

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
(ГЕОХИ РАН)

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
д.г.-м.н., профессор Арискин А.А.

Москва
2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ОКСИ-ТЕРМО-БАРОМЕТРИИ ХРОМШПИНЕЛИДА В ПЕТРОЛОГИИ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД.	9
1.1. Простые петрологические модели	10
1.1.1. Шпинелевая геотермометрия.	11
1.1.1.1. Геотермометры <i>Ol-Sp</i>	11
1.1.1.2. Геотермометры <i>Px-Sp</i>	27
1.1.1.3. <i>Px - Sp - Ol</i> термометрия шпинелевых перидотитов	32
1.1.2. Шпинелевая геобарометрия.	42
1.1.2.1. <i>OPx-Chr-Qtz</i> геобарометр	42
1.1.2.2. Геобарометры перехода шпинелевых лерцолитов в гранатовые	43
1.1.3. Шпинелевая оксибарометрия	48
1.1.3.1. <i>Ol-OPx-Sp</i> оксибарометры	48
1.1.3.2. <i>Ol-CPx-Sp</i> оксибарометры	58
1.1.3.3. Оксибарометры <i>Sp-Liq</i>	58
1.2. Многокомпонентные термохимические модели твердых растворов шпинелида	61
1.3. ЭВМ-модели для расчета равновесия шпинелид-расплав	81
ГЛАВА 2. ТЕСТИРОВАНИЕ ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ ЭВМ-МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШПИНЕЛИДОВ	85
2.1. Тестирование программ семейства MELTS	85
2.2. Тестирование программы SPINMELT (ver 1.0)	90
2.3. Тестирование Шпинелевого калькулятора MELT-CHROMITE	90
ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ВЫСОКОБАРНЫХ ОПЫТОВ	94
3.1. Тестирование оксибарометра Балльхауса-Берри-Грина	94
3.1.1. Тестирование на высокобарных экспериментах в графитовых капсулах	94
3.1.2. Тестирование на высокобарных экспериментах в железных ампулах	96
3.1.3. Тестирование на экспериментальных данных при 1 атм., выполненных в условиях контролируемой фугитивности кислорода	96
3.2. Калибровка нового оксибарометра	98
3.2.1. Формулировка новой модели <i>Ol-Sp</i> оксибарометра	98
3.2.2. Массив данных для калибровки	99
3.2.3. Форма нового оксибарометра	100
3.3. Тестирование нового оксибарометра	103
3.4. Анализ влияния ошибок определения T , P , $X_{Fe^{3+}}^{Sp}$ на погрешность расчетов	105
3.5. Оценка окислительно-восстановительных условий экспериментов в графитовых капсулах	107
ГЛАВА 4. ФОРМУЛИРОВКА, КАЛИБРОВКА МОДЕЛИ SPINMELT-2.0 И ЕЁ АЛГОРИТМИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ	109
4.1. Массив экспериментальных данных	109
4.2. Характеристика калибровочной выборки	111
4.3. Форма эмпирических уравнений	113
4.4. Алгоритм расчета равновесия шпинелид-расплав	115
4.5. Опции программы SPINMELT-2.0	117

ГЛАВА 5. ТЕСТИРОВАНИЕ МОДЕЛИ ЕЁ СВОЙСТВА И ВЕРИФИКАЦИЯ	119
5.1. Тестирование новой модели	119
5.1.1. Тестирование на всем массиве в целом	119
5.1.2. Тестирование на подвыборках для 0.001, 2-9, 10, 12 и 15 кбар	119
5.1.3. Тестирование модели на разных по составу экспериментальных подвыборках	123
5.1.4. Тестирование программы SPINMELT-2.0 в режиме оксигарометра	123
5.2. Топология модельной системы шпинелид – расплав	124
5.2.1. Влияние f_{O_2} , давления, хрома и воды на ликвидусные температуру и состав хромшпинелида	124
5.2.2. Влияние петрогенных компонентов расплава на ликвидус хромшпинелида	126
5.2.3. О влиянии различных факторов на ликвидусную поверхность шпинелида	128
5.3. Верификация модели	129
5.3.1. Принцип кислотно-основного взаимодействия Коржинского	129
5.3.2. Оценка компонентов по параметру кислотность-основность	130
5.3.3. Кислотно-основное взаимодействие при кристаллизации шпинелида	133
ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ПРИЁМОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДЕЛИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ	135
6.1. Реконструкция условий кристаллизации хромшпинелида в лавах вулкана Горелый	135
6.2. Реконструкция состава родоначального расплава вулкана Плоский Толбачик	136
6.3. Тестирование применимости $Al-in-Ol-Sp$ геотермометра к низко- и высокobarным магматическим системам	140
6.4. Оценка влияния сульфидной серы на кристаллизацию хромшпинелида в базальтах нормальной щелочности	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	147
Список использованной литературы	149

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 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 на качественном уровне информацию о составах природных шпинелидов (Barnes, Roeder, 2001) [48], выделить тренды эволюции состава шпинелида (Kamenetsky et al., 2001) [110], найти способы дискриминировать шпинелиды различных геологических формаций и геодинамических обстановок (Pearce et al., 2000; Arai et al., 2006) [169,38], выработать критерии степени плавления и степени деплетированности источника (Dick, Bullen, 1984; Arai, 1994) [65,37]. Его последователи убеждены, что, исследовав разнообразие составов шпинелида, можно подойти к оценке петрологических параметров.

Второе направление развивается теми, кто пытается на количественном уровне 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 каждому 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; Maurel, Maurel, 1984; Murck, Campbell, 1986) [139,140,149] 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) [184,189,40,175].

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) [40], и распространения 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 высокobarных 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 приложения 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 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* оксидометр 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 оксидометр является OI-Sr 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 $16^\circ C$ для 1 атм до $50^\circ C$ 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 $1250^\circ C$. 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 ($QFM-3 \div QFM+2$). 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 особенно 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) [3].

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, принадлежащим 58 исследованиям. Калибровочная база модели SPINMELT-2.0 составляют данные 498 опытов 43 экспериментальных исследований земных природных составов, база *Ol-Sp* оксибарометра (Николаев и др., 2016) [21] составлена из данных 163 опытов 21 экспериментального исследования на земных, лунных, метеоритных и гаплогбазальтовых системах.

Данные по природным объектам, используемых для петрологических приложений модели основаны 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.

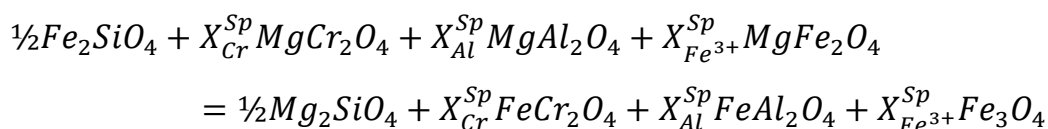
Библиографический список к работе включает 224 наименования.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю проф. А.А. Арискину за создание условий для ее проведения и стойческое 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 неизменную поддержку. Обязательно хочу поблагодарить проф. Э.М. Спиридонова, дар убеждения которого, сподвигнул меня завершить эту квалификационную 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.

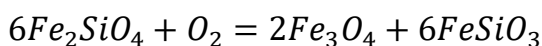
ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ОКСИ-ТЕРМО-БАРОМЕТРИИ ХРОМШПИНЕЛИДА В ПЕТРОЛОГИИ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД.

Один из крупнейших петрологов второй половины XX века Томас Нил Ирвайн (1933-2020) в своей основополагающей работе «Хромистая шпинель как петрогенетический индикатор» (Irvine, 1965, 1967) [103,104], провел теоретический анализ термодинамики ряда обменных реакций хромшпинелида со своим окружением (оливин, ортопироксен, расплав). Он обосновал перспективность этих реакций для получения на их основе зависимостей по расчету факторов равновесия (состояния) пород, содержащих эти минералы. Тем самым Ирвайн заложил большинство современных направлений в разработке петрологического инструментария, использующего хромшпинелид.

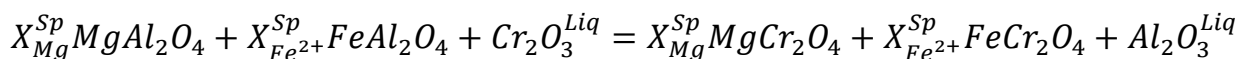
Рассмотренная Ирвайном реакция обмена Fe^{2+} и Mg между оливином и шпинелидом



лежит в основе большинства *Ol-Sp* геотермометров. Реакция окисления оливина (реакция ферритизации)



с тех пор является основой для *Ol-OPx-Sp* оксидометров. Следующая и ей подобные обменные реакции между шпинелидом и расплавом



составляют основу описания равновесий шпинелид-расплав.

Характерно, что большинство термодинамических величин, используемых Ирвайном для своего анализа, имели отрывочные и приближенно-оценочные значения. Его работа явственно показала, что для успешного решения проблемы использования шпинелида в качестве петрологического индикатора, необходимо большое количество экспериментальных данных для калибровки соответствующих уравнений. Она явилась мощным толчком экспериментального исследования как термодинамических констант шпинелида, так и условий его стабильности и химических вариаций в силикатных расплавах.

Постепенное накопление новых экспериментальных данных позволило не только совершенствовать калибровки петрологических зависимостей, но и, там, где это было

необходимо, отказаться от идеальных моделей твердого раствора шпинелида. За без малого 60 лет, прошедшие с выхода статьи Ирвайна, окси-термо-барометрия, основанная на реакциях с участием шпинелида, 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.

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 термодинамических моделей многокомпонентных твердых растворов шпинелида. А в третьем разделе представлены существующие ЭВМ-модели для расчета равновесия шпинелид-расплав.

1.1. Простые петрологические модели

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. Если известно изменение свободной энергии Гиббса этой реакции, то, используя равновесные ассоциации реагентов, можно оценить значение константы её равновесия, что в свою очередь позволяет рассчитать температуру. Получаемая таким образом, термодинамически строгая температурная зависимость называется геотермометром:

$$T = -\frac{\Delta G_T^0 + \Delta G_P^0}{R \ln K_a}.$$

Учитывая, что логарифм константы равновесия реакции, в самом простом случае, линейно зависит от обратной температуры, можно поступить по-другому. Оценив значения константы равновесия реакции при разных температурах, что чаще всего делается на экспериментальных данных, можно определить (откалибровать) значения коэффициентов A , α и B в выражении

$$\ln K_a = \frac{A + \alpha P}{T} + B,$$

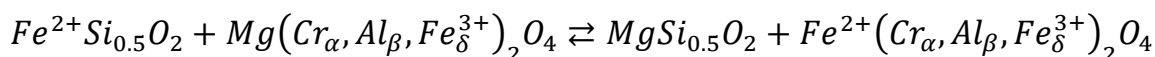
который будет представлять собой т.н. эмпирический геотермобарометр. Причем, параметр A будет иметь смысл энтальпийного эффекта реакции, α и B – её объёмного и энтропийного эффектов, соответственно. Силикатный расплав и большинство минералов представляют растворы, часто далекие от идеальности. Это привело к появлению т.н. полуэмпирических зависимостей, в которых строго термодинамический подход комбинируется с эмпирической поправкой на неидеальность. На начальных этапах развития термодинамического моделирования в петрологии, из-за скудости экспериментальной информации, преобладал первый подход. С накоплением экспериментальных данных в петрологии получили развитие эмпирический и полуэмпирический подходы. В зависимости от выбора зависимого параметра при формулировке подобного уравнения оно будет относиться к геотермометрам, геобарометрам или оксибарометрам.

