

На правах рукописи



НИКОЛАЕВ Георгий Сергеевич

**ОКСИ-, БАРО-, ТЕРМОМЕТРИЯ ШПИНЕЛИДОВ:
Модель SPINMELT-2.0 и методики её применения**

Специальность 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва
2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва.

Научный руководитель: **Арискин Алексей Алексеевич**, д.г.-м.н., профессор кафедры петрологии и вулканологии Геологического ф-та Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты: **Балтыбаев Шаукет Каимович**, д.г.-м.н., главный научный сотрудник Института геологии и гехронологии докембрия Российской академии наук (ИГГД РАН)

Симакин Александр Геннадьевич, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН)

Ведущая организация: Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)

Защита состоится **11 сентября 2024** г. в **15** часов на заседании диссертационного совета 24.1.195.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина 19, факс (495) 938-20-54.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте www.geokhi.ru в разделе Диссертации.

Автореферат разослан _____

В случае отзыва на автореферат оригиналы в 2-х экз., заверенные в установленном порядке, присылать до дня защиты по адресу ГЕОХИ РАН ученому секретарю диссовета 24.1.195.02 Е.В. Кронрод и отсканированный вариант оформленного отзыва на e-mail: e.kronrod@geokhi.ru. В отзыве необходимо указать: полное ФИО лица, подписавшего отзыв, его ученые степень и звание, занимаемую должность, структурное подразделение и полное наименование организации, рабочие почтовый адрес и телефон, адрес электронной почты. Отзыв должен содержать согласие автора на включение его персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую обработку, необходимую для процедуры защиты диссертации, исходя из нормативных документов РФ, в том числе на размещение их на сайтах ГЕОХИ РАН, ВАК и в единой информационной системе.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.195.02,
кандидат химических наук



Е.В. Кронрод

Введение

Актуальность исследования. Руды хромшпинелидов являются единственным источником хрома для промышленности. И только этого обстоятельства уже достаточно, чтобы обеспечить повышенный интерес геологов к этому минералу и его генезису не только в рудных залежах, но и в качестве аксессуория. Ведь ответ на вопрос «Почему в данном месте образовалось месторождение?» имеет обратную сторону в ответе на вопрос «Почему по соседству в ассоциирующих породах его нет?».

Кроме того, шпинелид самый распространенный аксессуарный минерал ультраосновных-основных пород, который представляет собой многокомпонентный твердый раствор, характеризующийся разнообразными схемами изоморфного замещения катионов. Идея, что шпинелид потенциально может являться чувствительным индикатором петролого-геохимических процессов, впервые была высказана Томасом Нилом Ирвайном в 1965 году, и без малого 60 лет занимает умы петрологов и геохимиков. Среди подходов к решению этой проблемы можно выделить два направления.

Первое можно условно назвать эвристическо-статистическим. Исследователи работающие в этом направлении пытаются обобщить информацию о составах природных шпинелидов [Barnes, Roeder, 2001], выделить тренды эволюции состава шпинелида [Kamenetsky et al., 2001], найти способы дискриминировать шпинелиды различных геологических формаций и геодинамических обстановок [Pearce et al., 2000; Arai et al., 2006], выработать критерии степени плавления и степени деплетированности источника [Dick, Bullen, 1984; Arai, 1994]. Его последователи убеждены, что, исследовав разнообразие составов шпинелида, можно подойти к оценке петрологических параметров.

Второе направление развивается теми, кто пытается понять физико-химические закономерности влияния различных факторов на кристаллизацию шпинелида. Они, опираясь на данные экспериментальной петрологии и геохимии, облачают эти закономерности в регрессионные зависимости геотермометров и геобарометров, чтобы через них выйти на генетические выводы по конкретному геологическому объекту. За прошедшие десятилетия это направление прошло путь от попыток вывода простых эмпирических зависимостей отдельных параметров состава шпинелида от интенсивных факторов [Maurel, Maurel, 1982, 1984; Murck, Campbell, 1986] до сложных термодинамических моделей, связывающих активности компонентов шпинелида с температурой и составом сосуществующих фаз [Sack, 1982; Sack, Ghiorso, 1991; Ariskin, Nikolaev, 1996; Pustovetov, Roeder, 2001].

Цель и задачи работы. Цель настоящей работы состояла в разработке, с учётом появившихся за прошедшие годы экспериментальных данных, новой калибровки модели равновесия шпинелид-расплав SPINMELT [Ariskin, Nikolaev, 1996], и распространении её на более широкий спектр составов расплава с учетом барического эффекта.

В связи с этим были поставлены и решены следующие задачи:

- Тестирование предшествующих опубликованных ЭВМ-моделей кристаллизации шпинелидов.
- Оценка окислительного потенциала высокобарных опытов, проведенных в условиях неконтролируемой фугитивности кислорода.
- Формулировка и калибровка модели SPINMELT-2.0 и её алгоритмическая реализация.
- Тестирование модели, исследование её свойств и верификация.
- Разработка методических приёмов использования модели для решения петролого-геохимических задач.

Научная новизна. По сравнению с предшествующими ЭВМ-моделями кристаллизации шпинелида в базальтовых системах (1995-2002 гг.), SPINMELT-2.0 интегрирует новые экспериментальные данные, появившиеся за прошедшие с тех пор годы. В пределах калибровочной выборки по точности она превосходит предшествующие аналоги. Уникальной особенностью модели является учет влияния воды на кристаллизацию шпинелида.

Впервые проведено систематическое моделирование влияния широкого спектра параметров базальтовой системы (давление, окислительный потенциал, содержания петрогенных компонентов, хрома и воды) на топологию ликвидуса шпинелида.

Предложен новый эмпирический *Ol-Sp* оксибарометр для широкого спектра базальтовых систем (метеоритные, земные и лунные) в широких интервалах давления (0.001-25 кбар) и окислительно-восстановительных условий ($IW-3 \div NNO+1$). Полученное регрессионное уравнение имеет точность ~ 0.5 лог.ед., а его использование позволяет избежать систематических погрешностей при оценках окислительного потенциала в восстановительных условиях. Важно, что новый оксибарометр является *Ol-Sp* и не требует наличия *OPx* в равновесной ассоциации.

Защищаемые положения:

1. Разработана ЭВМ-модель SPINMELT-2.0 для расчета ликвидусных температуры и состава шестикомпонентного ($Mg, Fe^{2+}, Cr, Al, Fe^{3+}, Ti$) шпинелида в водосодержащих базальтовых системах нормальной щелочности при давлении до 15 кбар и широком диапазоне окислительных условий ($QFM-3 \div QFM+2$). Тестирование полученной калибровки показало, что погрешность расчета температуры увеличивается с ростом давления от 16°C для 1 атм до 50°C при 15 кбар. Составы шпинелида воспроизводятся с ошибками менее 3 ат.% по Al и Cr, для других катионов они не превышают 1 ат.%.

2. Факторы, влияющие на состав и температуру ликвидусного шпинелида, по своему воздействию разно-, а часто противонаправлены, т.е. один и тот же состав может быть результатом воздействия их различных комбинаций. Знания только состава ферриалюмохромита недостаточно для однозначных петролого-геохимических выводов. Петрологические параметры равновесия шпинелид-расплав могут быть найдены как результат комбинирования расчетов при помощи программы SPINMELT-2.0 с независимыми данными о составах исходных магм.

3. Разработаны новые методы реконструкции петролого-геохимических характеристик кристаллизации шпинелида с использованием модели SPINMELT-2.0. Их применение к высокомагнезиальным базальтам вулканов Горелый и Плоский Толбачик с учетом опубликованных содержаний воды 3 и 4 мас. % в расплаве дает давления 9-12 кбар и ~5 кбар, соответственно. Окислительно-восстановительные условия отвечают интервалу от QFM до QFM+1.5, а модельные температуры кристаллизации перекрывают диапазон от ~1200 до 1250°C. Эти оценки близки параметрам кристаллизации исходных магм, известным из литературы и полученным с использованием других петрологических инструментов.

Практическая значимость работы. SPINMELT-2.0 – алгоритм моделирования ликвидусных температуры и состава шпинелида в водосодержащих мафических системах нормальной щелочности при давлении до 15 кбар и широком диапазоне окислительных условий (QFM-3 ÷ QFM+2). Разработанная ЭВМ-модель представляет мощный петролого-геохимический инструмент для реконструкции характеристик кристаллизации шпинелида. Эта задача находит решение как результат комбинирования расчетов при помощи программы SPINMELT-2.0 с независимыми данными о составах исходных магм и условий их кристаллизации.

Возможность исследования модельной топологии конкретного природного расплава позволяет не только эффективно проверять, как согласуются имеющиеся независимые оценки его петролого-геохимических параметров, но и осознанно корректировать его состав, что очень продуктивно при реконструкции исходных магм.

Актуальная версия модели SPINMELT-2 положена в основу нового поколения программ семейства COMAGMAT-5 с возможностью моделирования эффектов кристаллизации сульфидно-шпинелевых котектик (Арискин и др., 2023).

Новый эмпирический *Ol-Sp* оксибарометр за счет широкой калибровочной выборки может с успехом применяться как для широкого спектра природных объектов, так и для оценки окислительного потенциала экспериментальных систем. Он свободен от систематических погрешностей при оценках ΔQFM в восстановительных условиях и может быть приложен к системам не насыщенным по ортопироксену.

Фактический материал. Работа основана на опубликованных экспериментальных данных по фазовым равновесиям шпинелид-расплав и оливин-шпинелид, принадлежащих 58 исследованиям. Калибровочную базу модели SPINMELT-2.0 составляют данные 498 опытов 43 экспериментальных исследований земных природных составов, база *Ol-Sp* оксибарометра составлена из данных 163 опытов 21 экспериментального исследования на земных, лунных, метеоритных и гаплобазальтовых системах.

Информация по природным объектам, используемым для петрологических приложений модели, основана на литературных данных.

Апробация работы. Результаты исследований по теме диссертации докладывались на 13 совещаниях и конференциях: XII, XVII, XVIII, XX, XXIII

Международных конференциях «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (Москва, 2011, 2016, 2017, 2019, 2022 гг.), Всеросс. Ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ, ГЕОХИ РАН, Москва) в 2012, 2016, 2017 гг., XII Международном платиновом симпозиуме (Екатеринбург, 2014), XII Всероссийском Петрографическом совещании (г. Петрозаводск, 2015), VIII Всероссийской научной конференции с международным участием «Петрология магматических и метаморфических комплексов» (Томск, 2016), V Международной конференции «Ультрамафит-мафитовые комплексы: геология, строение, рудный потенциал» (Гремячинск, 2017 г.), Всеросс. конференции, посвященной 120-летию со дня рождения выдающегося российского ученого академика А.Г. Бетехтина, «Основные проблемы в учении об эндогенных рудных месторождениях: новые горизонты» (Москва, 2017).

Структура и объем работы. Диссертация содержит следующие разделы:

Введение

Глава 1. История развития окси-баро-термометрии хромшпинелида в петрологии магматических пород.

Глава 2. Тестирование предшествующих ЭВМ-моделей кристаллизации шпинелидов

Глава 3. Оценка окислительного потенциала высокobarных опытов

Глава 4. Формулировка, калибровка модели SPINMELT-2.0 и её алгоритмическая реализация

Глава 5. Тестирование модели её свойства и верификация

Глава 6. Разработка методических приёмов использования модели для решения петролого-геохимических задач

Заключение.

