. № 2. P.263-271
604. Rose-Hansen, J. & Sorensen, H. (2001) Minor intrusions of peralkaline microsyenite in the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland. // Bulletin of the Geological Society of Denmark V.48, P.9–29,
605. Rosen, O.M., Soloviev, A.V., Zhuravlev, D.Z. (2009) Thermal evolution of the northeastern Siberian platform in the light of apatite fission-track dating of the deep drill core // Izvestiya, Physics of the Solid Earth, 45 (10), 914-931
606. Ryabchikov I. D., Kogarko L. N., and Solovova I. P. (2009) Physicochemical Conditions of Magma Formation at the Base of the Siberian Plume: Insight from the Investigation of Melt Inclusions in the Meymechites and Alkali Picrites of the Maimecha–Kotui Province // Petrology, V.17, No. 3, P.287–299.
607. Sack R. O., Walker D., Carmichael S.E. (1987) Experimental petrology of alkalic lavas: constraints on cotectics of multiple saturation in natural basic liquids // Contrib Mineral Petrol V.96 P.1-23
608. Salters, V.J.M., Longhi John E., M. Bizimis (2002) Near mantle solidus trace element partitioning at pressures up to 3.4 GPa // Geochemistry, Geophysics, Geosystems 3 (7), 1-23
609. Yuji Sano, Kentaro Terada , Takaaki Fukuoka (2002) High mass resolution ion microprobe analysis of rare earth elements in silicate glass, apatite and zircon: lack of matrix dependency // Chemical Geology 184 217– 230
610. Sarjoughian Fatemeh, Ali Kananian and Jamshid Ahmadian (2013) Application of pyroxene chemistry for evaluation of temperature and pressure in the Kuh-e Dom intrusion // UI Journals V3 n11 p97-123
611. Sato K., Katsura T., Ito E. (1997) Phase relations of natural phlogopite with and without enstatite up to 8 GPa: Implication for mantle metasomatism. // Earth and Planetary Science Letters. 146 (3-4), P.511-526.

612. Sato, H., Holtz, F., Behrens, H., Botcharnikov, R., Nakada, S. (2005) Experimental petrology of the 1991-1995 Unzen dacite, Japan. Part II: Cl/OH partitioning between hornblende and melt and its implications for the origin of oscillatory zoning of hornblende phenocrysts // Journal of Petrology V.46, N.2 P.339–354
613. Parisa Sattari (2000) Experirnental Constraints on the Chromite-Melt Partitioning Behaviour of Rhenium and Platinum-Group Elements // Degree of Master of Sci . University of Toronto P. 118
614. Saunders, A.D., England, R.W., Reichow, M.K., White, R.V. (2005) A mantle plume origin for the Siberian traps: Uplift and extension in the West Siberian Basin, Russia // Lithos 79 (3-4 SPEC. ISS.), P.407-424.
615. Saxena, S.K. (1983) Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions . // in book Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions (Advances in Physical Geochemistry: Volume 3). P.273p.
616. Scaillet, B., MacDonald, R. (2006) Experimental and Thermodynamic Constraints on the Sulphur Yield of Peralkaline and Metaluminous Silicic Flood Eruptions // Journal of Petrology V.47 N.7 P.1413–1437
617. Schairer I. F.,, Yagi K. and Yoder H. S., Jr., (1962) The System Nepheline-Diopside. // Carnegie Inst. Wash. Year Book 61, P.96-98.
618. Schmerr Nicholas, Garnero Edward, McNamara Allen (2010) Deep mantle plumes and convective upwelling beneath the Pacific Ocean // Earth and Planetary Science Letters. V.294. P. 143–151.
619. Schmidt, K., Bottazzi, P., Vannucci, R. and Mengel, K. (1999) Trace element partitioning between phlogipite, clinopyroxene, and leucite lamproite melt. // Earth and Planetary Science Letters 168 (3-4), P.287-299.
620. Schmidt, M.W., Dardon, A., Chazot, G., Vannucci, R. (2004) The dependence of Nb and Ta rutile-melt partitioning on melt composition and Nb/Ta fractionation during subduction processes // Earth and Planetary Science Letters 226 (3-4), P.415-432.
621. Schmidt, M.W., Connolly, J.A.D., Günther, D., Bogaerts, M. (2006) Element partitioning: The role of melt structure and composition // Science V.312 (5780), P.1646-1650.
622. Schnetzler C.C, Philpotts J.A. (1968) Partition coefficients of rare earth elements and barium between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts. 1. Origin and distribution of the elements // L.: Pergamon press, 929 p.
623. Schnetzler, C.C. and Philpotts, J.A. (1970) Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts; II. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.34, N 3, P.331-340.
624. Schock H.H. (1979) Distribution of rare earth and other trace elements in magnetites. // Chemical Geology V. 26, P.119-133.
625. Schwandt, C.S. and McKay, G.A. (1998) Rare earth element partition coefficients from enstatite/melt synthesis experiments. // Geochimica et Cosmochimica Acta 62 (16): 2845-2848.
626. Sears James W. & Price Raymond A. (2000) New look at the Siberian connection: No SWEAT // Geology V.28;P.5; P.423–426;
627. Seitz, M.G. and Shimizu, N. (1972) Partitioning of Uranium in the Di-Ab-An System and a Spinel Lherzolite System by Fission Track Mapping. // Yearbook of the Carnegie Institute of Washington 71: 294-299.
628. Seitz, M.G. (1973) Uranium and thorium partitioning in diopside-melt and whitlockite-melt systems. // Yearbook of the Carnegie Institute of Washington 72: 581-586.
629. Severs, M.J., Beard, J.S., Fedele, L., Hanchar, J.M., Mutchler, S.R., Bodnar, R.J. (2009) Partitioning behavior of trace elements between dacitic melt and plagioclase, orthopyroxene, and clinopyroxene based on laser ablation ICPMS analysis of silicate melt inclusions // Geochimica et Cosmochimica Acta V.73 (7), P.2123-2141.
630. Seward, T.M. (1971) The distribution of transition elements in the system CaMgSi2O6-Na2Si2O5-H2O at 1,000 bars pressure // Chemical Geology 7 (2), P.73-95.
631. Shearer, C.K., Larsen, L.M. (1994) Sector-zoned aegirine from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland: implications for trace-element behavior in pyroxene // American Mineralogist 79 (3-4), P.340-352.
632. Shearer, C.K., McKay, G., Papike, J.J., Karner, J.M. (2006) Valence state partitioning of vanadium between olivine-liquid: Estimates of the oxygen fugacity of Y980459 and application to other olivine-phyric martian basalts // American Mineralogist 91 (10), P.1657-1663.

633. Shearer, C.K., Papike, J.J., Karner, J.M. (2006) Pyroxene europium valence oxybarometer: Effects of pyroxene composition, melt composition, and crystallization kinetics // American Mineralogist 91 (10), P.1565-1573.
634. Shimizu, N. and Kushiro, I. (1975) The partitioning of rare earth elements between garnet and liquid at high pressures: Preliminary experiments.. // Geophysical Research Letters 2-10: 413-416.
635. Shimizu N. Seitz M. (1972) Partitioning of uranium between clinopyroxene anв liquid at high pressure // Trans. Amer. Geophys. Univ. EOS. V.53. (4) P.554.
636. Shimizu, N. (1974) An experimental study of the partitioning of K, Rb, Cs, Sr, and Ba between clinopyroxene and liquid at high pressures. // Geochimica et Cosmochimica Acta V.38, N 12, P.1789-1798.
637. Shimizu, H. (1980) Experimental study on rare-earth element partitioning in minerals formed at 20 and 30kb for basaltic systems. // Geochemical Journal 14-4: 185-202.
638. Shimizu, H., Sangen, K. and Masuda, A. (1982) Experimental study on rare-earth element partitioning in olivine and clinopyroxene formed at 10 and 20 kb for basaltic systems. // Geochemical Journal 16-3: 107-117.
639. Shimizu Kenji , Tsuyoshi Komiya , Kei Hirose , Nobumichi Shimizu , Shigenori Maruyama (2001) Cr-spinel, an excellent micro-container for retaining primitive melts - implications for a hydrous plume origin for komatiites // Earth and Planetary Science Letters V.189, P.177-188
640. Shimizu Kenji, Nobumichi Shimizu, Tsuyoshi Komiya, Katsuhiko Suzuki, Shigenori Maruyama and Yoshiyuki Tatsumi (2009) CO2-rich komatiitic melt inclusions in Cr-spinels within beach sand from Gorgona Island, Colombia // Earth and Planetary Science Letters 288 (1-2) , P.33-43
641. Sims K.W.W., Hart S.R. (2006) Comparison of Th, Sr, Nd and Pb isotopes in oceanic basalts: Implications for mantle heterogeneity and magma genesis // Earth and Planetary Science Letters 245 743–761
642. Sisson, T.W. (1991) Pyroxene-High Silica Rhyolite Trace-Element Partition-Coefficients Measured by Ion Microprobe. // Geochimica et Cosmochimica Acta 55 (6): 1575-1585.
643. Sisson, T.W. (1994) Hornblende-Melt Trace-Element Partitioning Measured by Ion Microprobe. // Chemical Geology 117 (1-4), P.331-344.
644. Skulski, T., Minarik, W. and Watson, E.B. (1994) High-Pressure Experimental Trace-Element Partitioning between Clinopyroxene and Basaltic Melts. // Chemical Geology 117 (1-4), P.127-147.
645. Slater V. P., C. K.Thompson, J. Nettles, K. Milam, K. R. Stockstill, J. Cahill, M. Anand, and L. A. Taylor (2003) An evaluation of the igneous crystallization programs -- MELTS, MAGPOX, and COMAGMAT part II: Importance of magmatic fO2. // Lunar and Planetary Science XXXIV Conf. Abstract P.1896
646. Smith & Paul Asimow (2004) Instructions for Adiabat_1Ph Program & Run_Adiabat.Pl script; Text driven interfaces for Melts, Pmelts & Phmelts. // http://ctserver.uchicago.edu/index.html P.30
647. Sobolev, V. S. (1963) Characteristic Features of the Volcanism of the Siberian Platform // Pacific Science V.17, N. 4, P.452-457
648. Sobolev A. V., N. A. Krivolutskaya and D. V. Kuzmin (2009) Petrology of the parental melts and mantle sources of Siberian trap magmatism // Petrology V.17, N.3, P.253-286
649. Sobolev A. V., Sobolev S. V., Kuzmin D. V., Malich K. N., Putrunun A. G. (2009) Siberian meymechites: origin and relations to flood basalts and kimberlites. // Russian geology and geophysics. V.50, P.999-1023.
650. Soesoo, A. (1997) A multivariate statistical analysis of clinopyroxene composition: empirical coordinates for the crystallization PT-estimations. // Geologiska Foreningens i Stockholms Forhandlingar V.119, 55–60.
651. Soesoo, A. (2006) Mesozoic alkali basalts and felsic rocks in eastern Victoria, Australia // Dyke Swarms - Time Markers of Crustal Evolution - Proceedings of the 5th International Conference, IDC-5 P.131-146.
652. Sorensen Henning and Larsen Lotte Melchior (2001) The hyper-agpaitic stage in the evolution of the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland // Geology of Greenland Survey Bulletin 190, 83–94