1.1.1. Шпинелевая геотермометрия.

Существующие шпинелевые геотермометры основаны на фазовых соответствиях шпинелид-оливин, шпинелид-ортопироксен и высокобарного равновесия шпинелид-оливин-ортопироксен. Наиболее распространенными являются геотермометры основанные на обменной реакции между оливином и шпинелидом.

1.1.1.1. Геотермометры Ol-Sp

Первый Ol-Sp геотермометр был предложен Э.Д. Джексон (Jackson, 1969) [106] в полном соответствии с методикой Ирвайна (1965), для реализации которой последнему не хватало термодинамических данных. Опираясь на обменную реакцию вида



и исходя из соотношения $\ln K_D = -\Delta G^{\circ}/RT$, которое может быть решено относительно температуры: $T = -\Delta G^{\circ}/R \ln K_D$, Джексон использовал новейшие на тот момент термодинамические оценки свободной энергии образования минералов, участвующих в реакции. На их основе им было получено уравнение:

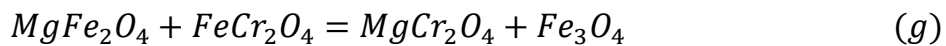
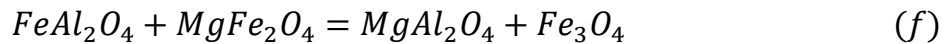
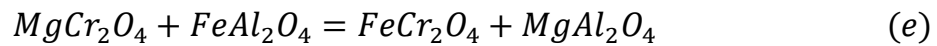
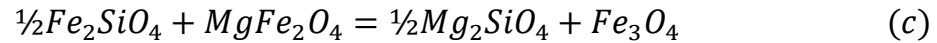
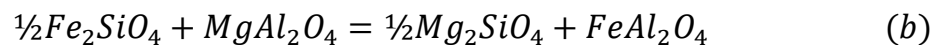
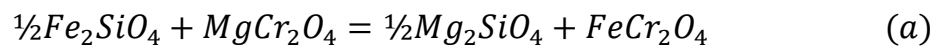
$$T^{\circ}K = \frac{5580\alpha + 1018\beta - 1720\delta + 2400}{0.90\alpha + 2.56\beta - 3.08\delta - 1.47 + 1.987 \ln K_D^{Mg-Fe^{2+}}},$$

где $\alpha = \frac{Cr}{Cr+Al+Fe^{3+}}$, $\beta = \frac{Al}{Cr+Al+Fe^{3+}}$, $\delta = \frac{Fe^{3+}}{Cr+Al+Fe^{3+}}$.

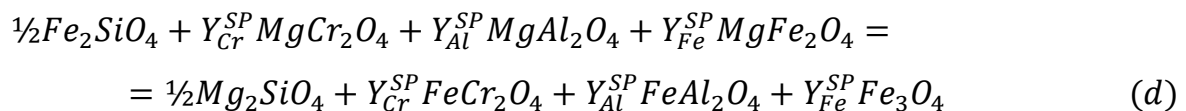
Принимая идеальную модель смешения миналов как для оливина, так и для шпинелида, т.е. $K_D^{Mg-Fe^{2+}} = \frac{X_{Mg}^{Ol} X_{Fe^{2+}}^{Chr}}{X_{Fe^{2+}}^{Ol} X_{Mg}^{Chr}}$ и пренебрегая эффектом давления он применил его к серии образцов из хромититовых зон Н и G комплекса Стиллуотер. По его оценке, погрешность расчета температуры только за счет аналитических ошибок определения состава сосуществующих Ol и Chr колебалась от $\pm 46^\circ$ до $\pm 160^\circ$, а погрешность за счет неопределённости оценки свободной энергии реакции превосходила $\pm 300^\circ$. Этот подход положил начало т.н. «термодинамическим» Ol-Sp геотермометрам.

Б. Эванс и Р. Фрост (Evans, Frost, 1975) [72], также опираясь на теоретические разработки Ирвайна (1965), реализовали другой «эмпирический» подход к оценке равновесной температуры.

Между оливином и хромшпинелидом могут быть записаны три ионообменных равновесия Fe-Mg, а между компонентами шпинели могут быть записаны три дополнительные реакции:



Только три из этих шести реакций являются независимыми. Обменное равновесие Fe-Mg между оливином и сложным твердым раствором шпинели выражается уравнением:



где Y_{Cr}^{SP} , Y_{Al}^{SP} и Y_{Fe}^{SP} эквивалентны α , β и δ в выражениях, использованных Джексоном.

Как было показано Ирвайном (1965) для константы равновесия (d) выполняются следующие соотношения:

$$\ln K_d = \ln K_b + Y_{Cr}^{SP} \ln K_e + Y_{Fe}^{SP} \ln K_f$$

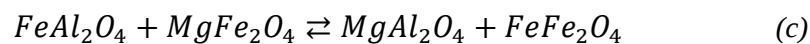
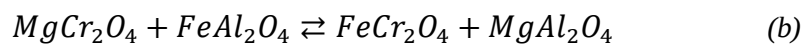
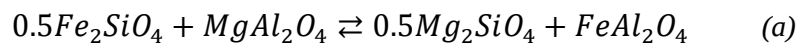
$$\ln K_d = \ln K_c - Y_{Cr}^{SP} \ln K_g - Y_{Al}^{SP} \ln K_f$$

$$\ln K_d = \ln K_a - Y_{Al}^{SP} \ln K_e + Y_{Fe}^{SP} \ln K_g$$

Эти уравнения при постоянных T и P , будут линейными, если Y_{Fe}^{SP} , Y_{Al}^{SP} и Y_{Fe}^{SP} поддерживаются постоянными соответственно. Логарифм константы распределения уравнения (d) $\ln K_{D(d)}$ также будет линейным относительно Y_{Cr}^{SP} , если T , P , Y_{Fe}^{SP} будут постоянны, а оливин и шпинель близки к идеальным. На основании этого Эванс и Фрост представили предварительную качественную графическую калибровку в виде диаграммы $Y_{Cr} - \ln K_D$ на основе микрозондовых анализов сосуществующих пар оливина и шпинели из метаморфических ($700^\circ C$) и вулканитов ($1200^\circ C$). Ими было показано, что изменение $K_{D(d)}$ с температурой значительно больше, чем предполагалось при калибровке Джексона.

Позже Т. Фудзи реализовал подход Эванса-Фроста аналитическими методами с помощью аппарата линейной регрессии (Fujii, 1977) [84], основываясь на собственных экспериментальных данных по распределению Fe и Mg между оливином и шпинелидом. Им была проведена ограниченная серия из 15 опытов на синтетических системах, часть из которых была составлена из чистых оксидов $MgO-FeO-SiO_2-Al_2O_3$ и $MgO-FeO-SiO_2-Cr_2O_3$, а часть из природных шпинелидов разного состава, оливина ($Fe_{0.1}$), орто- и клинопироксена. Эксперименты проводились в температурном диапазоне $1200-1350^\circ C$, при давлении 1 атм в условиях контролируемой фугитивности кислорода и 15 кбар, с добавлением в реактор воды.

Для описания обменных процессов были выбраны следующие базовые реакции:



В рамках идеальной модели логарифм константы равновесия суммарной реакции выражается соотношением:

$$\ln K_D = \ln \left(\frac{X_{Mg}^{Ol}}{X_{Fe}^{Ol}} \cdot \frac{X_{Fe^{2+}}^{Sp}}{X_{Mg}^{Sp}} \right) = \ln K_a + Y_{Cr}^{Sp} \cdot \ln K_b + Y_{Fe^{3+}}^{Sp} \cdot \ln K_c$$

где Y - мольные доли трёхвалентных катионов в шпинели, а K – константы равновесия базовых реакций. Коэффициенты распределения были нормализованы на безжелезистый базис, т.е. полагалось, что $\ln K_{(c)}$ равен 4.0 (Ирвайн, 1965) [103] и было применено следующее уравнение: $\ln K_D^* = \ln K_D - 4.0 \cdot Y_{Fe^{3+}}^{Sp}$. Для калибровки были выбраны только четыре пары оливин-шпинель, которые сосуществуют с клинопироксеном. С

целью увеличения температурного диапазона в область низких температур экспериментальная выборка была дополнена природными данными двух метаморфизованных ультрамафических комплексов Сейад (сев. Калифорния) и Финеро (сев. Италия) (Medaris, 1975) [142] с номинальными температурами равновесия в 550 и 700°C. Линейная регрессия для этих данных дает следующие температурные зависимости:

$$\ln K_a = \frac{0.775}{T(^{\circ}K)} \cdot 10^3 + 0.006 \quad \text{и} \quad \ln K_b = \frac{2.01}{T(^{\circ}K)} \cdot 10^3 + 0.003 .$$

Подстановка этих температурных уравнений в выражение константы суммарной реакции позволяет получить геотермометр *Ol-Sp*:

$$\ln K_D = 0.775 \cdot \frac{10^3}{T(^{\circ}K)} + 0.006 + Y_{Cr}^{Sp} \cdot (2.01 \cdot \frac{10^3}{T(^{\circ}K)} + 0.003) + 4.0 \cdot Y_{Fe^{3+}}^{Sp} ,$$

который представляет собой первую численную эмпирическую калибровку геотермометра *Ol-Sp*.

П.Л. Рёдер, Я.Х. Кэмпбелл и Х.Э. Джеймисон (Roeder et al., 1979) [181] обобщили опыт применения двух предшествующих геотермометров и провели их тестирование на выборке составов 42 сосуществующих пар *Ol* и *Sp*, принадлежащих разнообразным природным комплексам. Возможным на тот момент критерием правильности были соображения о реалистичности полученных результатов. Было показано, что геотермометр Джексона часто завышает температуры равновесия, входя в противоречия с геологическими представлениями.

Одновременно было указано, что геотермометр Фудзи, работая достаточно хорошо, когда доля Fe^{3+} в шпинели мала (меньше 0,05), в других случаях показывает завышенные результаты. Причину эти исследователи видели в завышенной оценке значения константы обменной реакции $Mg-Fe^{2+}$ между ферритами и алюминатами, которую Фудзи вслед за Ирвайном принял равной 4.0. По данным Рёдера с соавторами она близка к 2.0 при 1200°C и уменьшается с понижением температуры.

Эти авторы провели ревизию и попытку согласования имеющихся на тот момент термодинамических констант по миналам шпинели и пересмотрели геотермометр Джексона. В результате были изменен коэффициент при α и зависимость приобрела вид:

$$T^{\circ}K = \frac{3480\alpha + 1018\beta - 1720\delta + 2400}{2.23\alpha + 2.56\beta - 3.08\delta - 1.47 + 1.987 \ln K_D^{Mg-Fe^{2+}}} .$$

Несмотря на то, что в следующем году эта калибровка подверглась критике (Engi, Evans, 1980) [71] за произвольность выбора термодинамических данных, она на

долгие годы стала одним из популярных геотермометров шпинелид – оливин. Кроме того, Рёдер с коллегами еще раз привлекли внимание к проблеме субсолидусного переуравновешивания оливина и шпинели по Mg и Fe²⁺ в большинстве плутонических пород и прекращения обменных процессов при температурах значительно ниже 1000°C. Другими словами, была поднята проблема петрологического смысла температуры, фиксируемой *Ol-Sp* равновесием.