Объём работы составляет 148 страниц, включая 26 рисунков, 14 таблиц. Библиографический список к работе включает 224 наименования.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю А.А. Арискину за создание условий для проведения работы и стоическое долготерпение. Я благодарен О.И. Яковлеву за очень терпеливые и многократные объяснения физико-химических премудростей, за то, что привил мне вкус к термодинамическому анализу исследуемого материала, за его поддержку. Обязательно хочу поблагодарить Э.М. Спиридонова, дар убеждения которого, сподвигнул меня завершить эту работу. Для меня очень ценны многочисленные консультации по математической проблематике Е.В. Забалуевой, за что я ей искренне благодарен. В своей работе чувствовал неизменную поддержку со стороны Г.С. Барминой и С.И. Демидовой.

Глава 1. История развития окси-баро-термометрии хромшпинелида в петрологии магматических пород.

Представлен подробный обзор развития методов оценки интенсивных параметров петрогенеза, основанных на фазовом соответствии обменных реакций с участием хромшпинелида. За десятилетия, прошедшие с выхода статьи Ирвайна (Irvine, 1965, 1967), шпинелевая окси-термо-барометрия,

проделала колоссальный путь от достаточно простых зависимостей, которые легко можно было решить с помощью ручного счета, до сложных термодинамических моделей, состоящих из систем уравнений, решаемых итерационными методами с применением ЭВМ.

В основе любого физико-химически обоснованного геотермобарометра, лежит соотношение

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G_T^0 + \Delta G_P^0}{RT} = -\frac{\Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 + P\Delta V_P^0}{RT} = \frac{A + \alpha P}{T} + B,$$

которое вытекает из интегрального выражения изобары Вант-Гоффа для реакции, лежащей в его основе. В зависимости от выбора параметра относительно которого будет решаться это уравнение, оно будет относиться к геотермометрам, геобарометрам или оксибарометрам.

Глава имеет три основных раздела. В первом рассмотрены простые модели (зависимости), классифицированные по своей функциональной принадлежности: геотермометры, геобарометры и оксибарометры. Во втором приведен обзор предложенных термохимических моделей многокомпонентных твердых растворов шпинелида. А в третьем разделе представлены существующие ЭВМ-модели для расчета равновесия шпинелид-расплав.

Глава 2. Тестирование предшествующих ЭВМ-моделей кристаллизации шпинелидов

Для независимого тестирования доступны три ЭВМ-модели, позволяющие рассчитывать равновесие шестикомпонентного хромшпинелида с магматическим расплавом. Это программы семейства MELTS (Ghiorso, Sack, 1995, Ghiorso et al., 2002), программа SPINMELT (Ariskin, Nikolaev, 1996) и «Шпинелевый калькулятор MELT-CHROMITE» (Pustovetov, Roeder, 2001).

За прошедшие годы получены новые экспериментальные данные о равновесии *Sp-L* в высокобарной области, что дает возможность независимого тестирования этих моделей. Тестовая выборка составлена из номинально сухих экспериментов, 114 из которых проведены при давлении в 1 атм., а 46 и 13 опытов выполнены при 10 и 15 кбар, соответственно. Она составлена из надежных экспериментов на составах с полным набором петрогенных компонентов. При этом на составы расплавов накладывалось дополнительное ограничение: содержание Cr_2O_3 составляло не менее 0.05 ат.%. Это позволяет минимизировать влияние аналитических погрешностей на результаты тестирования.

Тестирование программ проводилось путем моделирования ликвидусного равновесия *Sp-L* для заданных составов экспериментальных стёкол с последующим сравнением модельных температур и составов с экспериментальными. Для каждого эксперимента рассчитывалось отклонение модельного параметра от экспериментального ($\Delta = \text{эксп} - \text{расч}$) и его абсолютное значение ($|\Delta|$). Выборочное среднее первого показателя отражает величину систематической ошибки модели, а среднее второго - характеристикой точности расчета.

Анализ результатов тестирования приводит к выводу о том, что SPINMELT, являясь, с термодинамической точки зрения, самой простой моделью, в пределах калибровочной выборки наиболее точно предсказывает температуру и состав шпинелида. Это свидетельствует о перспективности этого подхода и оправдывает необходимость её перекалибровки на более широкий спектр составов расплава с учетом барического эффекта.

Глава 3. Оценка окислительного потенциала высокобарных опытов

Задача перекалибровки SPINMELT с учётом барического эффекта требует учета экспериментальной информации о высокобарных равновесиях *Sp-L*. Подавляющее большинство таких опытов выполнено в условиях неконтролируемой f_{O_2} . Поскольку оценку этого важного для равновесия *Sp-L* параметра предполагалось проводить с помощью оксибарометра Балльхауса-Берри-Грина (Ballhaus et al., 1991), то возникла необходимость его тестирования.

Тестирование оксибарометра Балльхауса-Берри-Грина (далее ВВГ) проведено на трех массивах экспериментальных данных: (i) высокобарные эксперименты по плавлению перидотитов, выполненные в графитовых капсулах, (ii) высокобарные опыты проведенные в железных ампулах и (iii) опыты при 1-атм в условиях контролируемой фугитивности кислорода.

Тестирование оксибарометра ВВГ на результатах независимых экспериментов показало, что в случае гарцбургитовых и лерцолитовых парагенезисов он достаточно хорошо воспроизводит условия 1-атм опытов. При этом установлено серьезное (в среднем на 3.3 лог.ед.) завышение оценок для сильно восстановленных высокобарных опытов. Минимизация этого эффекта являлась одной из основных задач при создании более универсального оливин – шпинеливого оксибарометра.

Формулировка новой модели *Ol-Sp* оксибарометра. Так как в магматических равновесиях всегда присутствует расплав, можно обратиться к реакции $3Fe_2SiO_4(Ol) + O_2 = 3SiO_2(L) + 2Fe_3O_4(Sp)$, которая в явном виде не предполагает какой-либо зависимости от присутствия *OPx* или его состава. При этом главный композиционный эффект включает влияние активности SiO_2 в расплаве. Близкие к нулевым значения $lg(a_{SiO_2}^{Liq})$ позволяют в первом приближении абстрагироваться от эффектов влияния активности кремнезема, которые при статистической обработке данных будут компенсированы в свободным члене регрессионного уравнения.

Калибровочная выборка составлена из опытов, которые как по химическим составам, так и по экспериментальным условиям ($1015 \div 1500^\circ C$, $0.001 \div 27$ кбар, $IW-3 \leq f_{O_2} \leq NNO+1$) соответствуют мафит-ультрамафитовым магмам нормальной щелочности. Выборка включает 163 пары составов сосуществующих *Ol* и *Sp*, полученных в результате 114 опытов при 1 атм. и 49 высокобарных экспериментов 22 экспериментальных исследований на природных и синтетических составах, моделирующих метеоритные, земные и

лунные фазовые равновесия. Содержания петрогенных элементов в экспериментальных стёклах охватывают диапазон (мас.%): $\text{SiO}_2 - 34.7 \div 55.7$, $\text{TiO}_2 < 15.0$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4.0 \div 19.4$, $\text{FeO} - 3.6 \div 31.4$, $\text{MgO} < 27.0$, $\text{CaO} < 16.3$.

Форма нового уравнения соответствует изобаре Вант-Гоффа. Параметры состава шпинелида представлены в виде полиномов второй степени для учета возможной нелинейной зависимости. Термодинамический смысл, который придается параметрам состава минералов, следует интерпретировать, как суммарные показатели, объединяющие поправки на энтропийный эффект и активности реагентов. В общем виде уравнение выглядит следующим образом:

$$\Delta QFM = \frac{A}{T} + \frac{B \cdot P}{T} + C \ln \frac{X_{\text{Fe}2+}^{\text{Ol}}}{X_{\text{Fe}2+}^{\text{Ol}} + X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}}} + D_1 \ln \frac{X_{\text{Fe}2+}^{\text{Sp}}}{X_{\text{Fe}2+}^{\text{Sp}} + X_{\text{Mg}}^{\text{Sp}}} + D_2 \left(\ln \frac{X_{\text{Fe}2+}^{\text{Sp}}}{X_{\text{Fe}2+}^{\text{Sp}} + X_{\text{Mg}}^{\text{Sp}}} \right)^2 + E_1 \ln \frac{X_{\text{Fe}3+}^{\text{Sp}}}{X_{\text{Al}}^{\text{Sp}} + X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}} + X_{\text{Fe}3+}^{\text{Sp}}} + E_2 \left(\ln \frac{X_{\text{Fe}3+}^{\text{Sp}}}{X_{\text{Al}}^{\text{Sp}} + X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}} + X_{\text{Fe}3+}^{\text{Sp}}} \right)^2 + F,$$

где T - температура в К, P - давление в барах, X^{Ol} и X^{Sp} - атомные доли в оливине и шпинелиде. Параметры регрессионной зависимости рассчитывались методом МНК (в скобках 1σ): $A = 4700$ (1700); $B = -0.050$ (0.016); $C = -2.70$ (0.30); $D_1 = -0.90$ (0.65); $D_2 = -1.03$ (0.16); $E_1 = 1.91$ (0.14); $E_2 = 0.12$ (0.01); $F = -4.4$ (1.3).

Тестирование нового оксибарометра. Результаты решения обратной задачи расчета ΔQFM для финальной калибровочной выборки показывают, что, несмотря на значительное расширение калибровочного массива и смещение его f_{O_2} -диапазона в область более восстановительных условий, новый Ol-Sp оксибарометр с удовлетворительной и примерно одинаковой точностью предсказывает редокс-условия во всем калибровочном диапазоне. Среднее отклонение расчетного значения ΔQFM от экспериментального составляет 0.51 лог.ед.

Полученное регрессионное уравнение тестировалось на результатах независимого экспериментального исследования (Wan et al., 2008), проведенного при 1-атм. Предложенный оксибарометр воспроизводит эти результаты с отклонениями, практически не превышающими точность регрессионной зависимости: $|\delta|_{\text{cp}} = 0.53$ и $\delta_{\text{cp}} = -0.16$ лог.ед. Тестирование нового оксибарометра на независимых водосодержащих экспериментах (Feig et al., 2010; Pichavant, Macdonald, 2007) показало, что влияние воды на расчет фугитивности кислорода незначительно и гораздо меньше влияния вариаций силикатной составляющей системы.

Оценка окислительно-восстановительных условий экспериментов в графитовых капсулах была проведена, используя полученное уравнение. Результаты новых расчетов показаны на Рис. 1 и демонстрируют, что общий размах оценок $\lg f_{\text{O}_2}$ посредством нового оксибарометра заметно сузился, причем расчетные значения с учетом погрешности ± 0.51 лог.ед не выходят за верхний допустимый предел буфера СОС. Различия результатов расчета по новому оксибарометру и модели ВВГ показаны во врезках на гистограммах и демонстрируют, что ВВГ систематически завышает оценки f_{O_2} . При

давлении 10 кбар среднее отклонение составляет 0.64 ± 0.66 лог.ед., а для экспериментов при 15 кбар оно составляет 1.27 ± 0.74 лог.ед.