653. Sorensen, H. (1978) The position of the augite syenite and pulaskite in the Ilimaussaq intrusion, South Greenland. // Bull. geol. Soc. Denmark Copenhagen, July 30th 1978. V.27, Special Is., P.15-23,
654. Soto, J.I. (1993) PTMAFIC: software for thermobarometry and activity calculations with mafic and ultramafic assemblages // American Mineralogist 78 (7-8), P.840-844.
655. Spiegelman, M., Kenyon, P. (1992) The requirements for chemical disequilibrium during magma migration // Earth and Planetary Science Letters 109 (3-4), P.611-620.
656. Spilde M.N. and Papike J.J. (1996) Pyroxenes from Lunar high-Ti mare basalts: oxygen analysis by electron microprobe and estimates of Ti3+/Ti4+ // Lunar and Planetary Institute. Provided by NASA Astrophysics Data System. P.1249-1250.
657. Springer David J. (2005) Petrology and geochemistry of an ultramafic lava from the Franciscan Complex: a meimechite from the Eel Rever basin near Covelo, California // 101st Annual Meeting Cordilleran Section - (April 29–May 1, 2005) P.No. 24-10 3pp
658. Stahle Volker and Mario Koch Catherine, A. Mccammon Ute Mann and Gregor Markl (2002) Occurrence of low-ti and high-ti freudenbergite in alkali syenite dikes from the Katzenbuckel volcano, Southwestern Germany. // The Canadian Mineralogist V.40, P.1609-1627
659. Staudigel, H., Helly, J., Koppers, A.A.P., Shaw, H.F., McDonough, W.F., Hofmann, A.W., Langmuir, C.H., Lehnert, K., Sarbas, B., Derry, L.A., Zindler, A. (2003) Electronic data publication in geochemistry // Geochem. Geophys. Geosyst.G3 4(3), p2-17, art.P.8004,
660. Stimac, J. and Hickmott, D. (1994) Trace-Element Partition-Coefficients for Ilmenite, Ortho-Pyroxene and Pyrrhotite in Rhyolite Determined by Micro-Pixe Analysis. // Chemical Geology 117 (1-4), P.313-330.
661. Stix, J. and Gorton, M.P. (1990) Variations in Trace-Element Partition-Coefficients in Sanidine in the Cerro Toledo Rhyolite, Jemez Mountains, New-Mexico - Effects of Composition, Temperature, and Volatiles. // Geochimica et Cosmochimica Acta 54 (10), P.2697-2708.
662. Stolper, E. (1980) A phase diagram for mid-ocean ridge basalts: Preliminary results and implications for petrogenesis // Contributions to Mineralogy and Petrology 74 (1), P.13-27.
663. Stone M.S., Stone W.E. (2000) A crustally contaminated komatiitic dyke–sill–lava complex, Abitibi greenstone belt, Ontario // Precambrian Research V.102, P.21–46
664. Stone, W.E., Deloule, E., Larson, M.S., Michael Lesher, C. (1997) Evidence for hydrous high-MgO melts in the Precambrian // Geology 25 (2), P.143-146.
665. Stoppa, F., Cundari, A. (1995) A new Italian carbonatite occurrence at Cupaello Rieti and its genetic significance. // Contrib. Z.Mineral. Petrol. V.122, P.275–288.
666. Stoppa Francesco., Sharygin Victor V. (2009) Melilitolite intrusion and pelite digestion by high temperature kamafugitic magma at Colle Fabbri, Spoleto, Italy // Lithos 112, 306–320
667. Stoppa Francesco , Adrian P. Jones and Victor V. Sharygin (2009) Nyerereite from carbonatite rocks at Vulture volcano: implications for mantle metasomatism and petrogenesis of alkali carbonate melts Research Article // Central European Journal of Geosciences V.1, N.2, P.131-151
668. Streck, M.J., Grunder, A.L. (2008) Phenocryst-poor rhyolites of bimodal, tholeiitic provinces: The Rattlesnake Tuff and implications for mush extraction models // Bulletin of Volcanology 70 (3), P.385-401.
669. Sun S.-S., McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. // Magmatism in the ocean basins. 42, 313-345.
670. Sun, C.-O., Williams, R.J. and Sun, S.-S. (1974) Distribution coefficients of Eu and Sr for plagioclase-liquid and clinopyroxene-liquid equilibria in oceanic ridge basalt; an experimental study. // Geochimica et Cosmochimica Acta 38 (9): 1415-1433.
671. Suzuki, T., Akaogi, M. (1995) Element partitioning between olivine and silicate melt under high pressure // Physics and Chemistry of Minerals 22 (7), P.411-418.
672. Sweeney, R.J., Green, D.H. and Sie, S.H. (1992) Trace and minor element partitioning between garnet and amphibole and carbonatitic melt // Earth and Planetary Science Letters 113 (1-2): 1-14.
673. Sweeney, R.J., Prozesky, V., Przybylowicz, W. (1995) Selected trace and minor element partitioning between peridotite minerals and carbonatite melts at 18-46 kb pressure // Geochimica et Cosmochimica Acta 59 (18), P.3671-3683.

674. Takahashi, E. and Kushiro, I. (1983) Melting of a dry peridotite at high pressures and basalt magma genesis. // J. Am. Mineral. 68:859- 879.
675. Takahashi, E. (1978) Partitioning of Ni2+, Co2+, Fe2+, Mn2+ and Mg2+ between Olivine and Silicate Melts - Compositional Dependence of Partition-Coefficient. // Geochimica et Cosmochimica Acta 42(12): 1829-1844.
676. Tanaka, T. and Nishizawa, O. (1975) Partitioning of REE, Ba and Sr between crystal and liquid phases for a natural silicate system at 20kb pressure. // Geochemical Journal 9-3: 161-166.
677. Tatsumi Y., R.Arai and K. Ishizaka (1999) The Petrology of a Melilite–Olivine Nephelinite from Hamada, SW Japan // Journal of Petrology V.40 N. 4 P.497–509
678. H. Taura · H. Yurimoto · K. Kurita · S. Sueno (1998) Pressure dependence on partition coefficients for trace elements // Phys Chem Minerals 25 (7), P.469-484.
679. Taura, H., Yurimoto, H., Kato, T., Sueno, S. (2001) Trace element partitioning between silicate perovskites and ultracalcic melt // Physics of the Earth and Planetary Interiors 124 (1-2), P.25-32.
680. Tauson, V.L., Taroev, V.K., Akimov, V.V., Gottlicher, J., Pentinghaus, H., Rocholl, A. (2001) New data on Cs and Rb distribution between potassium feldspar and alkaline fluid: A study of the "trapping effect" // Geochemistry International V.39 (8), P.725-731.
681. Taylor G. Jeffrey (2003) Hafnium, Tungsten, and the Differentiation of the Moon and Mars // Planetary Science Research Discoveries http://www.psrd.hawaii.edu/Nov03/Hf-W.html
682. Thacker C., Liang Y., and Hess P. C. (2008) Major and minor element partitioning in armalcolite- and ilmenite-bearing harzburgite and dunite: a DATA BASE for modeling e partial melting and melt-rock reaction in a heterogeneous linar mantle. // Lunar and Planetary Science XXXIX p1707.
683. Thomas, J.B., Bodnar, R.J., Shimizu, N., Sinha, A.K. (2002) Determination of zircon/melt trace element partition coefficients from SIMS analysis of melt inclusions in zircon // Geochimica et Cosmochimica Acta 66 (16), P.2887-2901.
684. Thompson, G.M., Malpas, J. (2000) Mineral/melt partition coefficients of oceanic alkali basalts determined on natural samples using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) // Mineralogical Magazine V.64 (1), P.85-94.
685. Thompson, R.N. (1987) Phase-equilibria constraints on the genesis and magmatic evolution of oceanic basalts // Earth Science Reviews 24 (3), P.161-210.
686. Thompson G. M. , B.Sc., M.Sc. (1998) The Geochemistry and Petrogenesis of Rarotonga, an Ocean Island in the South Pacific. // Thesis of PhD Dep of Earth Sci Univ of Newfoundland 335pp
687. Thompson C. K. , V. P. Slater , K. R. Stockstill , M. Anand , J. Nettles , K. Milam , J. Cahill , and L. A. Taylor (2003) An evaluation of the igneous crystallization programs -- MELTS, MAGPOX, AND COMAGMAT part I:Does one size fit all? // Lunar and Planetary Science XXXIV Conf. Abstract P.1881
688. Thy, P., Lofgren, G.E., Imsland, P. (1991) Melting relations and the evolution of the Jan Mayen magma system // Journal of Petrology. V.32, N.2, P.303-332.
689. Tiepolo, M., Vannucci, R., Oberti, R., Foley, S., Bottazzi, P., Zanetti, A. (2000) Nb and Ta incorporation and fractionation in titanium pargasite and kaersutite: crystal-chemical constraints and implications for natural systems. // Earth and Planetary Science Letters 176 (2), P.185-201
690. Tiepolo, M., Vannucci, R., Bottazzi, P., Oberti, R., Zanetti, A. and Foley, S. (2000) Partitioning of rare earth elements, Y, Th, U, and Pb between pargasite, kaersutite, and basanite to trachyte melts: Implications for percolated and veined mantle. // Geochemistry, Geophysics, Geosystems V.1(8)
691. Tiepolo, M., Bottazzi, P., Foley, S.F., Oberti, R., Vannucci, R., Zanetti, A. (2001) Fractionation of Nb and Ta from Zr and Hf at mantle depths: The role of Titanian pargasite and kaersutite // Journal of Petrology 42 (1), P.221-232
692. Tiepolo M., R. Oberti , R. Vannucci (2002) Trace-element incorporation in titanite: constraints from experimentally determined solid/liquid partition coefficients // Chemical Geology 191 105– 119
693. Tiepolo, M., Zanetti, A., Oberti, R., Brumm, R., Foley, S., Vannucci, R. (2003) Trace-element partitioning between synthetic potassic-richterites and silicate melts, and contrasts with the partitioning behaviour of pargasites and kaersutites // European Journal of Mineralogy V.15 (2), P.329-340.