Ж. Фабри (Fabriès, 1979) [73] следуя путем Эванса-Фроста и Фудзи, провел новую калибровку на расширенной выборке природных данных для 700 и 1200°C. В качестве данных для изотермы 700° им были привлечены ставшие классическими данные (Medaris, 1975) [142] и получил следующие температурные зависимости:

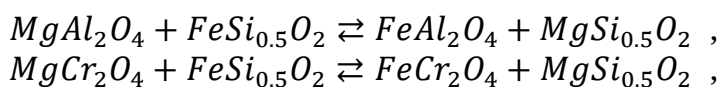
$$\ln K_a = \frac{1.343}{T(^{\circ}K)} \cdot 10^3 - 0.571 \quad \text{и} \quad \ln K_b = \frac{4.250}{T(^{\circ}K)} \cdot 10^3 - 1.825 .$$

Их подстановка в выражение константы суммарной реакции позволяет получить:

$$T^{\circ}K = \frac{4250Y_{Cr}^{SP} + 1343}{\ln K_D^* + 1.825Y_{Cr}^{SP} + 0.571} .$$

Впоследствии к калибровке геотермометров *Ol-Sp*, основанным на идеальных моделях твердых растворов, прибегали А. Оно и Ли Цзяньпин, но их разработки уже лежали в стороне от «мейн стрима» петрологии.

А. Оно (Оно, 1983) [167], основываясь на серии собственных экспериментов (около 20 опытов), проведенных на простых системах FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ и FeO-MgO-Cr₂O₃-SiO₂ в условиях неконтролируемой фугитивности кислорода графитовых контейнеров, в температурном интервале 1200-1530°C и давлении 10.5 кбар, предложил высокобарный геотермометр, который применим для шпинели с содержанием 0-6 мас.% Fe₂O₃ и оливина состава Fa₁₀₋₂₀. Fe-Mg обмен между оливином и шпинелидами он описал следующими реакциями:



которые в рамках идеальной модели будут иметь следующие константы:

$$K'_1 = \left(\frac{X_{Fe}}{X_{Mg}} \right)_{sp} \cdot \left(\frac{X_{Mg}}{X_{Fe}} \right)_{ol} \quad \text{и} \quad K'_2 = \left(\frac{X_{Fe}}{X_{Mg}} \right)_{chr} \cdot \left(\frac{X_{Mg}}{X_{Fe}} \right)_{ol} .$$

Линейная регрессия экспериментальных данных позволила получить следующие температурные зависимости:

$$\ln K'_1 = \frac{0.057}{T^{\circ}K} \cdot 10^4 + 0.102 \quad \text{и} \quad \ln K'_2 = \frac{0.397}{T^{\circ}K} \cdot 10^4 - 0.832 .$$

Исходя из простейшего предположения, что $\ln K'$ при данной температуре и давлении линейно изменяется как функция $Cr^{3+}/(Cr^{3+} + Al)$, было получено выражение для расчета температуры:

$$T^{\circ}K = \frac{(0.057 + 0.34 \cdot Cr^{3+}/(Al + Cr^{3+})) \cdot 10^4}{\ln K' + 0.934 - 0.102}$$

По оценкам разработчика неопределенности, вызванные погрешностью химического анализа, могут приводить к вариациям ± 0.1 в $\ln K_2'$, которая соответствует погрешности около $70^{\circ}C$ в оценке температуры.

Ли Цзяньпин с соавторами (Li et al., 1995) [124] провели перекалибровку геотермометра Фабри. Она проведена на основе 14 опытов из литературы и серии из 37 оригинальных экспериментов (Li, 1991) [123]. Эксперименты проводились над смесями разных пропорций монофракций оливина, орто-, клинопироксена и шпинели, выделенных из образца природного лерцолита. Опыты проводились в графитовых капсулах с Pt-футуровкой в номинально сухих условиях на аппаратах цилиндр-поршень при давлениях от 4 до 20 кбар и температурном диапазоне $880-1450^{\circ}C$. Принятая Фабри методика калибровки была сохранена, за исключением значения $\ln K_{(c)}$, используемой для нормирования на безжелезистый базис. Вслед за Рёдером с коллегами (Roeder et al., 1979) [181] она была принята равной 2.0. В результате было предложено следующее уравнение для оценки температуры:

$$T^{\circ}K = \frac{4299 \cdot Y_{Cr}^{Sp} + 1283}{\ln K_D^* + 1.469 \cdot Y_{Cr}^{Sp} + 0.363}$$

Разработчиками было отмечено, что диапазон составов шпинелидов, входящих в калибровочную выборку, ограничен интервалом $0.05 < Y_{Cr}^{Sp} < 0.4$. Однако, учитывая, что Y_{Cr}^{Sp} обычно находится в этом диапазоне в перидотитах, эта калибровка применима к большинству ультраосновных комплексов.

Приведенные в статье (Li et al., 1995) [124] данные позволяют оттестировать этот геотермометр на его калибровочной выборке, а также провести сравнение с геотермометром Фабри (Fabriès, 1979) [73]. Для этого были рассчитаны ΔT – среднее отклонение расчетной величины от экспериментальной ($T_i^{exp} - T_i^{calc}$), которое показывает систематическую ошибку геотермометра, и $|\Delta T|$ – среднее абсолютное отклонение $|T_i^{exp} - T_i^{calc}|$, которое дает представление о его точности. Для уравнения Ли эти величины равны 14.0

и 47.8°, соответственно. Результаты расчетов для геотермометра Фабри дают одинаковые величины в 229.4°.

То, что температура блокирования обмена Mg-Fe между оливином и шпинелью достаточно низка отмечали многие исследователи (Irvine, 1967; Smith, Levy, 1976; Fabriès, 1979; Roeder et al., 1979; Smith, Roden, 1981) [104,198,73,181,200], а это привело к пониманию важности учета неидеальности твердых растворов оливина и шпинелида. В начале 80-х появляются попытки при формулировке и последующей калибровке *Ol-Sp* геотермометров учесть неидеальность этих фаз.

Первая такая попытка принадлежит Т. Фудзи и К.М. Скарфе, которые в тезисной форме (Fujii, Scarfe, 1982) [85] сообщили о результатах перекалибровки оливин-шпинелевого геотермометра. Высокотемпературные данные, лежащие в её основе, принадлежат оригинальному экспериментальному исследованию составов оливина, ортопироксена, клинопироксена и шпинели, которые сосуществуют с базальтовыми жидкостями при 10 кбар вблизи температуры солидуса (1275-1310°C) природной многокомпонентной системы шпинелевого лерцолита. В качестве низкотемпературной основы традиционно были использованы пары оливин-шпинель из ультрамафитового массива Финеро в сев. Италии (Medaris, 1975) [142], предполагая равновесие при 700°C. Для оливина авторы приняли простую симметричную модель твердого раствора, а шпинель описана в рамках идеальной модели:

$$RT \ln K - 4.0X_{Fe^{3+}}^{SP} + (1 - 2X_{Mg}^{OL})W^{OL} = 2941 - 1.87T^{\circ}K + (3644 - 0.15T^{\circ}K)X_{Cr}^{SP}$$

где $K = (X_{Fe}^{SP}/X_{Mg}^{SP})(X_{Mg}^{OL}/X_{Fe}^{OL})$ и W^{OL} – параметр Fe-Mg взаимодействия в оливине, принятый вслед за (Wood, Kleppa, 1981) [220] равным 1000 кал/моль. Как сообщили разработчики, это уравнение было успешно протестировано на парах оливин-шпинель нескольких метаморфических комплексов и на экспериментальных результатах Рёдера с соавторами (Roeder et al., 1979) [181].

В начале 80-х годов в связи с разработкой неидеальных моделей твердых растворов шпинелидов появились соответствующие геотермометры. Модели, описывающие многокомпонентный твердый раствор шпинелида (обзор дан ниже в соответствующем разделе), характеризуются сложным термодинамическим описанием, учитывающим много параметров. Это связано с тем, что структура шпинели содержит две кристаллографически различных позиции, одна из которых тетраэдрически, а другая октаэдрически координированы кислородом. Причём большинство катионов (Mg, Fe²⁺,

Fe^{3+} , Al, Cr) способны замещать обе позиции. Фактически эти модели представляют собой громоздкие системы уравнений, не предназначенные для ручного счета. Соответственно, основанные на них геотермометры превратились в сложные алгоритмические процедуры, что предопределило трудность, а зачастую невозможность, представления геотермометра в виде единой аналитической зависимости.

Первый *Ol-Sp* геотермометр, учитывающий неидеальность твердых растворов как оливина, так и шпинелида был сформулирован Р.О. Сэком (Sack, 1982) [184]. Геотермометр был создан попутно, т.к. эта Fe-Mg обменная реакция участвовала в процессе калибровки разрабатываемой Сэком термодинамической модели твердого раствора шпинелида. Этот геотермометр основан на неидеальной модели твердого раствора оливина (Sack, 1980) [183] и модели шпинели в виде шестикомпонентного (Mg , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al, Cr, Ti) ионного асимметричного регулярного раствора (Sack, 1982) [184].

Исходя из соотношений, определяющих модели шпинелида и оливина Р. Сэк вывел условие равновесного обмена Fe – Mg между оливином и шпинелью:

$$\ln K_D^{OL-SP} = -\frac{\Delta G_{EX}^0}{RT} + \frac{\Delta \mu_{23}^0}{RT} (X_3) + \frac{\Delta \mu_{24}^0}{RT} (X_4) + \frac{\Delta W}{RT} (X_4)(1 - X_4) + \frac{\Delta^{UL} G_X^*}{4RT} + \frac{\Delta \mu_{25}^0}{RT} (X_5) + \ln(\gamma_{FeMg}^{OL}) ,$$

где $\ln K_D^{OL-SP} = [(n_{Mg}^{OL}/n_{Fe}^{OL})][(1 - X_2 + X_4)/X_2]$;

n_{Mg}^{OL} - количество молей химического компонента в оливине;

X_i - фиктивные компоненты шпинели, которые используются при формулировке модели. Их значения рассчитываются из реальных ионных концентраций по данным микрозондового анализа: $X_2 = X_{Mg^{2+}}^{TET} + 2X_{Mg^{2+}}^{OCT} = 3X_{MgO}^{SP}$, $X_3 = X_{Cr^{3+}}^{OCT} = 1.5X_{CrO_{1.5}}^{SP}$, $X_4 = 2X_{Ti^{4+}}^{OCT} = 1.5X_{TiO_2}^{SP}$, $X_5 = X_{Fe^{3+}}^{TET} = 1.5X_{FeO_{1.5}}^{SP}$;

ΔG_{EX}^0 - мольная стандартная свободная энергия Гиббса Fe-Mg обменной реакции между оливином и шпинелью определяется уравнением

$\Delta G_{EX}^0 = 1/2 (G_{Mg_2SiO_4}^{OL} - G_{Fe_2SiO_4}^{OL}) + (G_{FeAl_2O_4}^{SP} - G_{MgAl_2O_4}^{SP})$ и аппроксимируется выражением $\Delta G_{EX}^0 = 1.0966 - (5.16 \times 10^{-4})T$;