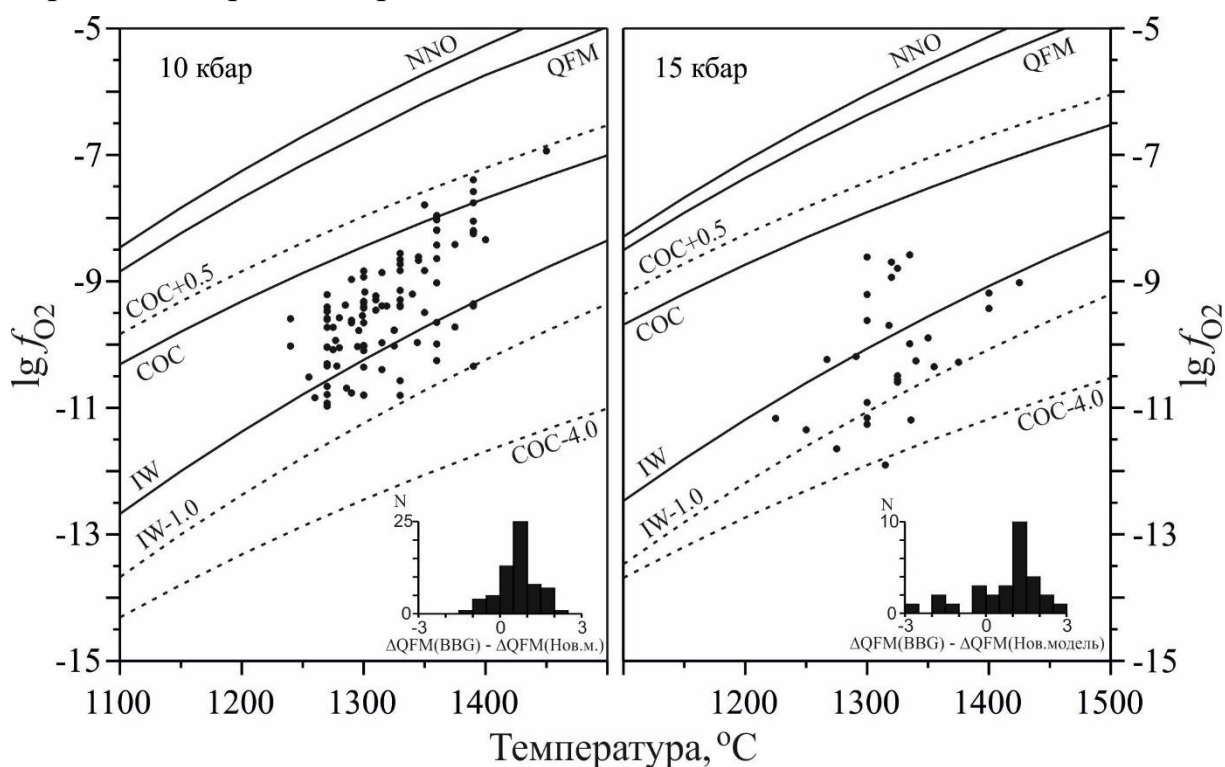


Рис. 1. Оценка окислительно-восстановительных условий высокobarных экспериментов, выполненных в графитовых капсулах с помощью нового оксибарометра. На гистограммах показаны результаты сопоставления оценок, полученных по новому оксибарометру и уравнению BBG.

Глава 4. Формулировка, калибровка модели SPINMELT-2.0 и её алгоритмическая реализация

Калибровочная выборка. Массив экспериментов, проведенных при давлении не более 15 кбар, для которых известны составы сосуществующих расплава и хромшпинелида, состоит из 822 опытов. Из них 705 экспериментов проведены в номинально сухих условиях, а 117 представляют водосодержащие системы. В начале работа проводилась только с сухими экспериментами. В выборку вошли земные и синтетические системы с полным набором главных петрогенных компонентов нормальной щелочности, проведенные в ред-окс условиях не выше QFM+2.

Анализ структуры калибровочной выборки выявил сильные различия между 1-атм и высокobarной подвыборками. Если 1-атм эксперименты охватывают широкий интервал составов от пикритов до андезитов, то высокobarные эксперименты представляют в основном базальтовые составы. Различия подвыборок наблюдаются по перекрытым ими интервалам редокс условий: для 1-атм экспериментов характерен диапазон от QFM-4 до QFM+2, тогда как высокobarные опыты проводились в условиях QFM-2 ÷ QFM-6. Поэтому использование выборки, составленной только из сухих экспериментов, приводила бы в высокobarной области к экстраполяции данных на 2-4 порядка по f_{O_2} . По этой причине массив данных был дополнен

водосодержащими опытами, проводимыми в значительно более окисленных условиях.

Критерии отбора водосодержащих опытов оставались те же, но были добавлены эксперименты, проведенные в окисленных условиях (выше буферной кривой QFM+2). Из высокобарных водосодержащих экспериментов отбирались либо выполненные в водоненасыщенных условиях, либо имеющие инструментальные оценки содержания воды в расплавах. Содержания воды в расплавах водонасыщенных опытов оценивались по модели (Duan, 2014).

В окончательном виде выборка экспериментальных данных включала 392 пары составов, которые принадлежат 43 экспериментальным исследованиям. Характеристика этой выборки, включая давление, температуру, составы систем и методики эксперимента, приведена в табл.1. Диапазон составов расплавов, охарактеризованный экспериментальными данными, который может дать представление о границах применимости предлагаемых уравнений, следующий (мас.%): SiO_2 – $43 \div 63$, TiO_2 – $0.01 \div 4.5$, Al_2O_3 – $9.5 \div 22.5$, FeO – $3.3 \div 18.6$, MgO – $3.0 \div 25.2$, CaO – $4.0 \div 16.3$, Na_2O – $0.1 \div 4.9$, K_2O – $0 \div 2.6$, P_2O_5 – $0 \div 0.7$, Cr_2O_3 – $0 \div 1.48$, H_2O – $0 \div 8.23$.

При калибровке отдельных регрессионных уравнений объем выборки мог значительно уменьшаться. Так, для минимизации аналитических погрешностей при расчете констант равновесия в «хромитовом» уравнении, на содержания Cr в расплавах накладывалось дополнительное ограничение: исключались те эксперименты, расплавы которых имели содержания хрома ниже 0.05 ат.%. Аналогичное ограничение по Ti в 0.1 ат.% применено к массиву данных для «титанового» уравнения. Эта выборка была еще уменьшена за счет невозможности использовать эксперименты, для которых отсутствуют данные по содержаниям Ti в хромшпинелиде. Таким образом, калибровка базовых регрессионных уравнений проводилась по пяти массивам экспериментальных данных разного объема, их величина приведена в таб.2.

Форма эмпирических уравнений. Принципиально подход к описанию равновесия шпинелид - расплав [Ariskin, Nikolaev, 1996] остался неизменным. Общий вид регрессионного уравнения для каждой из пяти реакций:

$$\ln K = A/T + BP/T + C\Delta QFM + DX_{\text{H}_2\text{O}} + \sum_i E_i Q_i + \text{Const} \quad ,$$

где K – константа соответствующей реакции, T – температура в К, P – давление, кбар, ΔQFM – сдвиг окислительно-восстановительных условий относительно буфера QFM в лог.ед., $X_{\text{H}_2\text{O}}$ – содержание воды в расплаве, мас.%, Q – структурно-химический параметр расплава, подобный $\ln(\text{Si}/(\text{Al}+\text{Si}))$, $\ln(\text{NBO}/T)$. При расчете структурно-химических параметров разделение двух- и трёхвалентного железа в расплаве проводилось по уравнению [Николаев и др., 1996].

Окончательная форма зависимости определялась перебором различных структурных параметров путем расчета регрессионных коэффициентов с

Таблица 1. Экспериментальная база для калибровки программы SPINMELT-2.0

Р, кбар	Кол-во эксп.	1000-1200°C	1201-1300°C	1301-1500°C
0.001	221	<u>Кристаллизационные эксп.:</u> 26 BAS [74,76,80,81,93,97,197]; 1 HAV [93]; 7 KOM [194]; 9 NOR [73]	<u>Кристаллизационные эксп.:</u> 93 BAS [28,30,74,76,80,81,93,97,197,333]; 5 HAV [93,333]; 16 KOM [76,93,194]; 23 NOR [73]	<u>Кристаллизационные эксп.:</u> 18 BAS [76,93] 14 KOM [76,93,194]; 9 NOR [73]
0.6-9.5	25	<u>Водосодержащие эксп.:</u> 8 BAS [308,402]; 4 HAV [117,118,191]; 3 ANB [98,257];	<u>Кристаллизационные эксп.:</u> 8 BAS [258,380]; <u>Водосодержащие эксп.:</u> 2 BAS [308];	-
10	100	<u>Водосодержащие эксп.:</u> 1 BAS [308];	<u>Кристаллизационные эксп.:</u> 1 PER [19]; <u>Эксперименты по плавлению:</u> 4 BAS [258,335]; 33 PER [158,298,309,323,324]; <u>Сэндвич эксп.:</u> 2 BAS [49]; 10 PER [299,324] <u>Водосодержащие эксп.:</u> 1 BAS [308];	<u>Кристаллизационные эксп.:</u> 1 LHR [35]; 1 PER [19]; <u>Эксперименты по плавлению:</u> 29 PER [158,298,299,309,324]; <u>Сэндвич эксп.:</u> 4 BAS [49]; 13 PER [262,291,299,324]
10.5-14.5	25	<u>Водосодержащие эксп.:</u> 5 BAS [279,308];	<u>Кристаллизационные эксп.:</u> 2 HAV [91]; <u>Эксперименты по плавлению:</u> 6 BAS [85]; 1 HAV [288]; <u>Водосодержащие эксп.:</u> 5 BAS [279,308];	<u>Эксперименты по плавлению:</u> 2 BAS [85,279]; <u>Сэндвич эксп.:</u> 1 PER [299] <u>Водосодержащие эксп.:</u> 3 BAS [279,325];
15	21	<u>Водосодержащие эксп.:</u> 1 BAS [325];	<u>Сэндвич эксп.:</u> 5 PER [175,272,299] <u>Водосодержащие эксп.:</u> 1 BAS [325];	<u>Кристаллизационные эксп.:</u> 1 HAV [91]; <u>Эксперименты по плавлению:</u> 1 LHR [292]; 3 PER [247,291]; <u>Сэндвич эксп.:</u> 9 PER [175,272,291,299]

Примечания: ANB – андезитобазальт, BAS – базальт, HAV – высокоглинозёмистый базальт, KOM – коматиит, LHR – лерцолит, NOR – норит, PER – перидотит; в квадратных скобках указаны источники в соответствии с базой данных INFOREX (Ariskin et al., 1996): [19]-(Ringwood, 1976), [28]-(Grove, Bryan, 1983), [30]-(Tormey et al., 1987), [35]-(Takahashi, 1986), [49]-(Falloon, Green, 1987), [73]-(Barnes, 1986), [74]-(Fisk, Bence, 1980), [76]-(Murck, Campbell, 1986), [80]-(Thy, 1991), [81]-(Thy et al., 1991), [85]-(Kinzler, Grove, 1992), [91]-(Bartels et al., 1991), [93]-(Roeder, Reynolds, 1991), [97]-(Forsythe, Fisk, 1994), [98]-(Gaetani et al., 1994), [117]-(Sisson, Grove, 1993), [118]-(Sisson, Grove, 1993), [158]-(Baker, Stolper, 1994), [175]-(Bertka, Holloway, 1994a,b), [181]-(Longhi, 1995), [191]-(Wagner et al., 1995), [194]-(Thy, 1995a), [197]-(Thy, 1995b), [247]-(Kinzler, 1997), [257]-(Moore, Carmichael, 1998), [258]-(Falloon et al., 1999), [262]-(Falloon et al., 1997), [272]-(Robinson et al., 1998), [279]-(Gaetani, Grove, 1998), [288]-(Longhi et al., 1999), [291]-(Falloon et al., 1999), [292]-(Falloon, Danyushevsky, 2000), [298]-(Pickering-Witter, Johnston, 2000), [299]-(Falloon et al., 2001), [308]-(Pichavant et al., 2002), [309]-(Schwab, Johnston, 2001), [323]-(Wasylenski et al., 2003), [324]-(Laporte et al., 2004), [325]-(Parman, Grove, 2004), [333]-(Kohut, Nielsen, 2003), [335]-(Villiger et al., 2004), [380]-(Villiger et al., 2007), [402]-(Feig et al., 2010)

использованием МНК и их использования для решения обратной задачи. На конечной стадии статистической обработки из выборки исключались точки, выходящие за интервал в 2σ , и регрессионные коэффициенты рассчитывались повторно.