694. Tiepolo, M., Oberti, R., Zanetti, A., Vannucci, R., Foley, S.F. (2007) Trace-element partitioning between amphibole and silicate melt // Reviews in Mineralogy and Geochemistry V.67, P.417-452.
695. Toplis, M. and Corgne, A. (2002) An experimental study of element partitioning between magnetite, clinopyroxene and iron-bearing silicate liquids with particular emphasis on vanadium. // Contributions to Mineralogy and Petrology 144: 22-37.
696. Toplis M. J. (2005) The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between oliviny and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems // Contrib Mineral Petrol 149: 22–39
697. Torres, P., L. C. Silva, J. Munha, R. Caldeira, J. Mata, & C. Tassinari. (2010) Petrology and Geochemistry of lavas from Sal Island: Implications for the variability of the Cape Verde magmatism. // Comunicacoes Geologicas. T.97, P.35-62.
698. Torres-Alvarado, I.S., Verma, S.P., Palacios-Berruete, H., Guevara, M., González-Castillo, O.Y. (2003) DC_BASE: A database system to manage Nernst distribution coefficients and its application to partial melting modeling // Computers and Geosciences V.29 (9), P.1191-1198.
699. Treuil M., J.L. Joron, H. Jaffrezic, B. Villemant et G. Calas. (1979) Géochimie des éléments hygromagmatophiles, coefficients de partage minéraux/liquides et propriétés structurales de ces éléments dans les liquides magmatiques. // Bull. Minéral. 102, 402-409
700. Triebold Silke (2003) Feldspar Zonation, Magma Chamber Dynamics, and the Evolution of the Teide – Pico Viejo Magmatic System // Diplomarbeit Zentrum der Georg-August-Universitat zu Gottingen 646pp
701. Tronnes, R.G., Canil, D. and Wei, K.J. (1992) Element Partitioning between Silicate Minerals and Coexisting Melts at Pressures of 1-27 Gpa, and Implications for Mantle Evolution. // Earth and Planetary Science Letters 111(2-4): 241-255.
702. Tsujimura Tomoyuki and Kitakaze Arashi (2005) Experimental Study of Sulfur Solubility in Silicate Melts Coexisting with Graphite as a Function of Silicate Melt Composition // Resource Geology V.55,P.1, 55–60,
703. Tuff, J. and Gibson, S. (2007) Trace-element partitioning between garnet, clinopyroxene and FE-rich picritic melts at 3 to 7 Gpa. // Contributions to Mineralogy and Petrology 153 (4), P.369-387.
704. Ulianov Alexey , Muntener Othmar, Ulmer Peter and Pettke Thomas (2007) Entrained macrocryst minerals as a Key to the source region of Olivine Nephelinites: Humberg, Kaiserstuhl, Germany // Journal of Petrology V.48, N.6, P.1079 -1118
705. Ulmer, P. (1989) Partitioning of high field strength elements among olivine, pyroxenes, garnet and calc alkaline picrobasalt: experimental results and an application. // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics 42-47.
706. Ulrich, J., V. Cajz, E. Pivec, Novak, K. Jiri, C. Nekovarik, K. Balogh. (2000) Cenozoic intraplate alkaline volcanism of western Bohemia // Studia geoph. et geod. V.44, 346-351
707. Urusov, V.S., Dudnikova, V.B., Zharikov, E.V. (2006) Crystal chemical and energy analysis of partition coefficients of impurities during melt crystallization: The case of olivine // Geochemistry International 44 (1), P.19-32.
708. Van Westrenen, W., Draper, D.S. (2007) Quantifying garnet-melt trace element partitioning using lattice-strain theory: New crystal-chemical and thermodynamic constraints // Contributions to Mineralogy and Petrology 154 (6), P.717-730.
709. Van Westrenen, W., Blundy, J. and Wood, B. (1999) Crystal chemical controls on trace element partitioning between garnet ans anhydrous silicate melt. // American Mineralogist 84 (5-6), P.838-847.
710. van Kan Parker, M., Liebscher, A., Frei, D., van Sijl, J., van Westrenen, W., Blundy, J., Franz, G. (2009) Experimental and computational study of trace element distribution between orthopyroxene and anhydrous silicate melt: substitution mechanisms and the effect of iron // Contributions to Mineralogy and Petrology 159 (4) , P.459-473
711. Vannucci, R., Bottazzi, P., Wulff-Pedersen, E. and Neumann, E. (1998) Partitioning of REE, Y, Sr, Zr and Ti between clinopyroxene and silicate melts in the mantle under La Palma (Canary Islands): implications for the nature of the metasomatic agents. // Earth and Planetary Science Letters 158 (1-2), P.39-51.