$\Delta \mu_{ij}^0$ - мольная стандартная свободная энергия Гиббса Fe-Mg обменной реакции между алюминатом - хроматом, титанатом и ферритовой шпинелью.

$$\Delta\mu_{23}^0 = (G_{Mg(Cr)_2O_4}^0 - G_{Fe(Cr)_2O_4}^0) - (G_{Mg(Al)_2O_4}^0 - G_{Fe(Al)_2O_4}^0) = 9.49 - 0.00392T \quad ,$$

$$\Delta\mu_{24}^0 = \frac{1}{2} (G_{Mg(Mg,Ti)_2O_4}^0 - G_{Fe(Fe,Ti)_2O_4}^0) - (G_{Mg(Al)_2O_4}^0 - G_{Fe(Al)_2O_4}^0) = 5.30 \quad ,$$

$$\Delta\mu_{25}^0 = (G_{Fe^{3+}(Mg,Fe^{3+})_2O_4}^0 - G_{Fe^{3+}(Fe^{2+},Fe^{3+})_2O_4}^0) - (G_{Mg(Al)_2O_4}^0 - G_{Fe(Al)_2O_4}^0) = 7.20 - 0.0013T \quad ;$$

ΔW - разница между параметрами Маргулеса W_{ij} и $W_{ij'}$ используемые для описания нарушения идеального смешения бинарных позиций между компоненты i и j : $\Delta W = (W_{14} - W_{41}) - (W_{24'} - W_{4'2}) = 1.8 \quad ;$

$\Delta^{UL}G_X^*$ - мольная стандартная свободная энергия Гиббса гомогенной Fe-Mg обменной реакции в титанатной шпинели, определяемая как:

$$\Delta^{UL}G_X^* = (G_{Mg(Fe,Ti)_2O_4}^* + G_{Fe(Mg,Ti)_2O_4}^*) - (G_{Mg(Mg,Ti)_2O_4}^* + G_{Fe(Fe,Ti)_2O_4}^*) = 0.0 \quad ;$$

$$\ln \gamma_{FeMg}^{OL} = \frac{(1-2X_{Fe}^{OL})(1+2X_{Fe}^{OL})+(X_{Fe}^{OL})^2}{RT} \quad .$$

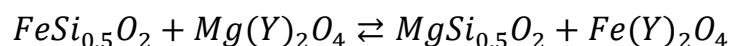
Калибровка модели раствора шпинелида и *Ol-Sp* геотермометра проводилась на основании предполагаемых и экспериментально определенных параметров смешения шпинели, данных по обмену Fe-Mg между оливином и шпинелью, представленных в литературе, и 40 собственных экспериментальных определений распределения Fe-Mg между оливинами и шпинелью в силикатных (от базанитовых до угандитовых) расплавах между 1092 и 1300°C ($f_{O_2} \sim QFM$). Шпинели, полученные в этих экспериментах, варьируются от 0,03 до 0,675 X_4^{Sp} . Рабочий температурный диапазон модели и геотермометра заявлен в пределах 900--1250°C.

М. Энги (Engi, 1983) [70] на основе собственных экспериментов и термодинамических моделей оливина и шпинелида предложил свой геотермометр *Ol-Sp*. Им была проведена большая серия из 55 «гидротермальных» экспериментов по уравниванию оливина и шпинелида в присутствии Fe-Mg хлоридного флюса, который обеспечивал подходящие обменные среды. Исходными материалами служили продукты раздельного синтеза: оливины 3-х составов, 8 составов шпинели и 2 состава флюса. Условия опытов ограничены интервалами температур в 650-900°C, давление опытов составляло 300 и 1000 бар, длительность экспериментов от 6 до 41 дня. Эксперименты проводились в сильно восстановительных условиях: фугитивность водорода буферировалась ассоциацией графита и CH_4 .

Этот экспериментальный массив данных служил основой для калибровки оригинальных моделей твердых растворов оливина и шпинели. Значения для требуемых

параметров были определены с помощью нелинейного регрессионного анализа. Свойства раствора оливина были описаны с помощью молекулярной асимметричной бинарной ($MgSi_{0.5}O_2 - FeSi_{0.5}O_2$) модели с параметрами Маргулеса (Engi, 1980) [69]. Активности компонентов шпинелида описаны в рамках четырех компонентного твердого асимметричного раствора, представленного следующими миналами: $MgAl_2O_4 - FeAl_2O_4 - FeCr_2O_4 - MgCr_2O_4$.

Базовой реакцией *Ol-Sp* геотермометра Энги служит следующая обменная реакция:



где Y обозначает Al и/или Cr. Константа этой реакции может быть записана:

$$K_D = (a_{Mg}^{OL} a_{Fe}^{SP}) / (a_{Mg}^{SP} a_{Fe}^{OL})$$

На основе полученных моделей и термохимических данных были рассчитаны изотермы в координатах $Y_{Cr} - \ln K_D$, т.е. на традиционных для *Ol - Sp* термометрии диаграммах Ирвайна. Было показано, что за счет неидеальности оливина и шпинелида эти изотермы являются нелинейными, что они по форме и положению зависят от валового состава системы, т.е. любая изотерма (серия изотерм) представляет конкретный набор параметров валового состава и наоборот.

Для облегчения «ручного» применения геотермометра, в условиях относительно слабой распространенности ЭВМ того времени, были разработаны приближенные геотермометрические уравнения. На основании обработки обширного массива данных по петрологии ультрамафитовых пород, природные ассоциации, пригодные для *Ol-Sp* термометрии, были разделены на три типичных класса горных пород (перидотиты альпийского типа «АТ», расслоенные интрузивы «ЛІ», хромит-оливиновые кумуляты «СО»), которые обладают своим характерным набором минералогических/геохимических переменных (прежде всего модальное отношение содержания r^{modal} оливина/шпинели и валовая мольная доля X_{Mg}^{bulk} совокупности оливин-шпинель). Для каждого из этих классов с помощью нелинейной регрессии методом наименьших квадратов массива вычисленных значений равновесия (охватывающих $600^\circ C \leq T \leq 1400^\circ C$, $0 \leq Y_{Cr} \leq 1$ и $0.3 \leq \ln K_D \leq 3.3$) были получены коэффициенты A_{ij} для полиномиального выражения вида: $T^\circ K = \sum_{j=0}^3 \sum_{i=0}^3 A_{ij} (\ln K_D^*)^i (Y_{Cr})^j$,

где Y_{Cr} - мольная доля $Cr/(Cr+Al)$; $\ln K_D^*$ равен $\ln K_D$ только при давлении 1 бар и отсутствии Fe^{3+} в шпинели. Остатки, вызванные регрессией для этих обобщенных уравнений, обычно составляют 1-3°C и никогда не превышают 6°C относительно результатов полноценных модельных расчетов для конкретных пар Ol и Sp , неопределенность которых оценивается примерно в 25°C между 600° и 950°C и более 50°C при температуре выше 1200°C.

Перед применением уравнения в полученное из природных данных значение $\ln K_D$ следует внести поправку на содержание в шпинели Fe^{3+} и поправку на давление: $\ln K_D^* = \ln K_D - \Delta_{Fe} K_D - \Delta_P \ln K_D$, где $\Delta_{Fe} K_D = 2.2 Y_{Fe}$, а

$$\Delta_P \ln K_D = P[\text{кбар}] \left((C_1(T^\circ K)^{C_2} + C_3 Y_{Cr} + C_4(1 - T^\circ K/1420)(Y_{Cr} - 0.35))^2 \right).$$

При сравнении геотермометров, полученных для разных классов, было установлено, что в отличие от ассоциаций характерных для «АТ» и «LI», парагенезисы с высоким содержанием хромита «СО» характеризуются значительными вариациями состава оливина в зависимости от температуры и $Cr/(Cr+Al)$.

Практически параллельно с Энги, Ж. Леманном был предложен еще один Ol - Sp геотермометр (Lehmann, 1983) [122], учитывающий неидеальность твердых растворов как оливина, так и шпинели. Для описания твердого раствора оливина им была использована модель (Nafziger, Muan, 1967) [152]:

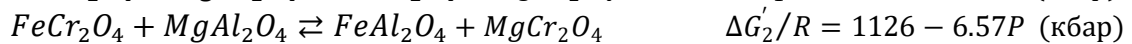
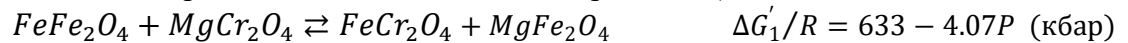
$$\gamma_{Mg_2SiO_4}^{OL} = (X_{Mg})^2 \exp \left\{ \frac{(914 + 3.16P) \cdot (1 - X_{Mg})^2}{T} \right\},$$

$$\gamma_{Fe_2SiO_4}^{OL} = (X_{Fe})^2 \exp \left\{ \frac{(914 + 3.16P) \cdot (1 - X_{Fe})^2}{T} \right\},$$

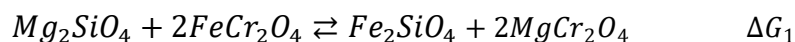
где P – давление в кбар, T – в кельвинах. Твердый раствор шпинелида представлен в рамках модели Ваннье (Vannier, 1977) [209], описание которой приведено в соответствующем разделе. Так в соответствии с данной моделью отношение активностей минералов $MgCr_2O_4$ и $FeCr_2O_4$ приобретает вид:

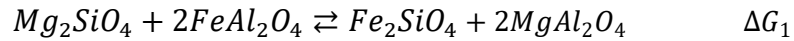
$$\frac{\gamma_{MgCr_2O_4}^{SP}}{\gamma_{FeCr_2O_4}^{SP}} = \frac{X_{Mg}}{X_{Fe^{2+}}} \exp \left\{ (\Delta G'_1 X_{Fe^{3+}} - \Delta G'_2 X_{Al}) \frac{(X_{Mg} + X_{Fe^{2+}})}{RT} + \frac{1636 \left((X_{Fe^{2+}})^2 - (X_{Mg})^2 \right)}{T} \right\}$$

где $\Delta G'_1$ и $\Delta G'_2$ - вариации свободной энтальпии реакций (отношение $\Delta G/R$ в Кельвинах):



Предлагаемый геотермометр основан на следующих реакциях:





Итоговый вид геотермометра состоит из двух уравнений, связывающих выражения активностей оливиновых и шпинелевых миналов:

$$T^{\circ}K = \left\{ 3621 + \left\{ (1 - X_{Fe}^{OL})^2 - (1 - X_{Mg}^{OL})^2 \right\} (457 + 1.83P) + [\Delta G'_1 X_{Fe^{3+}}^{SP} - \Delta G'_2 X_{Al}^{SP}] \cdot \right. \\ \left. [X_{Mg}^{SP} + X_{Fe^{2+}}^{SP}]/R + 1636 \cdot [(X_{Fe^{2+}}^{SP})^2 - (X_{Mg}^{SP})^2] \right\} \cdot \{ 0.685 + \ln\{[X_{Mg}^{OL}/X_{Fe}^{OL}]/[X_{Mg}^{SP}/X_{Fe^{2+}}^{SP}]\} \}^{-1},$$

$$T^{\circ}K = \left\{ 2585.5 + \left\{ (1 - X_{Fe}^{OL})^2 - (1 - X_{Mg}^{OL})^2 \right\} (457 + 1.83P) + [\Delta G'_2 X_{Cr}^{SP} - \Delta G'_3 X_{Fe^{3+}}^{SP}] \cdot \right. \\ \left. [X_{Mg}^{SP} + X_{Fe^{2+}}^{SP}]/R + 1636 \cdot [(X_{Fe^{2+}}^{SP})^2 - (X_{Mg}^{SP})^2] \right\} \cdot \{ 0.745 + \ln\{[X_{Mg}^{OL}/X_{Fe}^{OL}]/[X_{Mg}^{SP}/X_{Fe^{2+}}^{SP}]\} \}^{-1},$$

где $\Delta G'_1/R(K) = 7242 - 1.37T$, $\Delta G'_2/R(K) = 5171 - 1.49T$, а $\Delta G'_3 = -(\Delta G'_1 + \Delta G'_2)$ и соответствует реакции $FeAl_2O_4 + MgFe_2O_4 \rightleftharpoons FeFe_2O_4 + MgAl_2O_4$.