Учитывая предыдущие наработки по калибровке уравнений первой версии программы SPINMELT, для описания состава использовались следующие константы: $K_1 = (a_{FeCr_2O_4})_{Sp} / (a_{FeCr_2O_4})_L$ - константа реакции образования хромитового минала (активность компонентов расплава рассчитывалась по модели (Nielsen, Dungan, 1983)); $K_2 = \ln a_{Al}^{Sp} = \ln e^{X_{Al}^{Sp}} = X_{Al}^{Sp}$ - мольная концентрация ионов Al^{3+} в хромшпинелиде; $K_3 = (X_{Mg}^{Sp} / X_{Fe^{2+}}^{Sp}) / (X_{Mg}^L / X_{Fe^{2+}}^L)$ - константа обменной реакции Mg^{2+} и Fe^{2+} между хромшпинелидом и расплавом; $K_4 = X_{Fe^{3+}}^{Sp} / X_{Fe^{2+}}^{Sp}$ - катионное отношение двух- и трёхвалентного железа в хромшпинелиде и $K_5 = X_{Ti}^{Sp} / X_{Ti}^L$ - мольный коэффициент распределения Ti между хромшпинелидом и расплавом.

Таким образом были получены следующие регрессионные зависимости:

$$\ln K_1 = \frac{A}{T} + \frac{BP}{T} + C\Delta QFM + DX_{H_2O} + E \ln \left(\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}} \right) + F \ln \left(\frac{Si}{Si + Al} \right) + U \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{A}{T} + \frac{BP}{T} + C \ln(Al_{liq}) + DX_{H_2O} + E \ln \left(\frac{Si}{Al + Si} \right) + F \ln \left(\frac{Ca}{Si + Ca} \right) + G \ln \left(\frac{Al}{Na + K + Al} \right) + H \ln \left(\frac{Mg}{Fe^{2+}} \right) + U \quad (2)$$

$$\ln K_3 = \frac{A}{T} + \frac{BP}{T} + C\Delta QFM + DX_{H_2O} + E \ln \left(\frac{Si}{Al + Si} \right) + F \ln \left(\frac{NBO}{T} \right) + G \ln \left(\frac{Al}{Na + K + Al} \right) + U \quad (3)$$

$$\ln K_4 = \frac{A}{T} + \frac{BP}{T} + C\Delta QFM + DX_{H_2O} + E \ln \left(\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}} \right) + F \ln \left(\frac{Si}{Al + Si} \right) + U \quad (4)$$

$$\ln K_5 = \frac{A}{T} + \frac{BP}{T} + C\Delta QFM + DX_{H_2O} + E \ln \left(\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}} \right) + F \ln \left(\frac{Si}{Al + Si} \right) + G \ln \left(\frac{NBO}{T} \right) + H \ln \left(\frac{Mg}{Fe^{2+}} \right) + U \quad (5)$$

Регрессионные коэффициенты уравнений приведены в табл.2.

Основываясь на стехиометрии идеального шестикомпонентного раствора шпинелида [Sack, 1982], можно записать ряд соотношений, описывающих распределение катионов по октаэдрическим (ОСТ) и тетраэдрическим (ТЕТ) позициям:

$$\frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}} = K_3 \frac{X_{Mg}^L}{X_{Fe^{2+}}^L} \quad (6)$$

$$X_{Ti}^{Sp} = K_5 X_{Ti}^L \quad (7)$$

$$X_{Fe^{2+}}^{Sp} = \left(\frac{1}{3} - X_{Ti}^{Sp} \right) / \left(\frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}} + 1 \right) \quad (8)$$

$$X_{Fe^{3+}}^{OCT} = \frac{3}{4} K_4 X_{Fe^{2+}}^{Sp} \quad (9)$$

$$X_{Ti}^{OCT} = \frac{3}{2} X_{Ti}^{Sp} \quad (10)$$

$$X_{Al}^{OCT} = \frac{3}{2} K_2 \quad (11)$$

$$X_{Cr}^{OCT} = 1 - 2(X_{Ti}^{OCT} + X_{Fe^{3+}}^{OCT}) - X_{Al}^{OCT} \quad (12)$$

$$X_{Fe^{2+}}^{OCT} = (X_{Fe^{3+}}^{OCT} + X_{Ti}^{OCT}) / \left(\frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}} + 1 \right) \quad (13)$$

$$X_{Mg}^{TET} = \frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}} X_{Fe^{2+}}^{TET} \quad (16)$$

$$X_{Mg}^{OCT} = \frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}} X_{Fe^{2+}}^{OCT} \quad (14)$$

$$X_{Fe^{3+}}^{TET} = 2X_{Fe^{3+}}^{OCT} \quad (17)$$

$$X_{Fe^{2+}}^{TET} = (1 - 2X_{Fe^{3+}}^{OCT}) / \left(\frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}} + 1 \right) \quad (15)$$

$$K_1 = (X_{Fe^{2+}}^{TET} (X_{Cr}^{OCT})^2) / (a_{Fe^{2+}}^L (a_{Cr}^L)^2) \quad (18)$$

Объединение этих стехиометрических соотношений катионов в шпинели с базовыми уравнениями модели в систему позволяет решать её итерационным методом.

Таблица 2. Регрессионные коэффициенты базовых уравнений модели SPINMELT-2.0 и их статистики

Ур-е	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
A	29500±1760	842±129.3	-1600±480	1690±821	3850±836
B	-154±18.8	18.82±0.957	25.0±4.9	90.74±8.920	-54.4±8.78
C	0.631±0.0666	-0.394±0.0368	-0.012±0.0079	0.277±0.0294	-0.014±0.0262
D	0.106±0.050	-0.038±0.0027	-0.049±0.0097	0.0003±0.018	0.079±0.0182
E	5.6±2.30	-3.68±0.128	-5.73±0.232	-5.7±1.02	-0.47±0.953
F	1.39±1.383	-0.151±0.0152	0.322±0.0628	0.28±0.57	10.57±0.537
G	-	0.123±0.040	0.16±0.137	-	0.16±0.122
H	-	0.0507±0.0066	-	-	-0.282±0.0486
U	-6.060±1.147	-0.547±0.870	-0.52±0.280	-2.78±0.515	0.34±0.532
n	284	378	389	367	327
r ²	0.85	0.92	0.77	0.76	0.78
σ _y	0.674	0.043	0.180	0.375	0.320
F _{stat}	254.9	530.3	185.6	188.1	141.3
df	277	369	381	360	318
SS _{reg}	694.08	7.82	42.14	158.87	115.78
SS _{resid}	125.69	0.68	12.36	50.67	32.57

Примечание: Рядом со значениями регрессионных коэффициентов указаны их стандартные отклонения.

Алгоритм расчета равновесия шпинелид-расплав основан на методе простой итерации и состоит из двух итерационных циклов, из которых один вложен в другой. Его принципиальная блок-схема представлена на Рис.2 и состоит из 14 элементов. Модель SPINMELT-2 алгоритмически реализована в виде одноименной консольной фортран-программы. Исполняемый модуль - spinmelt2.exe, для работы которого необходимо наличие в той же директории файла oxubuf.dat. Этот файл данных содержит параметры ряда кислородных буферов, которые могут использоваться при вводе информации об ред-окс потенциале системы. Ред-окс условия могут быть выражены не только значением $\lg f_{O_2}$, но и в виде сдвига в лог. ед. относительно используемых буферов.

Возможность рассчитывать большое количество составов за одну расчетную сессию – отличительная особенность SPINMELT-2.0 от всех предыдущих программ. Это удобно при выполнении серии расчетов, как при тестировании

программы, так и при расчете ликвидусной поверхности шпинелида по задаваемым параметрам с определённым шагом.

Опции программы SPINMELT-2.0 дают возможность (1) тестировать модель, (2) оценивать ликвидусные параметры S_r и (3) использовать модель в качестве оксидометра.

Опция 1 «Тестирование модели» - важная и необходимая опция, которая призвана максимально облегчить пользователю тестирование модели на независимых экспериментальных данных. Файл ввода «spintest.dat» должен содержать информацию о давлении (кб), температуре ($^{\circ}\text{C}$), фугитивности кислорода, составах расплава и шпинелида (мас.%). Файл вывода «spintest.out» содержит как исходные экспериментальные (эксп), так и расчетные (расч) температуру и компоненты шпинелида (ат.%), а также разницу между ними ($\Delta = \text{эксп} - \text{расч}$). Кроме того, в файле приводятся значения экспериментальных и модельных отношений (Cr/Al , Mg/Fe^{2+} , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), характеризующие состав шпинелида; для характеристики их различий рассчитывается отклонение в отн.% ($100[\text{эксп} - \text{расч}]/\text{эксп}$). Интегральные характеристики для тестовой выборки рассчитываются в соответствии с принятой методикой и приводятся в конце файла.

Опция 2 «Расчет температуры и состава ликвидусного хромшпинелида при заданных составе расплава, давлении и фугитивности кислорода» - основная опция модели. Файл ввода «spinmelt.dat» является универсальным для опций 2 и 3. Для 2-ой опции обязательными полями являются давление, фугитивность кислорода и состав расплава (мас.%). Файл вывода «2.out» содержит



Рис. 2. Принципиальная блок-схема алгоритма расчета равновесия S_r -L модели SPINMELT-2.0.

параметры ликвидусного равновесия (P , T , $\lg f_{O_2}$, ΔQFM) и состав ликвидусного шпинелида в ат.% и мас.%, а также параметры шпинелида $mg\#$ ($Mg/(Mg+Fe^{2+})$), $Al/R3$, $Cr/R3$ и $Fe3/R3$ ($R3$ – сумма трёхвалентных катионов).

Опция 3 «Расчет состава ликвидусного хромшпинелида и окислительно-восстановительных условий при заданных давлении, составе расплава и независимо оцененной температуре» – дополнительная опция, основанная на последовательном расчете параметров равновесного шпинелида для переменных значений окислительного потенциала модельной системы, начиная с $QFM-3$ с шагом $+0.01$ лог. ед. до тех пор, пока рассчитанная температура не попадет в ε -окрестность ($0.5^\circ C$) значения независимо оцененной температуры. В файле ввода «*spnmelt.dat*» обязательными для заполнения полями являются давление, температура, состав расплава. Файл вывода «*3.out*» по структуре аналогичен файлу «*2.out*».