712. VanWestrenen, W., Blundy, J. and Wood, B. (2000) Effect of Fe2+ on garnet-melt trace element partitioning: experiments in FCMAS and quantification of crystal-chemical controls in natural systems. // Lithos 53 (3-4), P.189-201.
713. VanWestrenen, W., Wood, B. and Blundy, J. (2001) A predictive thermodynamic model of garnet-melt element partitioning. // Contributions to Mineralogy and Petrology 142 (2), P.219-234.
714. Vasiliev Yuri R and Zolotukhin Valeri V (1995) The Maimecha-Kotui alkaline-ultramafic province of the northern Siberian platform, Russia // Episodes V.18,P.4, P.155 – 164
715. Veksler I.V., Nielsen T.F.D., Sokolov S.V. (1998) Mineralogy of crystallized melt inclusions from Gardiner and Kovdor ultramafic alkaline complexes: Implications for carbonatite genesis // Journal of Petrology. 39 (11-12), P.2015-2031.
716. Veksler, I.V., Fedorchuk, Y.M., Nielsen, T.F.D., (1998) Phase equilibria in the silica-undersaturated part of the KAlSiO4–Mg2SiO4–Ca2SiO4–SiO2–F system at 1 atom and the larnite-normative trend of melt evolution. // Contributions to Mineralogy and Petrology 131, 347–363.
717. Velde, D. & Yoder, H. S., Jr (1976) The chemical compositions of melilite-bearing eruptive rocks. // Carnegie Institution of Washington, Year-book 75, 574–580.
718. Velde, D. & Yoder, H. S. Jr (1977) Melilite and melilite-bearing igneous rocks. // Carnegie Institution of Washington, Yearbook V.76, P.478–485.
719. Venkatesan, T.R., Kumar, A., Gopalan, K. & Al'Mukhamedov, A.I. (1997) 40Ar-39Ar age of Siberian basaltic volcanism", // Chemical Geology V.138, N.3-4, P.303-310.
720. Villemant, B. (1988) Trace-Element Evolution in the Phlegrean Fields (Central-Italy) - Fractional Crystallization and Selective Enrichment. // Contributions to Mineralogy and Petrology 98 N.2: 169-183.
721. Villemant, B., Jaffrezic, H., Joron, J.L. and Treuil, M. (1981) Distribution Coefficients of Major and Trace-Elements - Fractional Crystallization in the Alkali Basalt Series of Chaine-Des-Puys (Massif Central, France). // Geochimica et Cosmochimica Acta 45 (11), P.1997-2016.
722. Wagner C, Guille G. (1988) Zr-rich clinopyroxenes in a comenditic trachyte from Mururoa (French Polynesia). // Bull. Mineral. V.111. № 5. P.523-534.
723. Walker, D., Beattie, P. and Jones, J.H. (1992) Partitioning of U-Th-Pb and other incompatibles between augite and carbonate liquid at 1200C and 55 kbar. // EOS, Transactions of the American Geophysical Union 73: 616.
724. Wang, Z., Gaetani, G.A. (2008) Partitioning of Ni between olivine and siliceous eclogite partial melt: Experimental constraints on the mantle source of Hawaiian basalts // Contributions to Mineralogy and Petrology 156 (5), P.661-678.
725. Watson, E.B. and Green, T.H. (1981) Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium. // Earth and Planetary Science Letters 56 (C), P.405-421.
726. Watson, E.B. and Ryerson, F.J. (1986) Partitioning of Zirconium between Clinopyroxene and Magmatic Liquids of Intermediate Composition. // Geochimica et Cosmochimica Acta 50 (11), P.2523-2526.
727. Watson, E.B. (1977) Partitioning of manganese between forsterite and silicate liquid // Geochimica et Cosmochimica Acta 41(9): 1363-1374.
728. Watson, E.B. (1980) Some experimentally determined zircon/liquid partition coefficients for the rare earth elements // Geochimica et Cosmochimica Acta 44 (6), P.895-897.
729. Watson, E.B. (1980) Apatite and phosphorus in mantle source regions: An experimental study of apatite/melt equilibria at pressures to 25 kbar // Earth and Planetary Science Letters V.51 (2), P.322-335.
730. Watson, E.B., Othman, D.B., Luck, J.M. and Hofmann, A.W. (1987) Partitioning of U, Pb, Cs, Yb, Hf, Re and Os between Chromian Diopsidic Pyroxene and Haplobasaltic Liquid. // Chemical Geology 62 (3-4), P.191-208.
731. Watson, E.B., Wark, D.A., Thomas, J.B. (2006) Crystallization thermometers for zircon and rutile // Contributions to Mineralogy and Petrology V.151 (4), P.413-433.
732. Weaver, B.L., Wood, D.A., Tarney, J., Joron, J.L. (1986) Role of subducted sediment in the genesis of ocean-islands: geochemical evidence from South Atlantic Ocean islands. // Geology 14 (4), P.275-278.
733. Weaver, B.L., Wood, D.A., Tarney, J., Joron, J.L. (1987) Geochemistry of ocean island basalts from the South Atlantic: Ascension, Bouvet, St. Helena, Gough and Tristan da Cunha // Geological Society Special Publication 30, P.253-267.

734. Webster, J. D., Raia, F., De Vivo, B., & Rolandi, G. (2001) The behavior of chlorine and sulfur during differentiation of the mt. somma-vesuvius magmatic system. // Mineralogy and Petrology 73(1-3), 177-200.
735. Wedepohl K. Hans , Emil Gohn, and Gerald Hartmann (1994) Cenozoic alkali basaltic magmas of western Germany and their products of differentiation // Contrib Mineral Petrol V.115, P.253-278
736. Weinbruch, S., Specht, S., Palme, H. (1993) Determination of Fe, Mn, Ni and Sc in olivine by secondary ion mass spectrometry // European Journal of Mineralogy 5 (1), P.37-41.
737. Wendlandt Richard F. (1982) Sulfide saturation of basalt and andesite melts at high pressures and temperatures // American Mineralogist V.67, P.877-885
738. Wendlandt, R.F. (1990) Partitioning of niobium and tantulum between rutile and silicate melt. // EOS, Transactions of the American Geophysical Union 71: pp.1658.
739. White William M. (2010) Oceanic Island Basalts and Mantle Plumes: The Geochemical Perspective // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 38:133–60 earth.annualreviews.org
740. White, J.C., Holt, G.S., Parker, D.F., Ren, M. (2003) Trace-element partitioning between alkali feldspar and peralkalic quartz trachyte to rhyolite magma. Part I: Systematics of trace-element partitioning // American Mineralogist 88 (2-3), P.316-329.
741. Wiedenmann Daniel, Keller Jorg, Zaitsev Anatoly N. (2010) Melilite-group minerals at Oldoinyo Lengai, Tanzania // Lithos 118 112–118
742. Wilke, M. and Behrens, H. (1999) The dependence of the partitioning of iron and europium between plagioclase and hydrous tonalitic melt on oxygen fugacity. // Contributions to Mineralogy and Petrology 137(1-2): 102-114.
743. Wilkinson J.F.G. and Hensel H.D. (1991) An analcime mugearite-megacryst association from north-eastern New South Wales: implications for high-pressure amphibole-dominated fractionation of alkaline magmas // Contrib Mineral Petrol V.109, P.240-251
744. Wilson Marjorie , Jeffrey M. Rosenbaum and Elizabeth Ann Dunworth (1995) Melilitites: partial melts of the thermal boundary layer? // Contributions to Mineralogy and Petrology V.119, N.2-3, P.181-196
745. Witt-Eickschen G., Harte B. (1994) Distribution of trace elements between amphibole and clinopyroxene from mantle peridotites of the Eifel (western Germany); an ion-microprobe study. // Chemical Geology 117 (1-4):, P.235-250.
746. Witt-Eickschen, G., O'Neill, H.St.C. (2005) The effect of temperature on the equilibrium distribution of trace elements between clinopyroxene, orthopyroxene, olivine and spinel in upper mantle peridotite // Chemical Geology 221 (1-2), P.65-101.
747. Wolff, J.A. (1987) Crystallisation of nepheline syenite in a subvolcanic magma system: Tenerife, Canary islands // Lithos V.20 N3 p207-223.
748. Wood, B.J., Blundy, J.D. (1997) A predictive model for rare earth element partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt // Contributions to Mineralogy and Petrology 129 (2-3), P.166-181.
749. Wood, B.J., Blundy, J.D. (2001) The effect of cation charge on crystal-melt partitioning of trace elements // Earth and Planetary Science Letters 188 (1-2), P.59-71.
750. Wood, B. and Trigila, R. (2001) Experimental determination of aluminour clinopyroxene-melt partition coefficients for potassic liquids, with application to the evolution of the Roman province potassic magmas. // Chemical Geology 172 (3-4), P.213-223.
751. Wood, B.J. (1976) An olivine-clinopyroxene geothermometer - A discussion // Contributions to Mineralogy and Petrology 56 (3), P.297-303.
752. Woolley, A.R., Bergman, S.C., Edgar, A.D., Le Bas, M.J., Mitchell, R.H., Rock, N.M.S., Scott Smith, B.H. (1996) Classification of lamprophyres, lamproites, kimberlites, and the kalsilitic, melilitic, and leucitic rocks // Canadian Mineralogist V.34 (2), P.175-186.
753. Workman Rhea K. (2005) Geochemical Characterization of Endmember Mantle Components // Thesis degreee Ph dr. B.S., University of Missouri - Rolla, 1998 Massachusetts Institute of Technology and the Woods Hole Oceanographic Institution June 2005 , 248pp
754. Worner G., J.-M. Beusen , N. Duchateau , R. Gijbels, and H.-U. Schmincke (1983) Trace element abundances and mineral/melt distribution coefficients in phonolites from the Laacher See Volcano (Germany) // Contrib Mineral Petrol V.84, P.152-173