Эти уравнения дают независимые оценки. Разница между ними связана с неточностями в определении вариаций свободной энтальпии базовых реакций. Пользователь имеет возможность выбирать между этими уравнениями, например, если содержание Al_2O_3 в шпинели известно с большей точностью, чем содержание Cr_2O_3 .

Калибровка геотермометра была проведена на оригинальных экспериментах по переуравновешиванию оливиновых включений в кристаллах хромита из офиолитовых хромититов (массив Тибахи (Tiébaghi), Новая Каледония) при температурах 1200 и 1100°C в условиях контролируемой фугитивности кислорода на протяжении 20 дней. Результаты тестирования геотермометра разработчик не приводит, а его применение к некоторым образцам руды из того же офиолитового массива показало достаточно низкую температуру в 800°C, что хорошо согласуется с гипотезой субсолидусного переуравновешивания между оливином и шпинелью. Необходимо отметить, что разработчик не указывает граничных параметров применения, разработанного им геотермометра.

Ol-Sp геотермометр О'Нила-Уола (O'Neill, Wall, 1987) [165] был выведен попутно в процессе их работы над *Ol-Sp* оксидометром. Для описания равновесия была принята строго регулярная модель оливина (O'Neill & Wood, 1979) [166], с параметром W , являющимся постоянной, независимой от температуры:

$$RT \ln a_{Mg_2SiO_4}^{OL} = 2RT \ln X_{Mg}^{OL} + 2W_{Mg-Fe}^{OL} (1 - X_{Mg}^{OL})^2$$

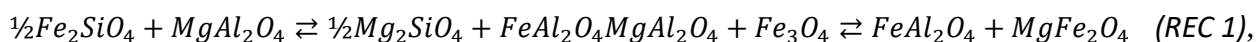
$$RT \ln a_{Fe_2SiO_4}^{OL} = 2RT \ln X_{Fe}^{OL} + 2W_{Mg-Fe}^{OL} (X_{Mg}^{OL})^2.$$

Модель регулярного твердого раствора шпинелида была сформулирована на основе экстраполяции в многокомпонентную систему свойств моделей бинарных растворов шпинелевых миналов (O'Neill, Navrotsky, 1984) [163]. Кроме свободной энергии смешения учитывалась избыточная энергия, которая возникает в результате смешения катионов разных размеров, и эффект одновременного и потенциально независимого замещения Mg и Fe²⁺ (катионами М-типа), с одной стороны, и Al, Cr, Fe³⁺ и М + Ti (катионы Y-типа), с другой. Было сделано приближение, что энергии предпочтения позиций Fe²⁺ и Mg равны, а также предполагается, что Cr и Ti находятся только в октаэдрической позиции. Равновесное распределение катионов рассчитывалось по следующим уравнениям (где α и β - энергии разупорядочения):

$$RT \ln \left| \frac{x(N_{Ti} + x + y)}{(N_{Fe^{3+}} - x)(1 - x - y)} \right| + \alpha_{M-Fe^{3+}} + 2\beta(x + y) = 0$$

$$RT \ln \left| \frac{y(N_{Ti} + x + y)}{(N_{Al} - y)(1 - x - y)} \right| + \alpha_{M-Al} + 2\beta(x + y) = 0$$

В основу геотермометра положены независимые обменные реакции:



и, следовательно, суммарная константа равновесия:

$$RT \ln K_D = -\Delta G_{OL-SP}^0 + X_{Cr}(\Delta G_{(REC\ 2)}^0 - \Delta G_{(REC\ 1)}^0) + X_{Fe^{3+}}\Delta G_{(REC\ 1)}^0$$

$$+ X_{Ti}(\Delta G_{(REC\ 3)}^0 - \Delta G_{(REC\ 1)}^0) + W_{Mg-Fe}^{OL}(1 - 2X_{Mg}^{OL})$$

$$- W_{Mg-Fe^{2+}}^{SP}(1 + N_{Ti})(1 - 2X_{Mg}^{SP})$$

Параметры этого уравнения были оценены в результате согласования и обобщения различных экспериментальных термодимических данных. Последующая калибровка с использованием аппарата нелинейной регрессии на экспериментальных данных (Engi, 1983) [70] привела к следующему геотермометрическому уравнению:

$$T(^{\circ}K) = \frac{6530 + 28P + (5000 + 10.8P)(X_{Mg}^{OL} - X_{Fe}^{OL}) - 1960(1 + X_{Ti}^{SP})(X_{Mg}^{SP} - X_{Fe^{2+}}^{SP}) + 18620X_{Cr}^{SP} + 25150(X_{Fe^{3+}}^{SP} + X_{Ti}^{SP})}{R \ln K_D + 4.705}, \text{ где } R - \text{газовая постоянная}$$

равная 8.31441 (J·K⁻¹·моль⁻¹) и P - давление в килобарах, величина поправки на давление принята по O'Neill (1981) [161].

К. Балльхаус, Р.Ф. Берри и Д. Х. Грин, проведя тестирование геотермометра О'Нила-Уолла на серии своих экспериментов при 1040-1300°C и 3-27 кбар, пришли к выводу о том, что он имеет тенденцию недооценивать температуры опытов с уменьшением X_{Cr}^{SP} (Ballhaus et al., 1991) [45]. По их мнению, согласие с экспериментальными температурами может быть значительно улучшено путем внесения поправок в некоторые коэффициенты. Ими была предложена исправленная и упрощенная версия оливин-шпинельного обменного термометра:

$$T(^{\circ}K) = \frac{(6530+280P+7000+108P)(1-2X_{Fe}^{OL})-1960(X_{Mg}^{SP}-X_{Fe^{2+}}^{SP}) + 16150X_{Cr}^{SP} + 25150(X_{Fe^{3+}}^{SP} + X_{Ti}^{SP})}{R \ln K_D^{OL-SP} + 4.705},$$

где P - давление в GPa, X_{Ti}^{SP} - количество катионов Ti в шпинели к 4 атомам кислорода, K_D^{OL-SP} - отношение $(X_{Mg}^{OL} X_{Fe^{2+}}^{SP}) / (X_{Fe}^{OL} X_{Mg}^{SP})$.

Характерно, что эксперименты, положенные в основу калибровки О'Нилла-Уолла лежали в диапазоне 650-900°C, а тестовый и затем калибровочный массив Балльхауса с соавт. имел значительно более высокие температуры. Это наглядно демонстрирует, что несмотря на сложные термодинамические модели, во многом определяющим остается набор экспериментов калибровочной выборки.

В 1991 году Р.О. Сэк и М.С. Гиорсо в процессе работы над новой уже 7 компонентной ионной моделью шпинелида сформулировали условие обменного Fe-Mg равновесия между оливином и $(Fe,Mg)(Al,Cr,Fe^{3+})_2O_4$ - $(Fe,Mg)_2TiO_4$ шпинелидом, т.е. вывели новый геотермометр *Ol-Sp*, который был необходим для калибровки основной модели. Условие равновесия было сформулировано как: $\mu_{Mg(Fe)}^{OL-1} = \mu_{Mg(Fe)}^{SP-1}$.

Для описания твердого раствора оливина была использована модель (Sack, Ghiorso, 1989) [187] и левая часть уравнения была записана:

$$\mu_{Mg(Fe)}^{OL-1} = \frac{1}{2}(\bar{G}_{Mg_2SiO_4}^0 - \bar{G}_{Fe_2SiO_4}^0) + RT \ln(X_{Mg_2SiO_4}^{OL} / X_{Fe_2SiO_4}^{OL}) + (\Delta H_X^{OL} + 2W_M^{OL})(1 - 2X_{Mg_2SiO_4}^{OL}).$$

Соответственно правая часть была сформулирована в соответствии с моделью шпинели: $\mu_{Mg(Fe)}^{SP-1} = \mu_{Mg(Al)_2O_4}^{SP} - \mu_{Fe(Al)_2O_4}^{SP} = (\partial \bar{G} / \partial X_2) + (\partial \bar{G} / \partial s_1)$

Раскрытие уравнения позволило определить общий термодинамический эквивалент традиционного $\ln K_D$ для равновесного обмена Mg и Fe между оливином и шпинелью:

$$\begin{aligned}
Q_{Al-Cr}^* = & \mu_{Mg(Fe)}^{OL} - \Delta \bar{H}_{21}^0 + T \bar{S}_{21}^0 + RT \ln \left(\frac{[4]X_{Fe^{2+}}}{[4]X_{Mg^{2+}}} \right) + (W_{14} - \Delta \bar{H}_{24}^0 - W_{2-4} - \\
& \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_X^0 - \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_{EX}^0) + ([4]W_{FeMg} - \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_X^0) s_1 - ([4]W_{FeMg} - W_{2'2} + W_{1'1} + W_{2'-4} - \\
& W_{1'4} - \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_X^0 - \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_{EX}^0 + \Delta \bar{H}_{24}^0) s_2 - ([4]W_{FeMg} - W_{2'-5} - W_{2-5'} + W_{2'2} + W_{1'5} + \\
& W_{15'} + W_{-4-5'} - W_{45'} - W_{1'1} - \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_X^0 - \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_{EX}^0 + \Delta \bar{H}_{24}^0 - \Delta \bar{H}_{25}^0) s_4 + ([4]W_{FeMg} + \\
& \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_X^0) X_2 - ([4]W_{FeMg} - \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_{EX}^0 - \frac{1}{2} \Delta \bar{H}_X^0 + \Delta \bar{H}_{24}^0) X_3 - ([4]W_{FeMg} + W_{14} - W_{2-4}) X_4 - \\
& (\Delta \bar{H}_{25}^0 + W_{2'-5} - W_{1'5} - W_{1'1} - W_{2'2}) X_5 .
\end{aligned}$$

Относительно геотермометра, основанного на модели (Sack, 1982) [184] в этом уравнении появился новый тип параметров (s_1, s_2, s_4) – описывающих распределение соответствующих катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям. После калибровки это уравнение обеспечивает основу для шпинель-оливинового геотермометра, который предложено использовать для оценки температур уравнивания для всех пар шпинель-оливин, представляющих интерес с точки зрения петрологии. Геотермометр был откалиброван в диапазоне температур 650-1400°C.