Глава 5. Тестирование модели, её свойства и верификация

Тестирование новой модели проводилось на массиве экспериментальных данных, который является пересечением пяти калибровочных выборок, использованных для расчёта регрессионных коэффициентов в геотермометрах (1) – (5). Тестовая выборка состоит из 219 экспериментов, из которых 137 – 1-атмосферные опыты, 7 – проведенные в интервале 2 – 9 кбар, 60 – при 10 кбар, а 6 и 9 – при 12 и 15 кбар, соответственно. Анализ проводился аналогично тестированию предшествующих моделей. В дополнение к этому рассчитывались отклонения отношений катионов в шпинели, выраженные в относительных процентах. Все тестовые показатели рассчитывались как для всей выборки в целом, так и для различных ее частей. Результаты тестирования приведены на Рис. 3.

Тестирование на всем массиве в целом показало, что среднее отклонение по температуре составляет $23^\circ C$. Состав шпинели модель воспроизводит с погрешностью, которая колеблется от 3 ат.% для Cr и Al до 0.7-0.8 ат.% для Mg , Fe^{2+} и Fe^{3+} и 0.1 ат.% для Ti . При расчете значений отношений катионов отклонение не превышает 50 отн.% для Fe^{3+}/Fe^{2+} , а для Cr/Al и Mg/Fe^{2+} составляет 19 и 12 отн.%, соответственно. Эти показатели являются интегральными характеристиками модели. При этом необходимо учитывать, что при их расчете вклад экспериментов, проведенных при разных давлениях, пропорционален объемам соответствующих выборок.

Кроме расчета интегральных показателей тестирования был проведен аналогичный расчет для подвыборок: для 0.001, 2-9, 10, 12 и 15 кбар. В целом, с ростом давления наблюдается рост погрешности по температуре с $16^\circ C$ для экспериментов при 1 атм до $50^\circ C$ для 15 кбар. Дополнительно выделялись подвыборки, отвечающие крайним частям массива, соответствующим петрологически значимым областям базальтовой системы: высокоглинозёмистым, высокомагнезиальным и высокожелезистым расплавам. Анализ этих расчетов показал, что наблюдается только незначительное ухудшение статистических показателей.

Тестирование программы SPINMELT-2.0 в режиме оксибарометра проводилось на той же выборке из 219 экспериментов и по той же методике. Для

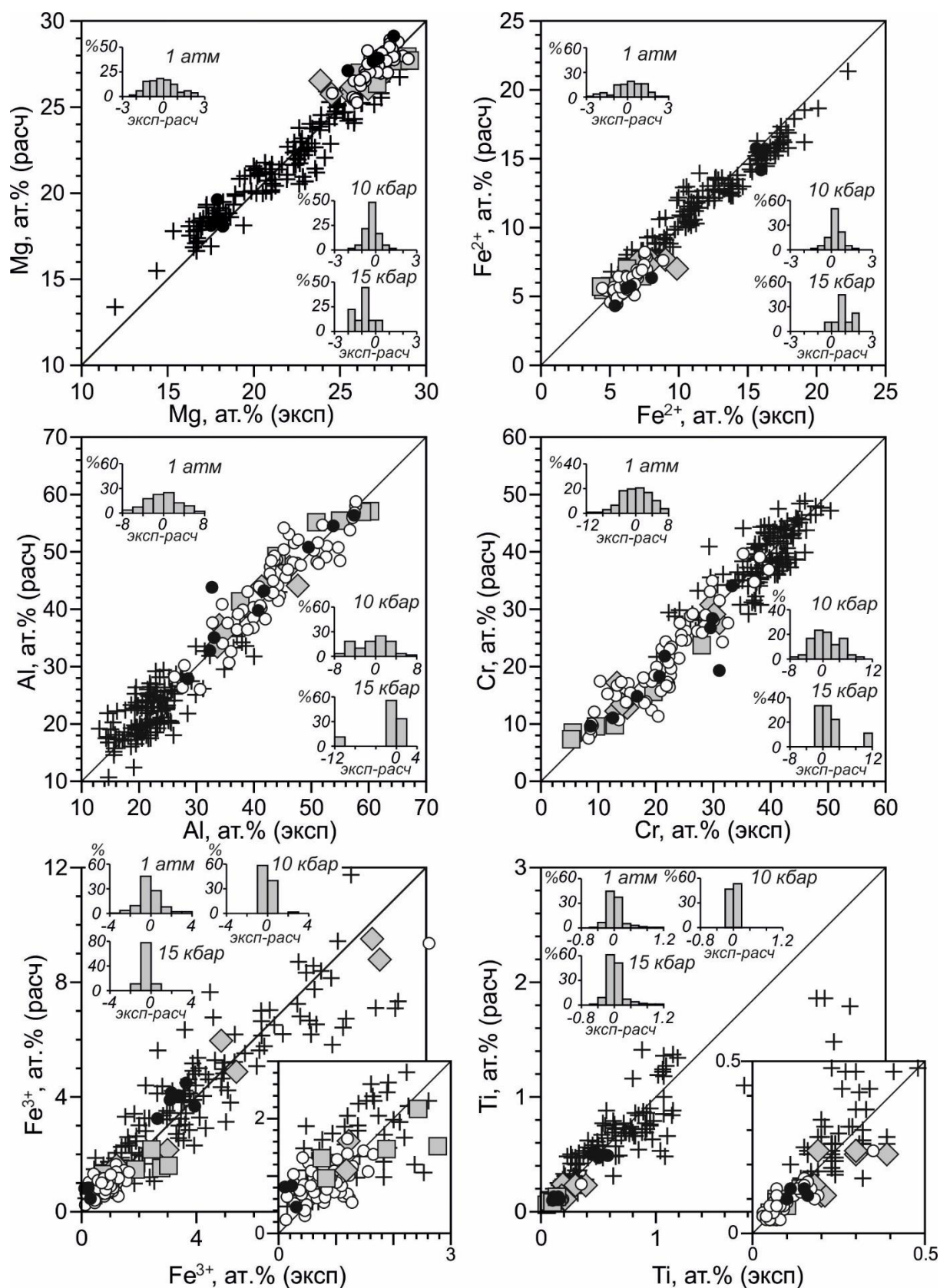


Рис 3. Результаты тестирования программы SPINMELT-2.0. Гистограммы демонстрируют распределение отклонений $\Delta = (\text{эксп}) - (\text{расч})$. На врезках изображены фрагменты соответствующих графиков в большем масштабе.

Условные обозначения: кресты – эксперименты при 1 атм, серые ромбы – при 2-9 кбар, белые кружки – при 10 кбар, серые квадраты – при 12 кбар, черные кружки – при 15 кбар.

подвыборки 1-атм. опытов точность (0.59 лог.ед.) сопоставима с точностью твердофазовых оливин-шпинелевых оксибарометров (Ballhaus et al., 1991, Николаев и др., 2016). В случае высокобарных опытов преобладают более значительные положительные отклонения от экспериментальных значений: 0.81 и 1.52 лог.ед. для опытов при 10 и 15 кбар, соответственно.

Топология модельной системы *Sp-L*. Для того, чтобы исследовать влияние различных факторов на кристаллизацию шпинелида, проведено моделирование топологии его ликвидусной поверхности. Последовательно изменяя каждый из факторов, рассчитывались $T - f_{O_2}$ параметры насыщения модельного расплава шпинелевой фазой и составы равновесного хромшпинелида. В качестве базового был выбран состав примитивного толеитового базальта 34L65-1 (Силантьев и др., 2015) (мас.%): $SiO_2 - 48.97$, $TiO_2 - 0.81$, $Al_2O_3 - 15.62$, $FeO - 7.85$, $MnO - 0.163$, $MgO - 12.24$, $CaO - 11.77$, $Na_2O - 1.93$, $K_2O - 0.04$, $P_2O_5 - 0.06$, $Cr_2O_3 - 0.10$, ппп - 0.18.

На примере этого состава исследовано влияние давления, содержаний хрома и воды в расплаве (Рис. 4). Так изменение ред-ок условий от QFM-3 до QFM+2 при 1 атм увеличивает температуру ликвидуса на 177°C. При этом ва-

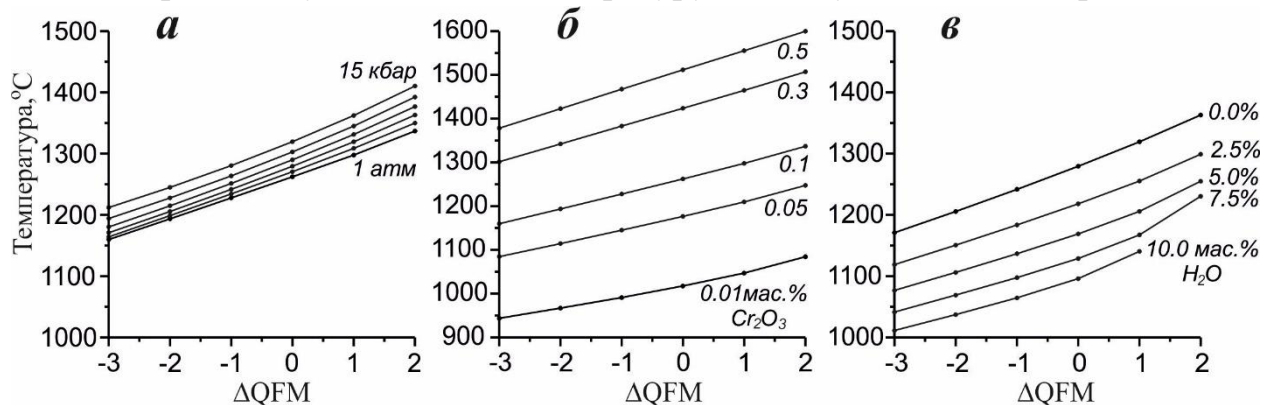


Рис. 4. Влияние f_{O_2} , давления (а), содержаний Cr (б) и воды (в) в расплаве на ликвидусную температуру шпинелида на примере толеитового базальта 34L65-1.

риации состава шпинелида изменяются незначительно. Отношения $Cr/(Al+Cr)$ и $Mg/(Fe^{2+}+Mg)$ возрастают в пределах 4-5%, а изменение состава происходит в основном за счет увеличения доли Fe^{3+} . Давление незначительно повышает температуру ликвидуса шпинелида, dT/dP составляет около 4 °C/кбар. При этом происходит значительное увеличение глинозёмистости шпинелида на фоне слабого роста магнезиальности.

В условиях QFM увеличение содержания хрома в расплаве с 0.01 до 0.5 мас.% Cr_2O_3 приводит к увеличению температуры ликвидуса на 495°C, что сопровождается резким ростом $Cr/(Al+Cr)$, со слабым увеличением $Mg/(Fe^{2+}+Mg)$ и понижением $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$.

При давлении 6 кбар в редокс условиях буфера QFM, при добавлении к сухой системе 10 мас.% воды температура ликвидуса понижается на 184°C. На составе шпинелида влияние воды отражается увеличением $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$.

Влияние вариаций компонентов: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , FeO и CaO моделировалось путем последовательного добавления и вычитания рассматриваемого компонента к составу базового расплава с шагом в 2 мас.% (Рис. 5, 6).