755. Wörrier, G., Beusen, J.-M., Duchateau, N., Gijbels, R., Schmincke, H.-U. (1983) Trace element abundances and mineral/melt distribution coefficients in phonolites from the Laacher See volcano (Germany) // Contributions to Mineralogy and Petrology 84 (2-3), P.152-173.
756. Xiong, X.L., Adam, J., Green, T.H. (2005) Rutile stability and rutile/melt HFSE partitioning during partial melting of hydrous basalt: Implications for TTG genesis // Chemical Geology 218 (3-4), P.339-359.
757. Xu, Y., Huang, X., Menzies, M.A., Wang, R. (2003) Highly magnesian olivines and green-core clinopyroxenes in ultrapotassic lavas from western Yunnan, China: Evidence for a complex hybrid origin // European Journal of Mineralogy 15 (6), P.965-975.
758. Yagi K., Onuma K. (1978) Genesis and differentiation of nephelinitic magma // Bulletin Volcanologique. 41 (4), P.466-472.
759. Xu Yigang (2000) Distribution of trace elements in spinel and garnet peridotites // Science in China (Series D) V.43 No. 2 P.166-175
760. Yoder, H. S., Jr (1967) Akermanite and related melilite-bearing assemblages. // Carnegie Institution of Washington, Yearbook 66, 471–477.
761. Yoder H. S., Jr. (1973) Melilite stability and paragenesis. // Fortschr.Miner. V.50.P.140-173.
762. Yurimoto Hisayoshi, Ohtani Eiji (1992) Element partitionining between majorite and liquid: A secondary ion mass spectrometric study // Geophysical Research Letters 19 (1), P.17-20.
763. Zack, T. and Brumm, R. (. Gurney, J.J., Gurney, J.L., Pascoe, M.D. and Richardson, S.H. (Editors), (1998) Ilmenite/liquid partition coefficients of 26 trace elements determined through ilmenite/clinopyroxene partitioning in garnet pyroxene. // In: 7th International Kimberlite Conference. Red Roof Design, Cape Town. P.986-988.
764. Zack T., Foley S.F., Jenner G.A. (1997) A consistent partition coefficient set for clinopyroxene, amphibole and garnet from laser ablation microprobe analysis of garnet pyroxenites from Kakanui, New Zealand // N.Jb.Miner.Abh. V.172, N.1, P.23-41
765. Zack , A. Kronz , S.F. Foley and T. Rivers (2001) The role of rutile as a major carrier for the extended HFSE group (Nb, Ta, W, Sb, Sn and Mo) in high pressure rocks // Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference p3754
766. Zack, T., Moraes, R., Kronz, A. (2004) Temperature dependence of Zr in rutile: Empirical calibration of a rutile thermometer // Contributions to Mineralogy and Petrology 148 (4), P.471-488.
767. Zack, T., von Eynatten, H., Kronz, A. (2004) Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies // Sedimentary Geology 171 (1-4), P.37-58.
768. Zoltan Zajacz , Werner Halter (2007) LA-ICPMS analyses of silicate melt inclusions in co-precipitated minerals: Quantification, data analysis and mineral/melt partitioning // Geochimica et Cosmochimica Acta V.71 P.1021–1040
769. Zajacz, Z., Halter, W. (2007) LA-ICPMS analyses of silicate melt inclusions in co-precipitated minerals: Quantification, data analysis and mineral/melt partitioning // Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (4), P.1021-1040.
770. Zanetti, A., Tiepolo, M., Oberti, R., Vannucci, R. (2004) Trace-element partitioning in olivine: Modelling of a complete data set from a synthetic hydrous basanite melt // Lithos 75 (1-2), P.39-54
771. Zeki Camur M. (1996) MINMELT: A Q-BASIC program for the numerical simulation of low-P high-T Melt-Mineral // Computers & Geosciences V.22 No.10, P.1109-1122
772. Zhong, S., Watts, A.B. (2002) Constraints on the dynamics of mantle plumes from uplift of the Hawaiian Islands // Earth and Planetary Science Letters 203, P.105-116.
773. Zielinski R.A., Frey, F.A. (1970) Gough Island: Evaluation of a fractional crystallization model. // Contrib. Mineral. Petrol. V.29, N.3, P.242-254.
774. Zielinski R.A. (1975) Trace element evaluation of a suite of rocks from Reunion Island, Indian Ocean // Geochimica et Cosmochimica Acta V.39, N 5, P.713-734
775. Zindler, A., & Hart, S. (1986) Chemical geodynamics. // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. V.14, , 493-571.
776. Zindler, A., Staudigel, H., Batiza, R. (1984) Isotope and trace element geochemistry of young Pacific seamounts: implications for the scale of upper mantle heterogeneity // Earth and Planetary Science Letters 70 (2), P.175-195.

Список работ по теме диссертации

Список статей и монографий

1. Когарко Л.Н., **Асавин А.М.**, Барсуков В.Л., Колесов Г.М., Крючкова О.И., Поляков А.И., Рамендик Г.И. Геохимическая модель фракционирования редких земель в щелочно-базальтовых сериях островов Южной Атлантики.// Геохимия, 1984, №5, с. 639-652.
2. Когарко Л.Н., Поляков А.И., **Асавин А.М.**, Колесов Г.М., Крючкова О.И., Тюрин Д.А. Поведение редких земель в ходе кристаллизационной дифференциации щелочнобазальтовых серий Южной Атлантики. // в сб. Геохимия магматических пород океана и зон сочленения океан-континент "Наука", Сибирское отделение, Новосибирск, 1984, с. 92-101.
3. Когарко Л.Н., Барсуков В.Л., **Асавин А.М.**, Поляков А.И., Черногорова С.М., Коровкина Н.А., Рамендик Г.И. Геохимия элементов группы железа в процессах фракционной дифференциации щелочных серий океанических островов. // Геохимия, 1985, №8, с. 1124-1138.
4. Когарко Л.Н., **Асавин А.М.**, Крючкова О.И., Рамендик Г.И. Коэффициенты распределения и фракционирование редких элементов в ультраосновных расплавах. // ДАН СССР, 1988, т.298, №2, с. 445-449.
5. Сенин В.Г., **Асавин А.М.,** Лазуткина Л.Н., Корсакова Н.В. (1989) Определение циркония и гафния в геологических образцах с помощью микрозонда. // Журн. аналит. химии. N9 p1671-1675
6. Волынец О.Н., **Асавин А.М**. Когарко Л.Н. Вопросы генезиса щелочных и субщелочных вулканитов Камчатки. // Геохимия, №4, 1990, с. 506-525.
7. Волынец О.Н., **Асавин А.М.,** Когарко Л.Н. Фракционирование редких элементов щелочных и субщелочных вулканитов Камчатки. // Геохимия, №5, 1990, с. 672-681.
8. **Асавин А.М**., Мешалкин С.С., Т.И. Цехоня, Д.В.Николенко, А.А. Арискин Диалоговая система BARAK для хранения и управления данными по фазовым равновесиям в магматических системах.//Геохимия 1993 №6. С. 905-911
9. Krigman L.D., **Asavin A.M**.. The crystallization of alkaline picrite melt - computer simmulation according to experiment and nature, Terra nova, 1993, N123 p.37-38,
10. **Асавин А.М**.. Распределение ZR, HF, Nb, Ta, Th, U в равновесиях минерал - расплав (обзор). Геохимия, 1994, N10, с.1398-423,
11. **Асавин А.М**., Когарко Л.Н., Карпушина В.А., Колесов Г.М., Крючкова О.И., Тюрин Д.А. Распределение редких литофильных элементов Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U и вариации их отношений в процессах фракционирования щелочно-базальтовых серий океанических островов южной Атлантики // Геохимия. 1994, №8-9. С.1161-1179
12. **Асавин А.М**., Когарко Л.Н., О.И. Крючкова, Д.А. Тюрин, Г.М. Колесов. Вариации коэффициентов распределения редких элементов пироксен-расплав в процессе эволюции щелочных магм океанических островов Гран Канария, Святая Елена, Тристан да Кунья. // Геохимия, 1997, №5, с. 478-587
13. **Asavin A. M.** (2001) Geochemistry of the rare lithophile elements, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U, and variations in their ratios during fractionation of alkali-basalt series in oceanic islands. // Alkaline magmatism and the problems of mantle sources. Irkutsk, 2001. P.216-222
14. **Асавин А.М**. Редкие элементы в плутонических щелочных породах океанических островов // Глубинный магматизм его источники и плюмы МИАСС 2009, С. 210-216
15. Когарко Л.Н., **Асавин А.М.**, Ряховский В.И. Типизация первичных расплавов и петрохимическое районирование внутриплитного, щелочного магматизма Атлантики. // Доклады академии наук, 2002, №358 (1), с.97-100.

16. **Asavin A.M**., Khodyrev O.Yu. Stability of minerals and distributiuon of Zr and Hf in the melting of lamproite at upper mantle pressure//Lithos. EMPG-X Symposium. Abstracts 2004. Vol. 73, N 1-2. P. S104.
17. Когарко Л.Н., **Асавин А.М.** Региональные особенности щелочных первичных магм Атлантического океана.// Геохимия 2007 №9 стр. 915-932
18. Когарко Л.Н., **Асавин А.М.** «Геохимическая типизация первичных расплавов и петрохимическое районирование внутриплитного щелочного магматизма Атлантики.»//в сб. Фундаментальные исследование океанов и морей в двух книгах книга 2 под ред Л.П,Лаверова М.Наука 2006 535 стр (125-149)
19. **Asavin A. M.** , D. A. Turin, V. G. Senin. Experimental measurement coefficient distribution TR, Ni, Mn melilite-melt. // Experiment of Geoscience. 2012, V. 18, N1, P.37-43
20. **Asavin A.M.** Multi-magmas numerical model crystallization differentiation primary melts of the oceanic island volcanic series.// Experiment of Geoscience. 2013, http://exp-geochem.ru/JPdf/02_2013/ENG/02_02_2013_Eng.pdf V. 2, 7pp

Список докладов и тезисов

1. Романчев Б.П., **Асавин А.М.** Использование коэффициентов распределения редких элементов группы железа в петрологии// Труды семинара IX «Геохимия магматических пород» 1983, стр 12
2. **Асавин А.М.,** Крючкова О.И., Когарко Л.Н., Рамендик Г.И., Черноглазова Г.И. Коэффициенты распределения редких элементов в агпаитовом расплаве// Труды семинара X «Геохимия магматических пород» 1984 стр. 7.
3. Романчев Б.П., **Асавин А.М.** Распределение элементов группы железа при равновесии мантия-анкарамит// Труды семинара X «Геохимия магматических пород» 1984 стр 155.
4. **Асавин А.М.** Когарко Л.Н., Рамендик Г.И., Мчелидзе Г.Р., Колесов Г.М. Коэффициенты распределения TR, Co, Cr мелилит -расплав// Труды семинара X «Геохимия магматических пород» 1984, стр 6.
5. **Асавин А.М.**, Когарко Л.Н., Колесов Г.М. Тюрин Д.А. Изменение fO2 в ходе дифференциации по данным Eu геобарометра// Сборник тезисов 2-ого рабочего совещания «Магма и магматические флюиды» 1984 стр. 3-5.
6. Волынец О.Н., **Асавин А.М.,** Когарко Л.Н. Щелочнобазальт-комендитовая серия вулкана Белоголовский// Сборник тезисов VI-ого Всесоюзного вулканологического совещания выпуск 2-ой
7. **Асавин А.М.**, Сенин В.Г., Когарко Л.Н. Кристаллизация турьяита по экспериментальным данным// тезисы докладов совещания по экспериментальной петрологии
8. **Асавин А.М.** Черногорова С.М., Коровина Н.А. Кристаллизация щелочных пикритов Маймеча-Котуйской провинции// Труды XII семинара «Геохимия магматических пород» стр 6-7
9. **Асавин А.М.**, М.П. Тептелев, Т.В. Ромашова. Образование мелилитнормативных расплавов в результате дифференциации ультраосновных расплавов Маймеча-Котуйской провинции // Труды XII семинара «Геохимия магматических пород» 1986, стр 5-6
10. **Асавин А.М**., Сенин В.Г., Шапкин А.И. Применение уравнения баланса масс при расчете кристаллизации турьяита (по экспериментальным данным) // Труды XII семинара «Геохимия магматических пород» стр 7-8
11. **Асавин А.М.** Когарко Л.Н., Черноглазова Т.П., Тюрин Д.А. Кристаллизация меймечитов по данным коэффициентов распределения оливина и пироксена. // Труды XII семинара «Геохимия магматических пород» 1986, с. 223-225.