В качестве петрологического приложения программного комплекса MELTS (Ghiorso et al., 2002) [93] был представлен on-line калькулятор температуры *Ol-Sp* равновесия (http://melts.ofm-research.org/CORBA_CTserver/Olv_Spn_Opx/index.php). Равновесие описано с помощью симметричного регулярного раствора Fe и Mg в оливине (Fe,Mg)₂SiO₄ (Sack, Ghiorso, 1989) [187] и семикомпонентной модели шпинелида (Sack, Ghiorso, 1991) [189], описание которой приведено ниже. Модели калибровались с использованием данных экспериментов как на природных составах, так и краевых синтетических систем. Если опираться на заявленные разработчиками диапазоны калибровки моделей (800-1700°C и 0-50 кбар для пироксена и 600-1400°C и 0-25 кбар для шпинелида) область применения геотермометра предельно широкая.

Несколько особняком находится другой тип геотермометров, так называемые ^{Al}_{in}-OL – SP геотермометры, которые приобрели большую популярность в последние годы. Начало им положила термометрическая зависимость, предложенная Ч. Ваном, Л.А. Куганом и Д. Канилом (Wan et al., 2008) [215]. Он основан на температурной зависимости распределения алюминия между оливином и шпинелью. В основе модели лежит серия из 30 экспериментов по плавлению смесей природного базальта и различных пропорций синтетической шпинели, хромита, Fo₉₀ и MgO. Эксперименты протя-

женностью 24-121 час проводились методом платиновой петли в температурном интервале 1250-1400°C, в окислительных условиях 1.5 -1.8 лог.ед. ниже буфера QFM. Разработчиками была предложена следующая температурная зависимость:

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

где $Y_{Cr} = Cr/(Cr+Al)$ в шпинели в атомных пропорциях и $K_D = Al_2O_{3ol}/Al_2O_{3sp}$ в мас.%. По их данным тестирование этого уравнения на калибровочной выборке и независимых экспериментах установило воспроизводимость температуры эксперимента в пределах $\pm 22^{\circ}C$. Кроме того, это уравнение рекомендовано использовать для шпинелей с низкими содержаниями Fe^{3+} ($Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Cr+Al) < 0.15$).

В дальнейшем эти исследования были продолжены Л.А. Куганом, А.Д. Сондерсом, Р.Н. Вильсоном (Coogan et al., 2014) [60]. Калибровочная экспериментальная выборка (Wan et al., 2008) [215] была дополнена результатами 9 собственных оригинальных экспериментов на том же оборудовании и данными о 6 опытах из литературы, что позволило расширить диапазоны активности кремнезема в расплаве, хромистости шпинелида и содержания в нем Fe^{3+} . На основе расширенного массива данных была проведена перекалибровка зависимости:

$$T(^{\circ}K) = 10^4 / (0.575 + 0.884Y_{Cr} - 0.897 \ln K_D)$$

Все вновь полученные коэффициенты находятся в пределах неопределенности соответствующих коэффициентов (Wan et al., 2008) [215]. Тестирование геотермометра на калибровочной выборке показало воспроизводимость в пределах $\pm 20^{\circ}C$.

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, на наш взгляд, требует проверки 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) [174], которые были направлены на решение другой петрологической задачи и для этого явно недостаточны. Тем более, как было установлено в настоящей работе (см. Гл. 3), давление – это главный фактор, влияющий на вариаций Cr/Al в шпинелидах. Примечательно, что низкая скорость диффузии Al в оливине способствует сохранению первичных параметров равновесия в природных образцах, но представляет дополнительную

сложность для достижения равновесия в относительно кратковременных высокотемпературных экспериментах.

Для полноты картины следует упомянуть еще об одной экзотической попытке оценить температуру *Ol-Sp* парагенезиса. Э. Берже, Ж. Фрот, Ж. Леманн, К. Марион и М. Ванье (Berger et al., 1982) [51] опубликовали краткое сообщение об установленной ими температурной зависимости содержания SiO_2 в шпинелях мантийных нодулей. Равновесные температуры определяли по парам ортопироксен-клинопироксен и ортопироксен-оливин. Вслед за (Schlaudt, Roy, 1965) [194] Берже с соавторами предположили растворимость оливина в шпинели. Температура представлена как функция мольного содержания оливина в шпинели и с помощью линейной регрессии получено следующее уравнение:

$$T^{\circ}\text{K} = 15100/[4.53 - \log(\text{Si})] \quad ,$$

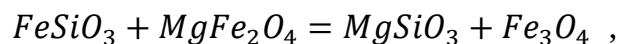
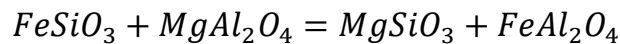
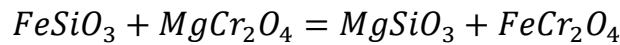
где (Si) рассчитывается по формуле: $(\text{Si}) = 3\text{Si} / \Sigma \text{ катионов}$. Экспериментальная точка, полученная по паре шпинель-форстерит (Schlaudt, Roy, 1965) [194], очень хорошо вписывается в полученную линию регрессии. Авторы отмечают систематическое увеличение содержания кремния к краю зерен шпинели в исследованных нодулях, интерпретируя этот факт, как свидетельство быстрого нагревания нодулей с последующей закалкой. Приведенные в работе результаты расчетов по 17 точкам позволяют оценить точность (средняя величина $|T^{\text{измер}} - T^{\text{расч}}|$) правильность (средний показатель $T^{\text{измер}} - T^{\text{расч}}$) предложенного геотермометра, которые составляют 21° и -19.5° , соответственно. В качестве комментария к этой разработке нужно указать на: (1) отсутствие в статье (Berger et al., 1982) [51] указаний на обменную реакцию, положенную авторами в основу предложенного геотермометра; (2) неясность кристаллохимического положения кремния в структуре шпинелида и связанную с ней проблему возможного распада такого раствора при понижении температуры; (3) возможное существование микровключений захваченного расплава, которые могут попадать в зону лазерного испарения.

1.1.1.2. Геотермометры *Px-Sp*

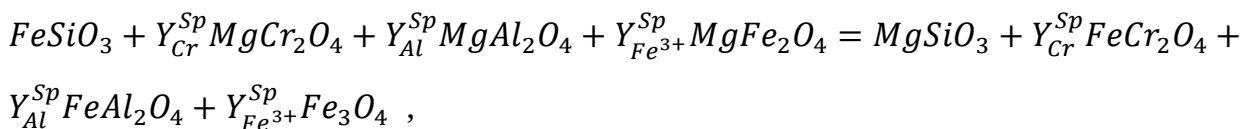
Теоретическую возможность подобных геотермометров была показана Ирвайном (1965, 1967) [103,104], но разработка первых реальных зависимостей произошла 20 годами позже. Характерно, что развитие *Px-Sp* термометров от расчетов на основе термодинамических данных к эмпирическим зависимостям, аппроксимирующим резуль-

таты опытов по фазовым равновесиям, полностью повторило путь, пройденный разработчиками *Ol-Sp* геотермометров. Причем тогда, когда на примере *Ol-Sp* равновесий, была уже очевидна бесперспективность ряда методических подходов.

Первый геотермометр *OPx-Sp* был предложен А. Мукерджи и Т.А. Вишванатом (Mukherjee, Viswanath, 1986) [146], в основу которого были положены три обменные реакции:



которые могут объединены в обобщенное уравнение:



где $Y_{Cr}^{Sp} = X_{Cr}^{Sp} / (X_{Cr}^{Sp} + X_{Al}^{Sp} + X_{Fe^{3+}}^{Sp})$, $Y_{Al}^{Sp} = X_{Al}^{Sp} / (X_{Cr}^{Sp} + X_{Al}^{Sp} + X_{Fe^{3+}}^{Sp})$, $Y_{Fe^{3+}}^{Sp} = X_{Fe^{3+}}^{Sp} / (X_{Cr}^{Sp} + X_{Al}^{Sp} + X_{Fe^{3+}}^{Sp})$ и $Y_{Cr}^{Sp} + Y_{Al}^{Sp} + Y_{Fe^{3+}}^{Sp} = 1$, а X_{Cr} , X_{Al} и $X_{Fe^{3+}}$ представляют собой мольные доли Cr, Al и Fe^{3+} в хромите. Для объединенной реакции можно записать выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{a_{MgSiO_3}^{OPx} \cdot (a_{FeCr_2O_4}^{Sp})^{Y_{Cr}^{Sp}} \cdot (a_{FeAl_2O_4}^{Sp})^{Y_{Al}^{Sp}} \cdot (a_{Fe_3O_4}^{Sp})^{Y_{Fe^{3+}}^{Sp}}}{a_{FeSiO_3}^{OPx} \cdot (a_{MgCr_2O_4}^{Sp})^{Y_{Cr}^{Sp}} \cdot (a_{MgAl_2O_4}^{Sp})^{Y_{Al}^{Sp}} \cdot (a_{MgFe_2O_4}^{Sp})^{Y_{Fe^{3+}}^{Sp}}}$$

Учитывая, что энергия Гиббса объединенной реакции складывается из свободных энергий частных и выражается следующим образом:

$$(\Delta G_{f,P,T}^0) = Y_{Cr}^{Sp} (\Delta G_{f,P,T}^0)_1 + Y_{Al}^{Sp} (\Delta G_{f,P,T}^0)_2 + Y_{Fe^{3+}}^{Sp} (\Delta G_{f,P,T}^0)_3 ,$$

константу объединенной реакции можно выразить через свободную энергию:

$$K = \exp[-\Delta G_{f,P,T}^0 / RT] \\ = \exp \left[- \left\{ Y_{Cr}^{Sp} (\Delta G_{f,P,T}^0)_1 + Y_{Al}^{Sp} (\Delta G_{f,P,T}^0)_2 + Y_{Fe^{3+}}^{Sp} (\Delta G_{f,P,T}^0)_3 \right\} / RT \right]$$

При условии идеального смешения в каждой структурной позиции активность миналов ортопироксена может быть записана следующим образом.

$$a_{MgSiO_3}^{OPx} = X_{MgSiO_3}^{OPx} = (X_{Mg,M1})(X_{Mg,M2})(X_{Si,T})^2 \text{ и}$$

$$a_{FeSiO_3}^{OPx} = X_{FeSiO_3}^{OPx} = (X_{Fe,M1})(X_{Fe,M2})(X_{Si,T})^2 ,$$

где M1, M2 и T обозначают октаэдрические позиции (M1, M2) и тетраэдрическую позицию в кристаллической решетке ортопироксена, соответственно. Для хромита приняты следующие соотношения между активностью и составом:

$$\begin{aligned} a_{MgCr_2O_4}^{Sp} &= X_{Mg}^{Sp} \cdot (X_{Cr}^{Sp})^2, & a_{FeCr_2O_4}^{Sp} &= X_{Fe}^{Sp} \cdot (X_{Cr}^{Sp})^2 \\ a_{MgAl_2O_4}^{Sp} &= X_{Mg}^{Sp} \cdot (X_{Al}^{Sp})^2, & a_{FeAl_2O_4}^{Sp} &= X_{Fe}^{Sp} \cdot (X_{Al}^{Sp})^2 \\ a_{MgFe_2O_4}^{Sp} &= X_{Mg}^{Sp} \cdot (X_{Fe^{3+}}^{Sp})^2, & a_{Fe_3O_4}^{Sp} &= X_{Fe}^{Sp} \cdot (X_{Fe^{3+}}^{Sp})^2 \end{aligned}$$