Верификация модели проведена на основе принципа кислотно-основного взаимодействия Коржинского, т.к. он не учитывался при ее формулировке. Этот принцип утверждает, что при повышении кислотности системы валовые коэффициенты активности основных компонентов понижаются, а кислотных – повышаются в соответствии со степенью их диссоциации. Добавление как кислотного, так и основного компонента в систему расширяет поле кристаллизации среднего по кислотно-основным свойствам (Коржинский, 1959). Изменение кислотно-основных свойств магматической системы сказывается на составе кристаллизующихся твердых растворов (Коржинский, 1960). При уве-

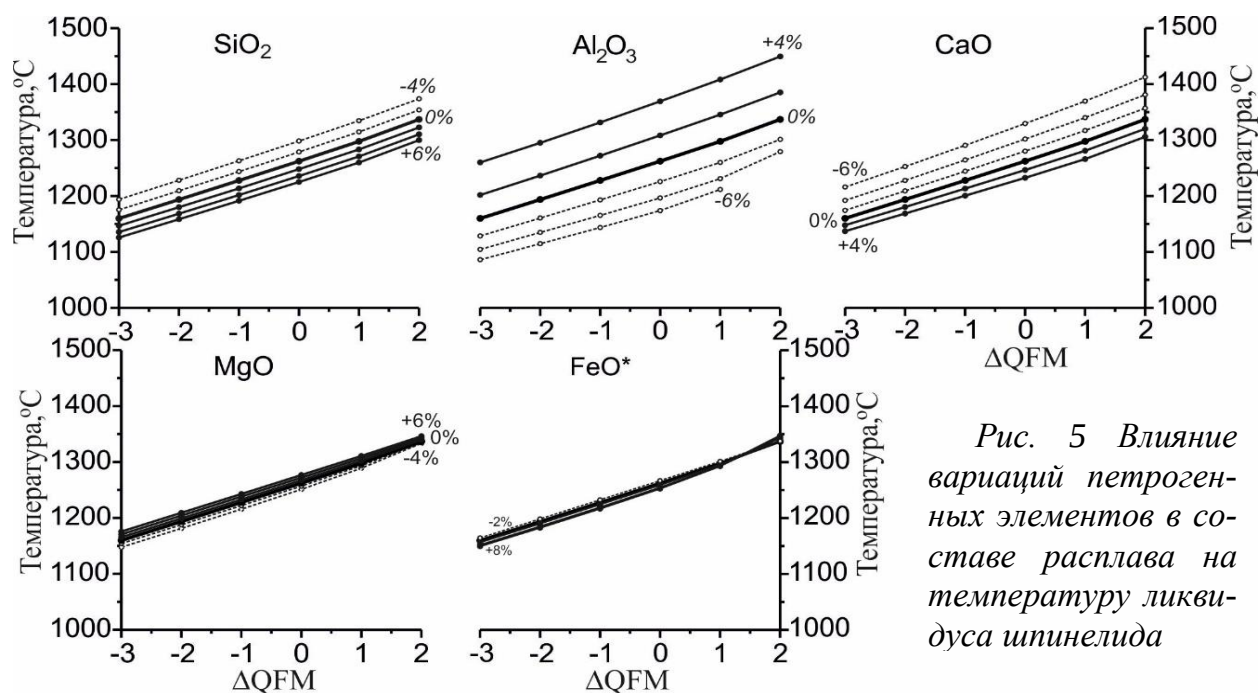


Рис. 5 Влияние вариаций петрогенных элементов в составе расплава на температуру ликвидуса шпинелида

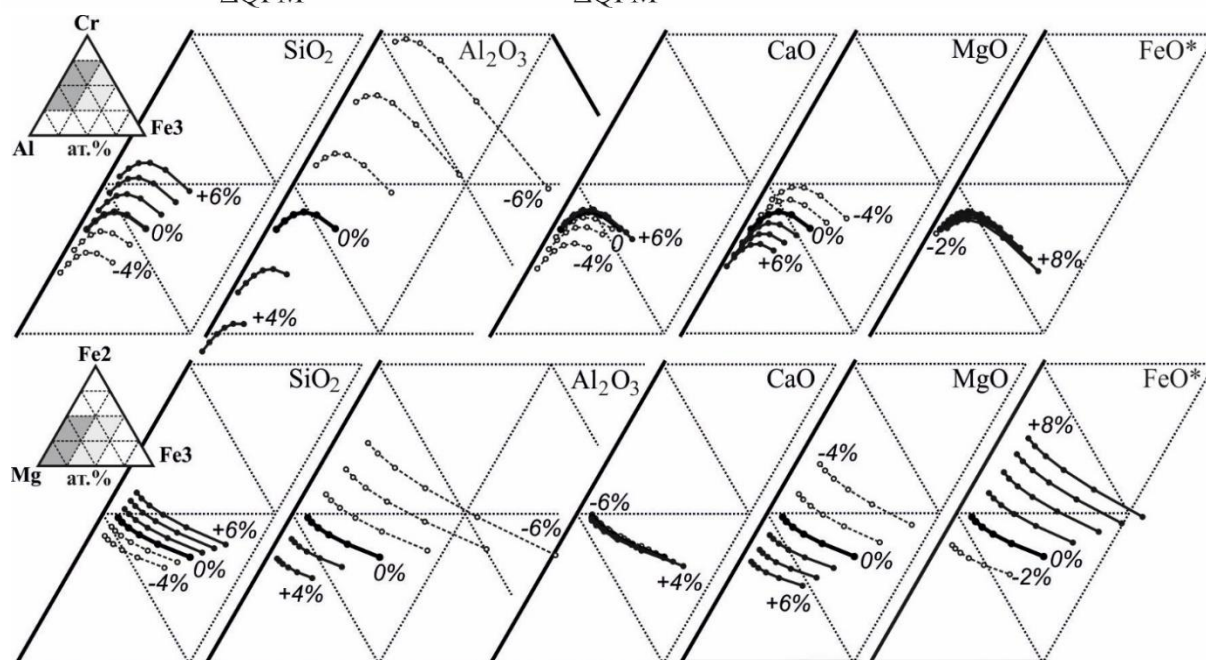


Рис. 6. Влияние вариаций компонентов расплава на состав ликвидусного хромшпинелида на примере толеитового базальта 34L65-1. Изоплеты проведены с шагом 2 мас.%; на них крайне левые точки соответствуют буферу QFM-3, крайне правые - QFM+2; по f_{O_2} расчет велся с шагом в 1 лог.ед.

личении кислотности системы с сохранением ее состава и температуры миналы-растворы и равновесный им расплав обогащаются самым основным миналом и обедняются самым кислотным, что компенсируется степенью закристаллизованности системы. В случае повышения основности системы будет наблюдаться обратный эффект. В многокомпонентных растворах миналы, обладающие промежуточными значениями этого показателя, будут реагировать в соответствии со степенью их близости к крайним членам.

Оценку компонентов по параметру кислотность-основность можно провести по показателю сродства к протону т.е. свободной энергии реакции гидратации компонента ΔG°_T в пересчете на один протон (Маракушев 1979). Для оценки основности миналов шпинелида рассчитывались их реакции гидратации, которые получались путем сложения в необходимой пропорции реакций гидратации составляющих их ионов. Среди рассмотренных компонентов расплава, не входящих в состав шпинелида, SiO_2 является кислотным компонентом, а CaO – основным. Для температуры выше 1000°C самым основным среди миналов хромшпинелида является хромит, а самым кислотным – магнетит.

Все вышеперечисленные эффекты воспроизводятся моделью SPINMELT-2.0. Так добавление в расплав как кремнезема, так и извести понижает ликвидусную температуру шпинелида (Рис. 5). На увеличение кислотности системы при добавлении в расплав SiO_2 твердый раствор шпинелида должен ответить обогащением своего состава хромитом как самым основным миналом, что отразится в увеличении содержаний хрома и двухвалентного железа. (Рис. 6). Добавление в расплав основного CaO понижает кислотность системы, что теоретически должно понизить содержание хромитового минала в шпинелиде, но увеличить его ферритовую составляющую (Mt и Mf). Модельные эффекты влияния кальция на состав шпинелида значительно меньше, чем эффекты кремнезёма, составляя десятые доли ат.%, не отражаются на графиках, но фиксируются числовой выдачей программы. Эффект увеличения содержания CaO в расплаве на состав шпинелида противоположен влиянию кремнезема. Таким образом, полученные модельные тенденции соответствуют фундаментальному принципу Коржинского, а модель прошла верификацию.

Глава 6. Разработка методических приёмов использования модели для решения петролого-геохимических задач

В качестве природных объектов для отработки методических приемов использования модели удобны молодые вулканиты, как обладающие минимальной термической историей на субсолидусном этапе, так и отсутствием признаков метаморфических преобразований. Для этой цели выбраны вулк. Горелый и Плоский Толбачик на Камчатке. Кроме того, реалистичность модели SPINMELT-2.0 позволяет симулировать составы шпинелида при заданных условиях, восполняя отсутствующие эксперименты, на которых можно тестировать петрологические зависимости или оценивать влияние различных компонентов на кристаллизацию Sr , например, серы.

Реконструкция условий кристаллизации хромшпинелида в лавах вулкана Горелый. Вулкан находится в 75 км к ЮЗ от г. Петропавловск-Камчатский. Исследованиями (Gavrilenko et al., 2016) было установлено, что на первом

этапе (Стар. Горелый) ведущим механизмом дифференциации была фракционная кристаллизация. На втором этапе (Нов. Горелый) разнообразие продуктов извержений определялось процессами смешения различных дифференциатов, причем, породы этого этапа характеризуются отсутствием равновесия между расплавом и вкрапленниками. Давление при формировании родоначальных расплавов составляло 11 кбар. Содержание воды в расплаве было оценено в ~3 мас.%, а значение f_{O_2} принято QFM+1.5. Температура Ol-Sr котектики определялась по геотермометру (Wan et al., 2008) и оценена в 1162 - 1177°C. Поскольку этот геотермометр откалиброван на данных экспериментов при 1-атм, то эти оценки, как минимум, надо полагать заниженными.

Моделирование равновесия $Sp-L$ проводилось для двух образцов (Gavrilenko et al., 2016), для которых кроме валовых составов пород охарактеризованы составы интрателлурических вкрапленников Ol и кристаллических включений Sr в них. Высокомагнезиальный базальт OG-160 характеризует магматическую систему влк. Стар. Горелый, а андезито-базальт OG-66 является продуктом извержения влк. Нов. Горелый. Рассчитывались ликвидусные температура и состав Sr для давлений 1 бар, 3, 6, 9, 12 и 15 кбар при различных ред-окс условиях от QFM-3 до QFM+2 с шагом в 0.5 лог.ед. Содержание воды также принято равным 3 мас.%.

Расчетные изобары для состава OG-160 приведены на Рис.7. Природные составы хромшпинелида соответствуют модельным составам, отвечающим равновесию при давлении 9-12 кбар и окислительно-восстановительным условиям в интервале от QFM+0.5 до QFM+1.5 (Рис 7а) Эти параметры позволяют оценить для Sr ликвидусную температуру, которая находится в интервале 1185-1250 °C (Рис. 7б).