12. **Асавин А.М.,** Когарко Л.Н., , Крючкова О.И., Гронская С.И. Коэффициенты распределения (К) редких элементов для оливина в ультраосновных расплавах. // Труды XII семинара «Геохимия магматических пород» с. 229-231.
13. Асавин А.М., Волынец О.Н., Когарко Л.Н. А.И. Шапкин. Модель образования щелочных серий Камчатки (вулканы Белоголовский и Уксичан)// Труды XII семинара «Геохимия магматических пород. 1986, стр 12
14. **Asavin** Alexey M. Volunets Oleg N.//The alternative path in the process of crystallization differentiation in the Kamchatka arc island alkaline series.//Abstract of the Inernational Volcanological Congress 3-8 sept MAINZ (FRG) 1990
15. **Asavin A.M.** What is the cause of heterogeneities of Zr and Nb distributions in of alkaline series of the oceanic islands ?"//Abstract of "Intraplte Volcanism and the Reunion Hot Spot" 12-17 Nov 1990 Reunion (France)
16. **Asavin A.M.**, Teptelev M.P. Ultrabasic dyke rocks of Maimecha-Kotuj province - two types of the parent magma. Materials of 314 IGCP Project "Alkaline and Carbonatitic magmatism" 1991 Apatity p 4.
17. **A.M.Asavin**, O.Yu.Khodyrev. Stability of minerals and distributiuon of Zr and Hf in the melting of lamproite at upper mantle pressure.//Int. mineralogical assotiation, 16th general meeting. Pisa, Italy, 1994.
18. **Asavin A.M**., Orlov V.S. Reconstruction of the ancients subduction zones from Ural super deep well region. //Int. mineralogical assotiation, 16th general meeting. Pisa, Italy, 1994.
19. **Asavin A.M**., Korolev J.K. Spatial destribution of the trace elements features of the hot spot volcanism (Gis techniques). //Int. mineralogical assotiation, 16th general meeting. Pisa, Italy, 1994.,
20. **Asavin A.M**., Krigman L.D. The evolution of primitive melts from oceanic islands at the 0.001-20 kb pressure: experimental and geochimical data. //Int. mineralogical assotiation, 16th general meeting. Pisa, Italy, 1994.
21. **Asavin A.M.** DATA BASE for the mineral equilibria -- "BARAK"//Int. mineralogical assotiation, 16th general meeting. Pisa, Italy, 1994.
22. Самородская М.А., Когарко Л.Н., **Асавин А.М.** Эволюция составов пироксенов Гулинского щелочного массива. // Тезисы докладов международного симпозиума “Физико-химические проблемы эндогенных геологических процессов” 1999, с. 50-51.
23. **Асавин А.М.**, Когарко Л.Н., Ряховский В.М. ГИС-карты геохимической гетерогенности внутриплитного магматизма Атлантического океана (Zr, Nb, Hf, Th, U). // Труды научной школы “Щелочной магматизм Земли” 2001, с.7-8.
24. Когарко Л.Н., **Асавин А.М.**, Ряховский В.М. Петрохимическая типизация первичных расплавов – продуктов внутриплитного магматизма Атлантики. // Труды научной школы «Щелочной магматизм Земли» 2001, с.40-41.
25. **Asavin A. M.** Geochemistry of the rare lithophile elements, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U, and variations in their ratios during fractionation of alkali-basalt series in oceanic islands. // Alkaline magmatism and the problems of mantle sources. Irkutsk, 2001. 216-222
26. **Asavin A.M.**, Kogarko L.N. Chesalova H.I. “Application GIS wethod for calculation Atlantic ocean volcanic activity “. In Abstracts International Conference “GIS in Geology” 2002 p.17
27. Когарко Л.Н**., Асавин А.М.**, Ряховский В.М. Сдвиг калий-натрового отношения в первичных щелочных расплавах внутриплитного океанического магматизма. // Труды научной школы «Щелочной магматизм Земли» Всероссийского семинара с участием стран СНГ «Геохимия щелочных пород» 2002, с.49-50.
28. Когарко Л.Н., **Асавин А.М.**, Ряховский В.М. Типизация первичных расплавов и петрохимическое районирование внутриплитного щелочного магматизма Атлантики // Труды научной школы «Щелочной магматизм Земли»

Всероссийского семинара с участием стран СНГ «Геохимия щелочных пород» 2002, с.48-49
29. Kogarko L.N., **Asavin A.M**., Ryakhovsky V.I.” Major Types of primary melts and petrochemical provinces of intraplate magmatism (Atlantic Ocean)”//Abstr. 2004 OIB Royal Soc. Astr. P25
30. Riachovsky V. M., **Asavin A. M**., Kogarko L. N, Chesalova H. I. “Mantle plume mapping compared with geochemical heterogeneity from the Atlantic ocean.”)”//Abstr. 2004 OIB Royal Soc. Astr. P26-28
31. **Asavin A.M.** Chesalova H.I. “Hot spot Tenerife island – estimation of the petrochemical composition and evolution of volcanic activity by the GIS 3-D model”Abstract of the 32 Geological Congress Italy 2004 G01.02 (166).
32. **Asavin A.M.** Chesalova H.I.”Hot spots and seamounts line from North Atlantic ocean – estimation of the petrochemical composition and evolution of volcanic activity by the GIS 3-D model.”// GIS 2005 Extract of Lecture January 23-26 Poruba of VSB-University of Ostrava p 5-6
33. **Асавин А.М.**, Чесалова Е.И. Существовал ли временной сдвиг в активности толеитового и щелочного вулканизма Атлантического океана?// Тезисы вулканологического совещания Улан-Удэ т.3 стр. 12-16
34. **Асавин А.М.**, Чесалова Е.И. Оценка цикличности вулканической активности горячих точек Атлантического океана..//Тезисы докладов Вулканологического совещания г.Улан Удэ 2006 г.Т3 стр.21
35. **Asavin Alex M**; Nikita Shulga, Vladimir Riachovsky M, Helen Chesalova Joint Geo-informational web-portal of Russian Academy of Sciences// I European Congress on Regional Geoscientific Kartography and Earth Information and Systems Water 2006
36. Когарко Л.Н., **А.М. Асавин** Геохимическая типизация первичных расплавов и петрохимическое районирование внутриплитного щелочного магматизма Атлантики.//Геология морей и океанов XVII Международной Научной Конференции (Школы) ноябрь 2007 по морской геологии
37. Когарко Л.Н**., А.М. Асавин**. Особенности изотопии первичных калиевых щелочных магм Атлантического океана.//XVII Международной Научной Конференции (Школы) ноябрь 2007 по морской геологии «Геология морей и океанов
38. **Asavin** Alexey, Chesalova Helena, Shulga Nikita Internet GIS project and database on geochemistry oceanic volcanoes.//International marine data and information systems IMDIS-2008 Conference Greece. P.17
39. **Асавин А.М.** Парадокс обедненности редкими элементами плутонических щелочных пород океана (часть I классификация)// Школа «Щелочной магматизм Земли». 2008, стр. 13.
40. **Асавин А.М.** Парадокс обедненности редкими элементами плутонических щелочных пород океана (часть II редкие элементы).// Школа «Щелочной магматизм Земли». 2008, стр. 15.
41. **Асавин А.М.** Петрохимическая зональность первичных щелочных магм Индийского океана//Школа «Щелочной магматизм Земли». 2008, стр. 15.
42. Когарко Л.Н., **Асавин А.М.** Латеральная гетерогенность мантийных источников щелочных магм в океане, причины и следствия// Итоговая конфернция посв. памяти Лаппо по программе ОНЗ РАН "Фундаментальные проблемы океанологии: физика, геология, биология, экология" Москва ноябрь 2008