Приравнивая друг другу два выражения для константы реакции получаем:

$$\begin{aligned} & \frac{(X_{Mg,M1}^{OPx})(X_{Mg,M2}^{OPx})}{(X_{Fe,M1}^{OPx})(X_{Fe,M2}^{OPx})} \cdot \frac{X_{Fe^{2+}}^{Sp}}{X_{Mg}^{Sp}} \\ &= \exp \left[- \left\{ Y_{Cr}^{Sp} (\Delta G_{f,P,T}^0)_1 + Y_{Al}^{Sp} (\Delta G_{f,P,T}^0)_2 + Y_{Fe^{3+}}^{Sp} (\Delta G_{f,P,T}^0)_3 \right\} / RT \right] \end{aligned}$$

Теперь, разложив члены $\Delta G_{f,P,T}^0$ в стандартное состояние молярной свободной энергии, энтропии и объема реакции и пренебрегая объемными членами, поскольку они чрезвычайно малы для реакций обмена Mg-Fe²⁺, мы получим используемое уравнение конечного равновесия в последующих расчетах:

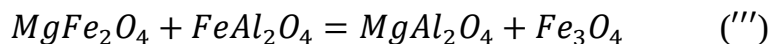
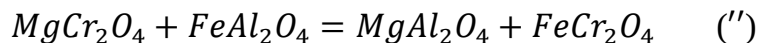
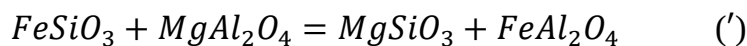
$$\begin{aligned} & \frac{(X_{Mg,M1}^{OPx})(X_{Mg,M2}^{OPx})}{(X_{Fe,M1}^{OPx})(X_{Fe,M2}^{OPx})} \cdot \frac{X_{Fe^{2+}}^{Sp}}{X_{Mg}^{Sp}} \\ &= \exp \left[- \left\{ Y_{Cr}^{Sp} (\Delta G_{f,298.15,1,1}^0 - \Delta S_{f,298.15,1}^0 (T - 298.15)) \right. \right. \\ & \quad + Y_{Al}^{Sp} (\Delta G_{f,298.15,1,2}^0 - \Delta S_{f,298.15,2}^0 (T - 298.15)) \\ & \quad \left. \left. + Y_{Fe^{3+}}^{Sp} (\Delta G_{f,298.15,1,3}^0 - \Delta S_{f,298.15,3}^0 (T - 298.15)) \right\} / RT \right] \end{aligned}$$

По оценкам разработчиков, неопределенность, вызванная аналитическими ошибками, составляет $\pm 50^\circ\text{C}$.

В следующем году те же авторы (Mukherjee, Viswanath, 1987) [147] представили калибровку *Орх-Sp* геотермометра полностью, до нюансов, воспроизводящую подход Фабри для вывода *Ол-Sp* геотермометра. Для обобщенной обменной реакции, в рамках моделей идеальных растворов при постоянной температуре можно записать следующее соотношение:

$$\ln K_D = \ln \frac{X_{Mg}^{OPx} \cdot X_{Fe}^{Sp}}{X_{Fe}^{OPx} \cdot X_{Mg}^{Sp}} = \ln K' + Y_{Cr}^{Sp} \ln K'' + Y_{Fe^{3+}}^{Sp} \ln K'''$$

где K', K'' и K''' – константы равновесия следующих реакций:



При переходе на базис без Fe^{3+} выражение константы реакции примет вид:

$$\ln K_D^\circ = \ln K_D - Y_{Fe^{3+}}^{Sp} \cdot \ln K''' = \ln K' + Y_{Cr}^{Sp} \cdot \ln K''$$

Значение $\ln K'''$ разработчики вслед за Фабри принимают равным 4, заведомо зная и указывая, что эта величина считается слишком высокой.

Изотерма 700°C рассчитывалась на той же выборке данных по тем же метакристаллическим комплексам Seiad и Finero (Medaris, 1975) [142] с использованием 16 образцов в которых наблюдалась *OPx-Sp* ассоциация:

$$\ln K_D^\circ = 0.88 + 2.37Y_{Cr}^{Sp}$$

Изотерма 1200°C была рассчитана по трем точкам из литературных источников, отвечающим высокobarным (5-16 кб) опытам по переуравновешиванию двух природных и одного синтетического образца:

$$\ln K_D^\circ = 0.30 + 2.37Y_{Cr}^{Sp}$$

Значения $\ln K'$ и $\ln K''$ были рассчитаны по этим уравнениям как:

$$\ln K' = 1662.97/T - 0.829 \text{ и } \ln K'' = 2.37.$$

Объединив полученные зависимости можно получить окончательное выражение геотермометра:

$$T^\circ K = \frac{1662.97}{\ln K_D^\circ - 2.37Y_{Cr}^{Sp} + 0.829}$$

Позже А. Мукерджи в соавторстве В.К. Булатовым и А.Р. Котельниковым (Mukherjee et al., 1990) [148] провел дополнительную серию из четырех экспериментов над природными ортопироксенитами. Опыты проводились на аппарате цилиндр-поршень при температуре 1200°C и давлении 15-22 кбар. Добавление новых экспериментальных данных к уже имеющимся позволило пересчитать регрессионное уравнение изотермы 1200°C:

$$\ln K_D^\circ = 0.47 + 1.47Y_{Cr}^{Sp},$$

что привело к новой калибровке геотермометра *OPx-Sp*:

$$T^\circ K = \frac{1175.549 + 2580.473Y_{Cr}^{Sp}}{\ln K_D^\circ + 0.282Y_{Cr}^{Sp} + 0.328}$$

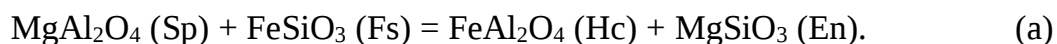
Разработчики тестировали эту калибровку на различных природных перидотитовых ассоциациях путем сравнения температур, полученных с помощью других геотермометров. Средние отклонения укладывались в интервал $\pm 50-100^\circ\text{C}$, что позволило сделать вывод, что его точность соответствует общему опыту термометрии ультрамафитовых пород.

Г.-П. Лиерманн и Дж. Гангули в 1999 году предложили предварительный вариант новой калибровки геотермометра *OPx-Sp* (Liermanh, Ganguly, 1999) [126]. В ее основе лежала серия из более 40 оригинальных экспериментов по уравниванию смесей как природных, так и синтетических ортопироксена и шпинели. Опыты проводили в диапазоне температур $950-1250^\circ\text{C}$ и давлений 8-13 кбар на аппарате цилиндр-поршень. В результате была получена калибровка P-T-X-зависимости $K_{D(\text{Fe}^{2+}-\text{Mg})}^{\text{OPx-Sp}}$ для системы, свободной от Fe^{3+} :

$$T(K) = \frac{1595 + 12 \cdot P[\text{kb}] + 2624 \cdot X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}}}{\ln K_D + 0.737},$$

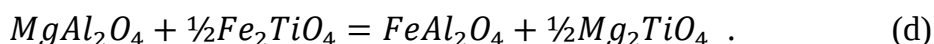
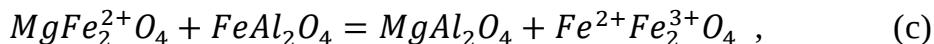
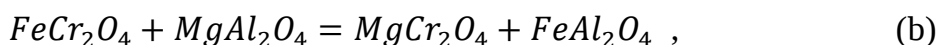
где K_D определяется как $K_D = \frac{(\text{Fe}^{2+}/\text{Mg})^{\text{Sp}}}{(\text{Fe}^{2+}/\text{Mg})^{\text{OPx}}}$. Точность оценки температуры приведенного выше соотношения оценена разработчиками в ± 30 К. Причем полученные температуры всегда выше, в среднем на $\sim 60-70^\circ\text{C}$, чем температуры, полученные по калибровке (Mukherjee et al. 1990) [148].

В более поздних публикациях (Liermann, 2000; Liermann, Ganguly, 2003) [125,127] был представлен окончательный вариант геотермометра с детальным описанием его калибровочной модели и лежащего в его основе дополненного массива экспериментальных данных. Экспериментальная основа геотермометра представляет серию из более 47 оригинальных экспериментов по уравниванию смесей как природных, так и синтетических свободных от хрома ортопироксена и шпинели. Опыты длительностью 48-839 часов проводили в диапазоне температур $850-1250^\circ\text{C}$ и давлений 8-14 кбар на аппарате цилиндр-поршень. Для ускорения переуравнивания использовался флюс PbO-PbF_2 . Калибровка основана на обменном Fe^{2+} -Mg равновесии:



При формулировке модели разработчики рассматривали возможное влияние на рассматриваемое равновесие таких факторов как: неидеальность смешения Fe^{2+} и Mg в структурах шпинели и ортопироксена, влияние давления на K_D , влияние растворимости оксида алюминия в *OPx* и влияние состава шпинелида. Влияние содержаний Cr,

Fe^{3+} и Ti^{4+} в шпинелиде учитывалось путем включения в зависимость дополнительных слагаемых, отвечающих ΔG^0 соответствующих гомогенных реакций взаимного обмена шпинелида:



В результате термодинамического и статистического анализов данных для обеих минеральных фаз была принята идеальная модель смешения Fe^{2+} и Mg , был сделан вывод о значимом влиянии глинозема в составе ортопироксена и содержаний Cr , Fe^{3+} и Ti^{4+} в шпинелиде. Окончательный вид геотермометра был определен как:

$$RT \ln K_D \approx RT \ln K_D^0(1bar, T) + P\Delta V^0 - \Delta W_{Al} X_{Al}^{OPx} + \Delta G_{(b)}^0 Y_{Cr}^{Sp} + \Delta G_{(c)}^0 Y_{Fe^{3+}}^{Sp} + \Delta G_{(d)}^0 Y_{Ti}^{Sp}$$

где $\ln K_D^0$ - константа реакции при $(X_{Al})^{OPx} = (Y_i)^{Sp} = 0$; $(X_{Al})^{OPx}$ обозначает мольную долю компонента Al_2O_3 в ортопироксене; ΔW_{Al} обозначает различие между параметрами взаимодействия $MgSiO_3 - Al_2O_3$ и $FeSiO_3 - Al_2O_3$, т.е. $\Delta W_{Al} = W_{Mg-Al} - W_{Fe-Al}$; $Y_i = i / (Al + Cr + Fe^{3+} + Ti^{4+})$, где $i = Cr, Fe^{3+}, Ti^{4+}$.

Выражая $\ln K_D^0$ (1 бар, T) = $A^0 + B^0/T$, $\Delta W_{Al}/R = C$ и $\Delta G_{(k)}^0/R = D_k$, и подставляя численные значения коэффициентов было получено окончательное термометрическое выражение:

$$T(K) \approx \frac{1.217 + 76.26 \cdot P(GPa) - 1.863 X_{Al}^{OPx} + 2.345 Y_{Cr}^{Sp} + 3037(Y_{Fe^{3+}}^{Sp} + Y_{Ti}^{Sp})}{\ln K_D + 0.351}$$

В этом выражении коэффициенты при P , X_{Al}^{OPx} и $(Y_{Fe^{3+}}^{Sp} + Y_{Ti}^{Sp})$ заимствованы из литературы, а остальные получены с помощью линейной регрессии.