Аналогичные расчеты были проведены для состава OG-66. В этом случае обращает внимание заметно более высокая магнезиальность природного шпинелида относительно модельного, которая указывает на сильную неравновесность с расплавом по Mg и Fe^{2+} . Этот факт согласуется с отсутствием равнове-

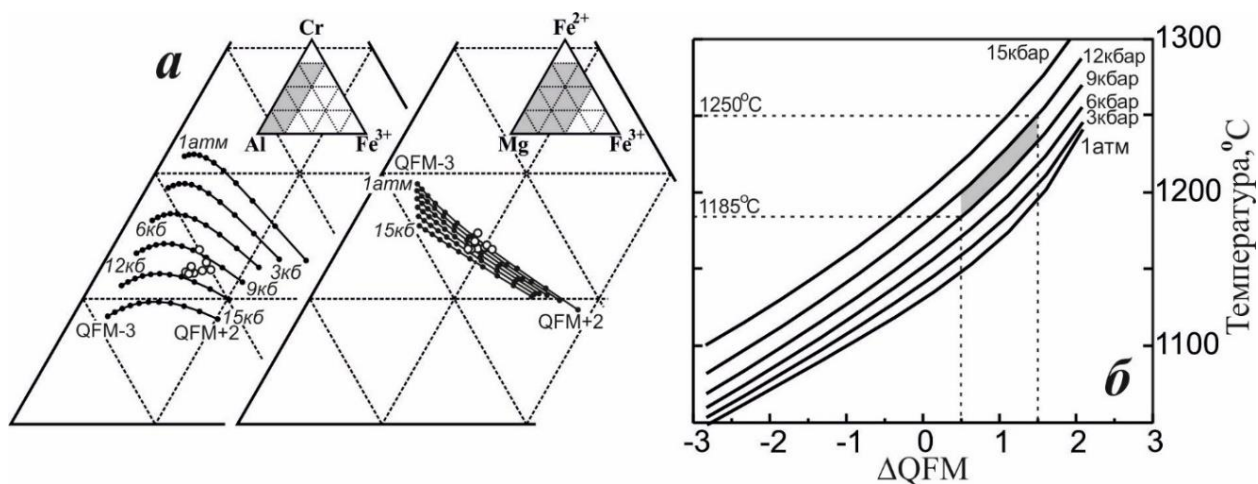


Рис. 7. Результаты моделирования кристаллизации шпинелида в лавах вулкана Горелый: а - сравнение наблюдаемых составов шпинели с расчетными для базальта OG-160 (Ст. Горелый); незалитые кружки – составы шпинелида, наблюдаемые в природе; б - расчет температуры ликвидуса хромшпинелида для состава OG-160; серым цветом выделен интервал условий, соответствующий природным шпинелидам.

сия расплава с другой котектической фазой – *Ol*, вмещающим зерна шпинелида. Сравнение природных составов *Ol* с теоретически рассчитанными, исходя из $(Mg/Fe)_{Ol}/(Mg/Fe)_{Melt} = 0.3$, это подтверждает.

Реконструкция состава родоначального расплава вулкана Плоский Толбачик. Вулкан расположен в ~340 км к СВ от г. Петропавловск – Камчатский. Исследованиями геохимических характеристик вулканитов Толбачика (Portnyagin et al., 2015; Миронов, Портнягин, 2018) оценены параметры примитивных расплавов: давление от 5 до 8 кбар, ред-окс условия от 0.8 до 1.8 лог.ед выше буфера QFM, содержание воды - 4 мас.%, определен состав интрателлурических вкрапленников *Ol* (Fe_{88-89}) и шпинелида.

Для моделирования выбран состав афирового высокомагнезиального базальта K01-25 (Portnyagin et al., 2015). Результаты расчета параметров ликвидусной поверхности шпинелида для этого состава приведены на диаграммах на Рис 8 а,б. Незалитым кружком показан средний состав природных шпинелидов (Миронов, Портнягин, 2018), характерный для высокомагнезиальных базальтов вулкана. Его состав находится вне равновесия с исследуемым базальтом (значительно более магнезиален, а по Cr/Al отношению соответствует кристаллизации при 1 атм). Это свидетельствует о том, что K01-25 представляет продукт фракционирования еще более примитивного расплава, равновесию с которым отвечали наблюдаемый интрателлурический *Ol* с включениями *Sr*.

Используя вышеустановленные закономерности топологии ликвидусной поверхности шпинелида, можно так изменить состав K01-25, чтобы привести его в равновесное соответствие с наблюдаемым природным составом хромшпинелида. Очевидно, что для этого необходимо увеличить магнезиальность расплава и повысить в нем содержание

хрома. В этом случае логично воспользоваться методом принудительного насыщения расплава ликвидусной ассоциацией, который широко используется при реконструкциях фазовых равновесий первичных магм (например, Соболев и др., 1993, Sobolev, Danyushevsky, 1994). Таким образом, к составу K01-

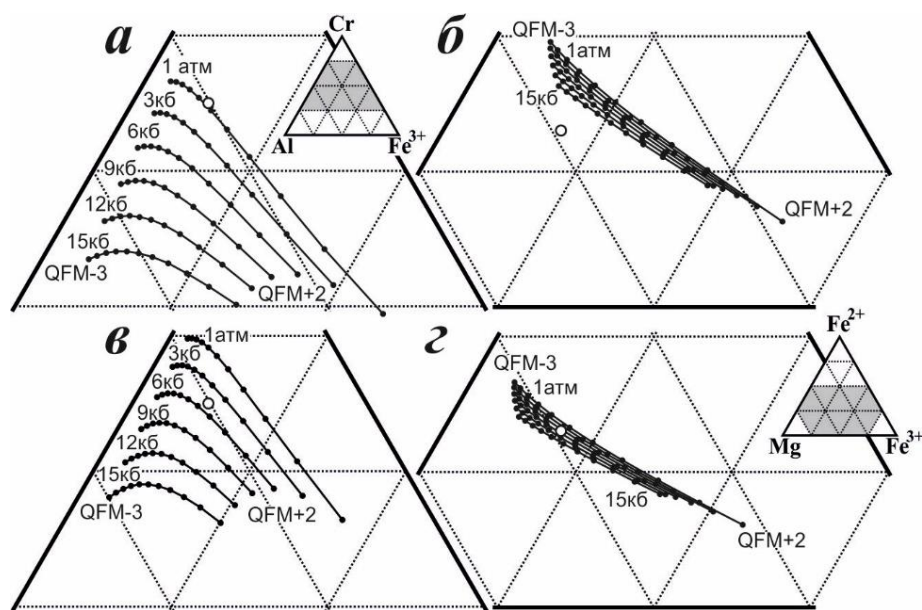


Рис. 8 Результаты моделирования кристаллизации шпинелида в лавах вулкана Толбачик: а, б - для состава K01-25, в, г - для модифицированного модельного состава. Незалитый кружок – средний состав интрателлурических вкрапленников шпинелида.

25 была добавлена смесь оливина Fo_{89} и хромита, которые соответствуют составам интрателлурических вкрапленников. Принятые весовые пропорции оливина и хромита составляли 98.5:1.5 и соответствовали экспериментально установленным котектическим пропорциям (Базилевский, 1968). Оптимальный состав, включающий 85 мас.% K01-25 и 15 мас.% котектической смеси, (в мас.%): SiO_2 - 49.24, TiO_2 - 0.75, Al_2O_3 - 11.50, FeO - 9.28, MnO - 0.17, MgO - 16.22, CaO - 9.61, Na_2O - 1.96, K_2O - 0.61, P_2O_5 - 0.15, Cr_2O_3 - 0.18. Результаты моделирования этого нового состава показаны на графиках рис. 8 в,г. При этом установлено, что природный состав хромшпинелида соответствует давлению 5 кбар и окислительно-восстановительным условиям в интервале от QFM до QFM+0.5, при этом оценки их ликвидусной температуры находятся в интервале 1205-1223°C.

Таким образом, результаты моделирования кристаллизации хромшпинелида в лавах вулканов Горелый и Толбачик, их хорошую согласованность с результатами предыдущих исследований можно рассматривать как успешную верификацию модели SPINMELT-2.0 на природном материале.

Тестирование геотермометра $^{Al-in-OL-SP}$, получившего популярность в последнее десятилетие. Он основан на температурной зависимости распределения алюминия между *Ol* и *Sp* (Coogan et al., 2014):

$$T(^{\circ}\text{K}) = 10^4 / (0.512 + 0.87Y_{Cr} - 0.91 \ln K_D)$$

где $Y_{Cr} = \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ в шпинели в атомных пропорциях и $K_D = \text{Al}_2\text{O}_3^{OL}/\text{Al}_2\text{O}_3^{SP}$ в мас.%. Его калибровка выполнена на 45 кристаллизационных экспериментах над синтетическими системами методом платиновой петли. Тестирование геотермометра на калибровочной выборке показало воспроизводимость в пределах $\pm 20^{\circ}\text{C}$. Преимуществом этой зависимости перед традиционными *Ol-Sp* геотермометрами, основанными на Mg-Fe обмене, считается значительно меньшая подверженность переуравновешиванию, что важно при исследовании условий образования мантийных пород.

Однако, утверждение разработчиков о слабом влиянии давления на результаты расчетов, основанное лишь на тестировании их зависимости на результатах серии 10 кбар экспериментов (Pickering-Witter, Johnston, 2000), требует проверки. Тем более, как было установлено, давление – это фактор, влияющий на Cr/Al в *Sp*. Низкая скорость диффузии Al в *Ol* представляет дополнительную сложность для достижения равновесия в относительно кратковременных высокобарных экспериментах. Альтернативным способом проверки может быть численное моделирование необходимых экспериментов.

Моделирование проведено для трех модельных безводных составов: состав жидкой фракции коматиита о. Горгоны (Dietrich et al., 1981), примитивных расплавов камчатских вулканов Горелый и Толбачик (см. выше). Для каждого расплава (два высокомагнезиальных и один высокоглинозёмистый) рассчитывались необходимые для тестирования параметры равновесных *Ol* и *Sp*, соответствующие давлению 0, 3, 6, 9, 12 и 15 кбар.

Параметры шпинелида, рассчитанные по модели SPINMELT-2.0, с ростом давления показывают монотонные тренды: падение показателя Y_{Cr}^{SP} , рост тем-

пературы ликвидуса и содержания Al. Параметры оливина $D_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{OL-L}}$ и содержание в нем алюминия, полученные по уравнению (Agee, Walker, 1990) также монотонны. Направления этих трендов соответствуют представлениям о влиянии давления на соответствующие параметры.

Подстановка в геотермометр (Coogan et al., 2014) модельных параметров, полученных для 1 атм, в двух случаях из трех привела к завышению температуры на 50° и 249° относительно температуры модели SPINMELT-2.0, что многократно превосходит средние ошибки расчетов обеих моделей при том, что калибровочная база SPINMELT-2.0 почти на порядок превосходит базу тестируемого геотермометра.

Аналогичная подстановка для случаев повышенного давления показывает нереалистичную картину. В случае высокомагнезиальных составов наблюдается монотонный тренд понижения температуры по мере роста давления. А в случае высокоглиноземистого состава температурный тренд с ростом давления в целом представляет возрастающую последовательность значений, но не является монотонным на всем интервале и имеет прирост температуры заведомо ниже 4°/кбар, который характерен для оливина и шпинелида.

Таким образом, в результате ограниченного тестирования установлено, что существуют серьезные основания предполагать, что, даже в случае атмосферного давления, для части природных составов геотермометр (Coogan et al., 2014) систематически завышает температуру равновесия (50-250°). По-видимому, это связано с ограниченностью калибровочной выборки, составленной из искусственных смесей. Поэтому на данном этапе следует с большой осторожностью распространять имеющуюся калибровку на высокобарные, а тем более мантийные равновесия.