Список рисунков

№ Рисунка	Название	Стр.
1.1.	Логическая структура базы данных по геохимии вулканических пород	33
1.2.	Структура данных базы GIM реализованная в СУБД ACCESS.	34
1.3.	Схема взаимодействия Интернет протоколов, процессов и служб передачи …	35
1.4.	Локализация проявлений внутриплитного магматизма из базы данных GIM. ..	39
1.5	Рисунок 1.5. Копия экранного интерфейса базы данных GIM реализованная на …	40
1.6.	Копия регистрационного свидетельства на разработанную базу данных GIM	41
1.7.	Гистограмма распределения кремнезема в продуктах внутриплитного магматизма	43
1.8.	Гистограмма распределения магния в продуктах внутриплитного магматизма	44
1.9.	Классификация по выборке первичных расплавов	47
1.10.	Диаграммы распространенности различных типов вулканитов Атлантики….	48
1.11.	Изменение распространенности различных типов первичных расплавов ..	49
1.12.	Гистограмма распределения отношения Na2O/K2O …	51
1.13.	Гистограмма распределения TiO2 в продуктах внутриплитного магматизма …	52
1.14.	Распределения отношения TiO2 к Na2O и K2O ..	53
1.15.	Составы высоко кальциевых пород первичных магм (ларнит нормативных). …	54
1.16.	Карта соотношения типов первичных расплавов в вулканических центрах…	56
1.17.	Крупномасштабная петрохимическая зональность …	57
1.18.	Крупномасштабная петрохимическая зональность….	58
1.19.	Гистограммы распределения Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U в вулканических сериях …	62
1.20.	Гистограммы распределения Zr в вулканитах океанических островов …	63
1.21.	Гистограммы распределения Nb в вулканитах океанических островов …	63
1.22.	Карта распределения Zr и Nb в вулканитах океанических островов …	64
1.23.	Карта распределения Th и U в вулканитах океанических островов …	65
1.24.	Карта распределения Ba и Sr в вулканитах океанических островов …	66
1.25.	Гистограммы распределения Ba и Sr в первичных расплавах …	66
1.26.	Гистограммы распределения La в разных типах первичных расплавов …	67
1.27.	Гистограммы распределения в La/Yb отношения в разных типах …	68
2.1.	Места опробования дайкового и вулканического комплекса …	72
2.2.	Стратиграфические колонки различных районов траппового магматизма …	75
2.3	Схема латеральной зональности лавового поля арыджангской свиты …	76
2.4.	Фотографии меймечитов – дайкового -87-216 и туфового-87_218 и пикрита -9771	80
2.5.	Валовые составы (А-Б) меймечитов по данным: ..	82
2.5.	Валовые составы (В) меймечитов по данным: ..	83
2.6.	Валовые составы (А,Б) меймечитов по литературным данным (см Рис.2.4)…	84
2.7.	MgO-(Na2O+K2O) Составы изученных у/о вулканитов	87
2.8.	MgO-CaO-Al2O3. Составы изученных ультраосновных вулканитов	88
2.9.	TiO2-CaO-Al2O3. Составы изученных ультраосновных вулканитов …	88
2.10.	Составы порода - основная массы, изученных у/о вулканитов …	93
2.11.	Составы порода - основная массы, изученных у/о вулканитов …	94
2.12.	Распределение S в меймечитах.	96
2.12.	Распределение S в меймечитах.Валовые составы ультраосновных вулканитов …	97
2.13.	Разница между рассчитанной по модели [Li & Ripley 2005] концентрацией …	98
2.14.	Схема разреза бинарной системы (тугоплавкий компонент слева) …	100
2.15.	Расчетная фугитивность кислорода в пикритовых расплавах …	110
2.16.	Расчетная фугитивность кислорода в меймечитовых расплавах …	111
2.17.	Температуры равновесия (в град. С) оливин-расплав для пикритовых расплавов. …	120
2.18.	Температуры равновесия (в град. С) оливин-расплав для меймечитовых расплавов.	121
2.19.	Составы слюд 1 – наши данные; 2- экспериментальные данные по плавлению …	124
2.20.	Составы слюд. Условные обозначение см. Рис. 2.18.	126
2.21.	Фугитивности кислорода (Табл. 2.11-2.12) в равновесиях оливин-расплав …	127
2.22	Фото гематитовые шарики из протолочки меймечитовой пробы …	128

2.23	Относительная ошибка определения (Sr) содержаний редких элементов (А. Б)…	132
2.24.	Относительная ошибка определения (KSr) коэффициентов распределения …	133
2.25.	Рис.2 из работы [Лактионова и др. 1971]. Ошибки определения КЭС методом …	134
2.26.	Распределение редкоземельных элементов (нормировано к хондритовому …	139
2.27.	Распределение редкоземельных элементов…	140
2.28.	Распределение редкоземельных элементов (нормировано с хондритовому …	140
2.29.	Распределение редких элементов (нормировано к средне мантийному …	141
2.30.	Распределение редких элементов (нормировано к средне мантийному …	141
2.31.	Распределение редких элементов (нормировано к средне мантийному …	142
2.32.	Вариации коэффициентов распределения никеля для оливина в пикритах …	145
2.33.	Вариации коэффициентов распределения кобальта для оливина в пикритах …	147
2.34.	Вариации коэффициентов распределения марганца для оливина в пикритах …	150
2.35.	Вариации коэффициентов распределения бария для оливина в пикритах …	150
2.36.	Вариации коэффициентов распределения меди для оливина в …	151
2.37.	Вариации коэффициентов распределения стронция для оливина в пикритах …	151
2.38.	Вариации коэффициентов распределения хрома для оливина в пикритах …	152
2.39.	Коэффициенты распределения редких элементов оливина в пикритах …	153
2.40.	Коэффициенты распределения редких элементов пироксенах из основной массы …	153
2.41.	Составы закалочных пироксенов из основной массы в пикритах …	157
2.42	Сопоставление полученных значений Kp оливина с литературными данными …	158
3.1.	Составы вулканических пород [GEOROCK-database] – мелилититов …	167
3.2.	Составы исследованных мелилититов на диаграмме La-Ab-Fo [Peterson 1989] …	167
3.3.	Составы вулканических пород [GEOROCK-database] рассчитан на нормы …	168
3.4.	Составы вулканических пород [GEOROCK-database] рассчитан на нормы по …	169
3.5.	Составы (А, Б) нормализованные к примитивной мантии по …	171
3.5.	(С)	172
3.6.	Составы нормализованные к хондритам по …	173
3.7.	Kp оливина мелилитового нефелинита обр. 11073 (синие точки)….	174
3.8.	Kd оливина на диаграмме [Gee & Sack 1988]. Наши данные синие точки. …	175
3.9.	Составы оливина на диаграмме Fo-La-Fa. Керштенитовый состав …	176
3.10.	Вариации Kp оливина Mn (А) и Ni (Б) в исследованных вулканитах. …	178
3.11.	Kp мелилита оцененные нами для обр.87_48 (красная линия) и …	179
3.12.	Вариации состава мелилитов из обр. 87_48 (красные точки) на диаграмме …	180
3.13.	Составы пироксенов оцененные нами для обр.87_48 (красные точки) и …	181
3.14.	Расчет давления по модели [Putirka et al., 2003, Putirka 2008]. …	184
3.15.	Расчет давления по модели [Putirka et al., 2003, Putirka 2008]. …	184
3.16.	Расчет температур по модели [Putirka et al., 2003, Putirka 2008]. …	185
3.17.	Kp пироксена оцененные нами для обр.11073 (красная линия) и литературные …	186
3.18.	Kp пироксена по литературным данным: цветные тонкие штриховые линии …	186
3.19.	Зависимость предела обнаружения (Cmin) от величины ускоряющего напряжения ..	192
3.20.	Зависимость при анализе мнимого Hf от содержаний Zr. …	193
3.21.	Зависимость относительного стандартного отклонения (Sr) при определения Zr, ..	193
3.22.	Сравнение инструментальной точности δ/k (отн.%) и относительного ..	194
3.23.	Изменение состава расплава в опытах по кристаллизации мелилитового ..	196
3.24.	Составы пироксенов из опытов и природные пироксены – Обр 11073 и 87_48.	198
3.25.	Коэффициенты распределения Zr и Hf пироксен-расплав при разных температурах.	200
3.26	Коэффициенты распределения Zr и Hf магнетит-расплав при разных температурах.	201
3.27	Изменение состава расплава турьяита при разных температурах.	204
3.28	Изменение состава мелилитов в опытах по плавлению турьяита. ..	206
3.29.	Kp оливина в опытах по плавлению турьяита (линии показывают тренды ..	211
3.30.	Kp мелилита в опытах по плавлению турьяита (линии показывают тренды ..	211
3.31.	Kp мелилита в опытах по плавлению турьяита (черные линии) по данным ..	212
3.32.	Вариации состава стекол по основным компонентам (масс.%) ..	214
3.33.	Вариации состава пироксенов в опытах при различных температурах. …	215
3.34.	Вариации состава флогопитов в опытах при различных температурах. …	218