Оценка влияния сульфидной серы на кристаллизацию хромшпинелида в базальтах нормальной щелочности. Представление об этом можно получить по экспериментальной работе (Sattari et al., 2002). Целью этого исследования было определение коэффициентов распределения платиноидов между шпинелидом, силикатным и сульфидным расплавами при 1330°C и 10 кбар. Были представлены результаты 5 номинально сухих опытов, в которых единственной кристаллической фазой был хромшпинелид. В качестве стартового состава был принят ранее хорошо экспериментально изученный базальт 401 (Roeder, Reynolds, 1991). Сопоставление результатов этих исследований позволяет провести сравнение кристаллизации шпинелида из идентичного расплава как в свободной от серы, так и в сульфидонасыщенных системах. В силу того, что опыты проводились при различных температурах, в широком диапазоне f_{O_2} и различными содержаниями хрома, которые являются мощными факторами, влияющими на состав хромшпинелида, непосредственно сравнивать между собой результаты экспериментов невозможно. Для сравнительного анализа использовались расчеты по модели SPINMELT-2, которая была откалибрована на экспериментах, свободных от серы. Моделировались равновесные температура и состав шпинелида, соответствующие составу расплава и условиям каждого опыта. В качестве меры для сравнения была выбрана величина отклонения расчетных параметров от экспериментальных ($\Delta = \text{расч} - \text{эксп}$).

Результаты расчетов приведены на Рис. 9. Эксперименты, не содержащие серу, воспроизводятся моделью с практически симметричным разбросом, который незначительно превосходит её заявленную точность.

Напротив, опыты с сульфидонасыщенными расплавами демонстрируют систематические отклонения, которые следует интерпретировать как результат направленного влияния сульфидной серы. Для части параметров эти отклонения не велики и находятся на грани точности расчета, но для части компонентов они значительны: $\Delta T = 18.4 \pm 3.6^\circ\text{C}$, $\Delta\text{Cr} = -12.0 \pm 0.8$, $\Delta\text{Al} = 11.1 \pm 0.8$, $\Delta\text{Fe}^{3+} = 1.0 \pm 0.04$, $\Delta\text{Fe}^{2+} = -3.2 \pm 0.2$, $\Delta\text{Mg} = 3.1 \pm 0.3$ ат.%. Таким образом, можно утверждать, что появление сульфидной серы в системе понижает ликвидусную температуру шпинелида, и в его составе понижает содержания Al, Fe^{3+} и Mg, но повышает содержания Cr и Fe^{2+} .

Установленные эффекты находятся в согласии с принципом Коржинского: появление серы влечет увеличение содержания наиболее основного минала (хромита) и обеднение твердого раствора кислотными миналами, пропорционально их содержанию и степени близости к самому кислотному (магнетиту).

Заключение

В результате проделанной работы создана новая версия модели равновесия шпинелид-расплав SPINMELT-2.0 для расчета ликвидусных температуры и состава шестикомпонентного (Mg, Fe^{2+} , Cr, Al, Fe^{3+} , Ti) шпинелида в водосодержащих базальтовых системах нормальной щелочности при давлении до 15 кбар и широком диапазоне окислительных условий (QFM-3 ÷ QFM+2). Интегрируя широкую экспериментальную базу, впервые учитывая влияние воды, эта модель, в пределах калибровочной выборки ликвидусных систем, по точности превосходит предшествующие аналоги. Тестирование полученной калибровки показало, что погрешность расчета температуры увеличивается с ростом давления от 16°C для 1 атм до 50°C при 15 кбар. Составы шпинелида воспроизводятся с ошибками менее 3 ат.% по Al и Cr, для других катионов они не превышают 1 ат.%.

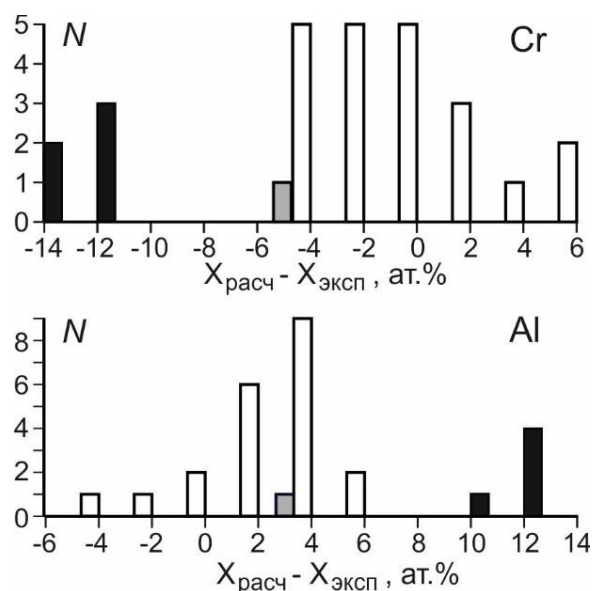


Рис. 9 Влияние сульфидонасыщенных условий на кристаллизацию шпинелида на примере опытов над базальтом 401. Опыты свободные от серы (Roeder, Reynolds, 1991): белое – эксперименты при 1 атм, серое – при 10 кбар; сульфидонасыщенные опыты (Sattari et al., 2002) при 10 кбар – черное. Систематические различия экспериментальных и расчетных параметров шпинелида, полученных при моделировании равновесия шпинелид-расплав с помощью программы SPINMELT-2.1

В результате исследования свойств модели установлено, что факторы, влияющие на состав и температуру ликвидусного шпинелида, по своему воздействию разно-, а часто противонаправлены, т.е. один и тот же состав может быть результатом воздействия их различных комбинаций. Знания только состава ферриалюмохромита недостаточно для однозначных петрологических выводов. Решение может быть найдено как результат комбинирования расчетов при помощи программы SPINMELT-2.0 с независимыми данными о составах исходных магм.

Разработаны методики реконструкции петролого-геохимических характеристик кристаллизации шпинелида с использованием модели SPINMELT-2.0. Численная симуляция недостающих экспериментальных данных по равновесию шпинелид-расплав может быть использована для независимого тестирования петрологических зависимостей и оценки эффектов хлора, фтора, углекислого газа и тому подобных компонентов на кристаллизацию алюмохромита по аналогии с серой.

Получен мощный инструмент для решения широкого спектра петролого-геохимических задач, учитывающих равновесие хромшпинелид – расплав, что позволяет не только проверять как согласуются между собой независимые петрологические оценки, но и осознанно их корректировать, что особенно продуктивно при исследованиях по реконструкции составов модельных расплавов.

Актуальная версия модели SPINMELT-2 положена в основу нового поколения программ семейства COMAGMAT-5 с возможностью моделирования эффектов кристаллизации сульфидно-шпинелевых котектик (Арискин и др., 2023).

Для оценки окислительно-восстановительного потенциала высоkobарных опытов, проводимых в условиях неконтролируемой фугитивности кислорода был создан новый $Ol-Sp$ оксидометр, который свободен от систематических ошибок оксидометра Балльхауса-Берри-Грина. Он имеет самостоятельное приложение как для природных объектов, так и в экспериментальной петрологии и геохимии.

Список работ по теме диссертации

1. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С., Назаров М.А., Альмеев Р.Р. (2016) Тестирование $Ol-OPx-Sp$ оксидометра Балльхауса-Берри-Грина и калибровка нового уравнения для оценки окислительного состояния расплавов, насыщенных оливином и шпинелидом. *Геохимия* (4), 323-343.
2. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2018a) SPINMELT-2.0: Численное моделирование равновесия шпинелид – расплав в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар. I. Формулировка, калибровка и тестирование модели. *Геохимия* (1), 28-49.
3. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2018b) SPINMELT-2.0: Численное моделирование равновесия шпинелид – расплав в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар. II. Описание программы, топология модельной системы хромшпинелид-расплав и её петрологические приложения. *Геохимия* (2), 135-146.
4. Николаев Г.С. (2023) Влияние сульфидной серы на кристаллизацию магм нормальной щелочности (пролегомены). *Геохимия* 68(1), 27-47.

5. Арискин А.А., Бычков К.А., Николаев Г.С., Бармина Г.С. (2023) Обновленный КО-МАГМАТ-5: Моделирование эффектов выделения сульфидов при кристаллизации алюмохромистой шпинели. *Петрология* 31(5), 552-569.

Избранные тезисы докладов и материалы конференций

1. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С., Назаров М.А., Альмеев Р.Р. (2015) Новый оливин-шпинелевый fO₂-барометр для оценки окислительного состояния базальтовых расплавов нормальной щелочности и опыт его применения к породам различного генезиса // *Петрография магматических и метаморфических горных пород. Материалы XII Всероссийского Петрографического совещания с участием зарубежных ученых. Петрозаводск, 2015, с.561-564.*
2. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2016) Моделирование влияния воды на условия кристаллизации и состав шпинелида в мафит-ультрамафитовых магмах // *Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 19-20 апреля 2016 года. /Отв редактор А.А, Кадик, М.: ГЕОХИ РАН, 2016, с 42-43.*
3. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2016) SPINMELT-2.0: Численная реконструкция условий кристаллизации хромшпинелида в лавах вулкана Горелый (Камчатка) // *XVII международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» Москва, Борок. Матер. конференции, М.: ИГЕМ РАН, 2016, с.247-249.*
4. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2016) SPINMELT-2.0: Влияние состава расплава на топологию ликвидуса шпинелида // *Петрология магматических и метаморфических формаций. Вып. 8. Материалы Всероссийской петрографической конференции с Международным участием, Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2016, с.218-223.*
5. Николаев Г.С., Бычков К.А., Арискин А.А. (2017) Моделирование котектик оливин-шпинелид и оливин-шпинелид-сульфид при кристаллизации ультрамафитовых магм // *Ультрамафит-мафитовые комплексы: геология, строение, рудный потенциал: Материалы V Международной конференции (Гремячинск, 2-6 сентября 2017г.). - Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2017, с.196-198.*
6. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2017) Реконструкция состава родоначального расплава вулкана плоский толбачик по результатам численного моделирования равновесия хромшпинелид – расплав (SPINMELT-2.0) // *XVIII международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» Москва, Борок. Материалы конференции, М.: ИГЕМ РАН, 2017, с.204-207.*
7. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2017) Факторы кристаллизации хромшпинелида в базальтовых расплавах: анализ топологии модели SPINMELT-2.0 «Основные проблемы в учении об эндогенных рудных месторождениях: новые горизонты». *Всероссийская конференция, посвященная 120-летию со дня рождения академика А.Г. Бетехтина Москва, 20-22 ноября 2017 г. Материалы конференции. Электрон.дан. (1 файл: 35 Мб) – М.: ИГЕМ РАН, 2017, с.45-48.*
8. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. (2019) О применимости Al-in-оливин – шпинелевого геотермометра к низко- и высокобарным магматическим системам // *XX международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» Москва, Борок. Материалы конференции, М.: ИГЕМ РАН, с.259-262.*
9. Николаев Г.С. (2022) Влияние сульфидной серы на кристаллизацию хромшпинелида в базальтах нормальной щелочности // *XXIII международная конференция «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» Москва, Борок. Материалы конференции, М.: ИГЕМ РАН, с.188-191.*