3.35.	Содержание Hf (слева) и Zr (справа) в стеклах и пироксене ..	220
3.36.	Содержание Hf (слева) и Zr (справа) в стеклах и слюде и оцененные величины …	220
4.1.	Составы исследованных пород на классификационной диаграмме. ..	226
4.2.	Составы исследованных пород на классификационной диаграмме..	227
4.3.	Нормативные (CIPW) составы пород щелочно-базальтовых серий. ..	229
4.4.	Нормативные (CIPW) составы пород исследованных щелочно-базальтовых серий ..	230
4.5.	Фракционирование элементов группы железа в щелочно-базальтовых сериях ...	237
4.6.	Фракционирование слабо когерентных элементов группы железа …	238
4.7.	Фракционирование Sr, Ba в щелочно-базальтовых сериях океанических островов ...	240
4.8.	Фракционирование некогерентных элементов в щелочно-базальтовых сериях …	241
4.9.	Фракционирование TR в щелочно-базальтовых сериях океанических островов …	242
4.10.	Фракционирование (в зависимости от магнезиальности – Mg#, породы) …	244
4.11.	Распределение редкоземельных элементов в щелочно-базальтовых сериях. ..	245
4.12.	Гистограммы реперных отношений в щелочно-базальтовых сериях	247
4.13.	Расчет равновесных температур формирования вкрапленников оливина …	251
4.14.	Составы пироксенов в вулканитах щелочно-базальтовых серий. ….	256
4.15.	Расчетные параметры кристаллизации пироксенов в вулканитах …	258
4.16.	Составы в мольных долях катионов (xTi, xAl, Mg# - магнезиальность) …	261
4.17.	Вариации Кр оливина в щелочно-базальтовых сериях.	268
4.18.	Вариации Кр оливина в щелочно-базальтовых сериях.	269
4.19.	Сопоставление Кр оливина в анкарамитах и пикрите. …	271
4.20	Вариации коэффициентов распределения редких элементов пироксен-расплав …	272
4.21.	Коэффициенты распределения редкоземельных и редких литофильных элементов ..	273
4.22.	Вариации Кр магнетита в щелочно-базальтовых сериях. Линии на графиках …	277
4.22.	Вариации Кр магнетита в щелочно-базальтовых сериях. Линии на графиках …	278
4.23.	Кр магнетит-расплав рассчитанные для анкарамитов – обр.ТК40, ТК34; …	279
4.24.	Сопоставление Кр магнетита рассчитанных нами и литературных данных. …	280
4.25.	Кр TR плагиоклаз-расплав.	283
4.26.	Кр Sr и Ba плагиоклаза. Легенда соответствует Рис.4.20.	284
4.27.	Изменение щелочности расплава в зависимости от температур равновесия …	286
4.28.	Сопоставление температур равновесия рассчитанных для вкрапленников …	287
5.1.	Коэффициенты распределения полевых шпатов и гаюина (Gn) в …	295
5.2.	Коэффициенты распределения щелочных пироксенов в наших фонолитах …	298
5.3.	Оценка температур равновесия по геотермометру [Soesoo 1997] в …	300
5.4.	Расчет энергии изоморфизма TR в исследованных пироксенах. …	301
5.5.	Макросостав исследованного образца (красная точка) и сопоставление с …	303
5.6.	Кр минералов вкрапленников в эвдиалитовом луяврите. Серая область Кр Срх …	304
5.7.	Расчет энергии изоморфизма TR в исследованных пироксенах луяврита. …	307
5.8.	Кр пироксен-амфибол для исследованного образца (синия линия с точками) …	308
5.9.	Схема расчетов этапов фракционирования для серии о-ва Святая Елена. …	317
5.10.	Схема расчетов этапов фракционирования для серии о-ва Тристан да Кунья. …	318
5.11.	Схема расчетов этапов фракционирования для серии о-ва Гран Канария. …	319
5.12.	Вариации содержаний нормативного нефелина в вулканитах островных серий.	319
5.13.	Расчет содержаний редких элементов в вулканитах островных серий. …	322
5.14.	Расчет содержаний редких элементов в вулканитах островных серий. …	323
5.15.	Расчет содержаний редких элементов в вулканитах островных серий. …	324

Список таблиц

№ Табл.	Название таблицы	Стр.
1.1.	Открытые в Интернете для использования базы данных по петрохимии ..	25
1.2.	Краткое описание формата данных IGBA	28
1.3.	Средние составы и интервалы содержаний главных компонентов …	44
2.1.	Воспроизводимость анализа основных масс.	84
2.2.	Составы меймечитов по основным компонентам (вес%) (начало).	88-89
2.3.	Составы щелочных пикритов (вес%)	90
2.4.	Составы основных масс ультраосновных вулканитов (вес%)	90-91
2.5.	Составы шпинелей и магнетитов в пикритах и расчетные температуры ..	100-103
2.6.	Составы шпинелей и магнетитов в меймечитах и расчетные температуры ..	104-107
2.7.	Составы модельных расплавов пикритов …	107
2.8.	Составы модельных расплавов меймечитов …	108-109
2.9.	Составы оливинов из пикритов (окислы вес.%,). …	112-113
2.10.	Составы оливинов из меймечитов (окислы вес.%,). …	114-116
2.11.	Расчет условий равновесности для пикритовых расплавов оливинов …	117
2.12.	Расчет условий равновесности для меймечитов оливинов с модельными …	118
2.13.	Расчет равновесия для гомогенизированных стекол …	122
2.14.	Расчет равновесия расплав-оливин по экспериментальным данным …	123
2.15.	Составы слюд из пикритов и меймечитов. …	125
2.16.	Составы гематита и меймечитов (вес%).	128
2.17.	Средние ошибки определения Кр для разных минералов и элементов …	131
2.18.	Ошибки определения содержаний в стандарте С.М.Б КЭС методом	134
2.19.	Содержание редких элементов в основных массах и стеклах …	136-138
2.20.	Содержание редких элементов в монофракциях оливина и пироксена …	143
2.21.	Содержание редких элементов в монофракциях оливина по данным – КЭС.	144
2.22.	Расчет Кр оливина в пикритах и меймечитах	145-149
2.23.	Коэффициенты распределения оливин-расплав и оценочные величины Кр …	155
2.24.	Составы закалочных пироксенов и пересчет на миналы …	156
3.1.	Составы пород (val) и основных масс (om) мелилититов Африканской…	163
3.2.	Составы пород (val) и основных масс (om) мелилититов …	164
3.3.	Содержание редких элементов (ppm) в породах (val) и основных массах …	164-165
3.4.	Составы оливинов (Ol – оливины, Krsh –…	166
3.5.	расчет температур равновесия оливин-расплав по методике…	175
3.6.	Содержание редких элементов (в ppm) в минералах и рассчитанные Кр.	177
3.7.	Составы (вес. %) пироксенов и мелилитов из обр. мелилитита …	179
3.8.	Расчет формульных единиц и миналов пироксенов из мелилититов …	183
3.9.	Состав (масс.%) стекол 1 и 2, отобранных в качестве образцов сравнения	191
3.10.	Сопоставление результатов определения Zr и Hf в стеклах (масс.%) …	194
3.11.	Условия фазовых равновесий в расплаве оливинового мелилитита	195
3.12.	Состав стекол, оливина и магнетита в опытах.	196
3.13.	Состав пироксена в опытах.	197
3.14.	Расчет долей катионов в пироксене на 6 атомов кислорода.	197
3.15.	Содержания Zr и Hf в стекле и пироксенах и величины Кр …	199
3.16.	Содержания Zr и Hf в стекле и магнетитах и величины Кр. …	200
3.17.	Условия опытов с расплавом турьяита и фазовый состав системы.	202
3.18.	Составы стекол в опытах по плавлению турьяита.	203
3.19.	Составы оливина и магнетита в опытах по плавлению турьяита …	205
3.20.	Составы пироксенов и мелилитов в опытах по плавлению турьяита …	207
3.21.	Содержания в стекле микроэлементов (ppm) по данным микрозондового …	208
3.22.	Содержания в оливине микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр …	208
3.23.	Содержания в пироксене микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр …	209
3.24.	Содержания в мелилите микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр …	209

3.25.	Содержания в мелилите микроэлементов (ppm) и рассчитанные Кр …	210
3.26.	Состав стекол (основной массы) в опытах по данным микрозондового …	213
3.27.	Состав минералов в опытах по данным микрозондового анализа. …	216
3.28.	Состав слюд в опытах по данным микрозондового анализа. …	219
3.29.	Содержание Zr и Hf в продуктах опытах (ppm) по данным микрозондового …	221
4.1.	Содержание основных компонентов в вулканитах (om-основная масса) …	228-230
4.2.	Содержание (ppm) микроэлементов в вулканитах(val – порода в целом, ом...	234
4.2	Продолжение Серия о-ва Тристан да Кунья	235
4.2.	Продолжение Серия о-ва Святая Елена	236-237
4.3.	Составы (вес. %) оливиновых вкрапленников в анкарамитах, …	251
4.4.	Расчет равновесий вкрапленников оливина в анкарамитах, …	252
4.5.	Состав вкрапленников пироксенов (вес.%) в щелочно-базальтовых сериях …	254
4.5.	Продолжение Расчет мольных долей катионов в пироксене на 6 атомов …	255-256
4.6.	Состав магнетитов (вес.%) в щелочно-базальтовых сериях …	257
4.7.	Расчет Кр оливин-расплав в щелочно-базальтовых сериях …	264
4.8.	Расчет Кр пироксен-расплав в щелочно-базальтовых сериях …	265-267
4.9.	Распределение редких элементов (в ppm) и расчет величин Кр магнетит-…	275-276
4.10.	Состав плагиоклазовых вкрапленников (вес%).(Расчет на миналы: …	282
4.11.	Содержания в плагиоклазе Sr и Ba (ppm) и расчет величин Кр …	282-283
5.1.	Составы основных масс фонолитов и трахитов.	293
5.2.	Содержания редких элементов и Кр полевых шпатов фонолитах и трахитах.	294
5.3.	Усредненные составы вкрапленников щелочных полевых шпатов …	296
5.4.	Содержания редких элементов и Кр пироксенов из фонолитов и трахитов.	297
5.5.	Усредненные составы вкрапленников клинопироксенов …	298
5.6.	Расчет значений Кр для луяврита, обр. 0933 …	305
5.7.	Расчет фракционирования в вулканической серии о-ва Гран Канария …	313
5.8.	Расчет фракционирования в вулканической серии о-ва Святая Елена.	314
5.9.	Расчет фракционирования в вулканической серии о-ва Тристан да Кунья	315-316
5.10.	Расчетные отношения геохимически парных элементов …	324