Проведенное разработчиками сравнительное тестирование полученного *OPx-Sp* геотермометра относительно *Ol-Sp* геотермометра (Ballhaus et al., 1991) [45] показало, что при температуре ниже $900^\circ C$ существенной разницы не наблюдается, а для температур выше $900^\circ C$ *OPx-Sp* геотермометр показывает результат на $30-75^\circ C$ выше, что может быть связано с более ранним «замораживанием» в результате более низких диффузионных свойств ортопироксена.

1.1.1.3 *Px - Sp - Ol термометрия шпинелевых перидотитов*

Методики оценки температуры, рассмотренные в этом разделе, основаны на способности пироксенов содержать до 10 мас.% Al_2O_3 , в зависимости от давления, температуры и состава сосуществующих фаз. В обменных реакциях, положенных в основу

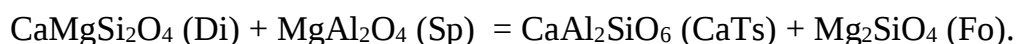
геотермометров этого типа, принимает участие шпинелид. В силу этого, с формальной точки зрения, такие зависимости следует относить к шпинелевым геотермометрам. Для того, чтобы связать содержание Al_2O_3 в пироксенах с указанными выше интенсивными переменными за неполные 50 лет были проведены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования. Примечательно, что подавляющее большинство этих работ опирается на гаплосистемы.

В 1972 году П. Анастасиу и Ф. Сефферт экспериментально в рамках простой системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (- H_2O) установили вариации в содержании глинозема в ортопироксене, сосуществующим со шпинелью и форстеритом, при различных температурах (900, 1000, 1100°C) при давлении 3 кбар и высказали предположение, что содержание глинозема в ортопироксене может быть использовано в качестве геотермометра (Anastasiou, Seifert, 1972) [36]. Составы ортопироксена определяли дифракцией рентгеновских лучей.

Я. МакГрегор провел обширное исследование системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в диапазоне 900 - 1800°C 5 -40 кбар, 17 необратимых экспериментов которого принадлежали полю стабильности шпинели (MacGregor, 1974) [137]. Сетка изоплет Al_2O_3 в ортопироксене МакГрегора, построенная в координатах $T - P$, стала применяться для геотермометрии природных перидотитов.

Впоследствии данные МакГрегора были оспорены. М.Обата, основываясь на термодинамических расчетах показал, что наклоны изоплет dT/dP в поле шпинелевого перидотита должны быть намного меньше, чем данные МакГрегора (Obata 1976) [158]. Это дало ему основание полагать, что содержание глинозема в ортопироксене в равновесии со шпинелью и форстеритом лучше подходит как геотермометр, чем как геобарометр.

К. Херцберг и Н. Чепмен (Herzberg, Chapman, 1976) [100] провели серию экспериментов по синтезу в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (15 опытов, $1100 \leq T^\circ\text{C} \leq 1400$, $9 \leq P, \text{кбар} \leq 21$), что дало возможность вывести уравнение геотермометра, основанного на растворимости Al в клинопироксенах, для шпинелевых перидотитов. В основу геотермометра была положена реакция:



Активности реагентов можно рассчитать исходя из следующих предположений: твердые растворы – идеальны; Fe^{2+} и Mg в пироксенах и оливине случайным образом распределяются между двумя катионными позициями (M1 и M2); в пироксенах Ca^{2+} , Na^+ и Mn^{2+} находятся в координационной позиции M2; Fe^{3+} , Ti^{4+} и Cr^{3+} - в M1, тетраэдрический Al^{3+} (X_{Al}^{T}) идентичен 2-Si, а оставшийся Al^{3+} назначен для M1; Al^{3+} в тетраэдрических и M1 -позициях полностью связаны, образуя миналы Чермака. Таким образом:

$$a_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{CPx}} = (X_{\text{Ca}}^{\text{M2}} \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{M1}})^{\text{CPx}},$$

$$a_{\text{CaAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{CPx}} = [X_{\text{Ca}}^{\text{M2}} \cdot \text{MIN}(X_{\text{Al}}^{\text{M1}}, X_{\text{Al}}^{\text{T}})]^{\text{CPx}},$$

где $\text{MIN}(i, j)$ представляет меньшее значение между i и j . Полагая, что $a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}}$ и $a_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}^{\text{Sp}}$ равны единице, Херцберг и Чепмен для интерполяций на 16 и 12 кбар получили следующие термометрические уравнения с помощью метода МНК:

$$\ln(K)_{16 \text{ kbar}} = \ln \left(\frac{a_{\text{CaAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{CPx}} \cdot a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}}}{a_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{CPx}} \cdot a_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}^{\text{Sp}}} \right) = \frac{[X_{\text{Ca}}^{\text{M2}} \cdot \text{MIN}(X_{\text{Al}}^{\text{M1}}, X_{\text{Al}}^{\text{T}})]^{\text{CPx}}}{(X_{\text{Ca}}^{\text{M2}} \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{M1}})^{\text{CPx}}} = \frac{-9231}{TK} + 4.43,$$

$$\ln(K)_{12 \text{ kbar}} = \frac{-8540}{TK} + 4.06.$$

При этом авторы признавали возможность, что принятая модель смешения является чрезмерным упрощением.

Вскоре Т. Мори (Mori, 1977) [145], используя экспериментальные данные МакГрегора (1974) по системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (McGregor, 1974) [137], провел аналогичную калибровку для ортопироксена, положив в основу геотермометра реакцию:



Получив выражение для константы этой реакции:

$$K = \frac{a_{\text{MgAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{OPx}} \cdot a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}}}{a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{OPx}} \cdot a_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}^{\text{Sp}}} = \frac{[X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} \cdot \text{MIN}(X_{\text{Al}}^{\text{M1}}, X_{\text{Al}}^{\text{T}})]^{\text{OPx}} \cdot [(X_{\text{Mg}})^2]^{\text{Ol}}}{(X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} \cdot X_{\text{Mg}}^{\text{M1}})^{\text{OPx}} \cdot [X_{\text{Mg}} \cdot (X_{\text{Al}})^2]^{\text{Sp}}},$$

Т. Мори провел калибровку уравнения K_1 для давления 16 кбар и получил кривую второй степени (Mori, 1977) [145]:

$$\frac{10^4}{T^\circ K} = 0.357(\ln K)^2 - 0.53 \ln K + 5.2.$$

Т.Мори провел тестирование как этой эмпирической зависимости, так и уравнения Херцберга и Чепмена (Herzberg, Chapman, 1976) [100] на результатах собственного экс-

перимента на природном материале мантийного нодуля, проведенного при температуре 1200°C и давлении 16 кбар (Mori, 1977) [145]. Температурные погрешности оценок, полученных им при тестировании, составляют -170°C и +70°C для уравнений орто- и клинопироксеновых геотермометров, соответственно. Понимая, что погрешности вызваны различиями гаплосистем от природной в сочетании с недостаточной адекватностью моделей того времени, Мори предложил другой подход. Он полагал, что ошибки оценок температуры можно уменьшить, если эмпирические кривые, построенные параллельно оттестированным экспериментальным кривым, будут проходить через экспериментальную точку, полученную для системы природных пород. При этом было отмечено, что в этих «эмпирических» кривых в координатах $\ln K - 1/T$ члены $\ln K$ не имеют теоретического значения исходных выражений. Новые уравнения, предложенные в качестве практических геотермометров:

$$\frac{10^4}{T_1^{\circ K}} = 0.357(\ln K_1)^2 - 0.177 \ln K_1 + 5.04 \text{ и}$$

$$\frac{10^4}{T_2^{\circ K}} = -1.08 \ln K_2 + 5.12 \quad .$$

Т.Фуджи провел серию из 9 высокобарных экспериментов по синтезу с составами трехкомпонентной системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Fujii, 1976) [83]. Давление варьировалось в интервале 15 – 25 кбар, температура – в диапазоне 1100 -1400 °C. Опыты проводились в графитовых капсулах и их продолжительность экспериментов менялась от 4 до 45 часов. Эти данные Фуджи положил в основу новой калибровки, учитывающей параметр давления, для термометрической зависимости для реакции



Для ортопироксена он использовал модель двупозиционной простой смеси (Wood, Banno, 1973) [219] и, полагая активности форстерита и шпинели равными единице, получил общий вид зависимости:

$$(\Delta G^{\circ})_{P,T} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} - \frac{\Delta S^{\circ}}{R} + \frac{P-1}{RT} \Delta V = -\ln \left(\frac{X_{Al}^{M1}}{X_{Mg}^{M1}} \right)_{OPx}$$

Объемный эффект реакции оценивался с учетом используемой модели пироксена и данных по молярным объемам шпинели и форстерита. Методом наименьших квадратов было получено регрессионное выражение:

$$\frac{10400}{RT} - \frac{4.3}{R} = -\ln \left(\frac{X_{Al}^{M1}}{X_{Mg}^{M1}} \right)_{OPx} - \frac{P-1}{RT} (0.18X_{Al}^{M1} - 0.005)$$

Чтобы проверить применимость этого уравнения для более сложных систем, были проведены два эксперимента на железосодержащей системе (Fo₉₈ и Fo₉₁) при 1200°C, 20 кбар. Исходя из предположения, что оливин и шпинель образуют идеальные твердые растворы, в выражение константы реакции были включены активности форстерита и Mg-Al шпинели:

$$\frac{10400}{RT} - \frac{4.3}{R} = -\ln \left\{ \left(\frac{X_{Al}^{M1}}{X_{Mg}^{M1}} \right)_{OPx} \cdot \frac{(X_{Mg}^{M2})_{Ol} \cdot (X_{Mg}^{M1})_{Ol}}{(X_{Mg}^A)_{Sp} \cdot (X_{Al}^B)_{Sp}^2} \right\} - \frac{P-1}{RT} (0.18X_{Al}^{M1} - 0.005)$$

Незначительные различия результатов расчетов по этим уравнениям, позволили Фуджи сделать вывод о том, что предложенный им геотермометр может быть использован в железосодержащей системе.

Позднее, П. Данкверт и Р. Ньютон в экспериментальном исследовании реакции перехода шпинелевого перидотита в гранатовый в системе MgO-Al₂O₃-SiO₂ в диапазоне 900°-1100°C (Danckwerth, Newton, 1978) [61] провели три «гидротермальных» эксперимента в поле шпинелевого перидотита (при 950, 1000 и 1080°C и 20 кбар). Эти экспериментальные данные хорошо хорошо согласуются с калибровкой Т.Фуджи.

Т. Сахтлбен и Х. Сек (Sachtleben, Seck, 1981) [182], исследуя мантийные нодули шпинелевых перидотитов из Западной Германии, пришли к выводу о зависимости температуры, рассчитанной по растворимости алюминия в ортопироксене (калибровка Фуджи), от хромистости равновесной шпинели. Причем температуры, полученные для наиболее богатых хромом шпинель-ортопироксеновых пар, на 220°C выше, чем у пар с низким содержанием хрома. Используя природные данные, они предложили эмпирическую калибровку, учитывающую влияние этого параметра. Температура равновесия оценивалась с помощью геотермометра Линдсли и Диксона (Lindsley, Dixon, 1976) [128], основанного на растворимости CaO в ортопироксене. С помощью метода наименьших квадратов Сахтлбен и Сек представили калибровку:

$$T^{\circ}\text{C} = \frac{4.59 + \ln K - 1.552Y_{Cr}^{Sp}}{0.0025},$$

где $K = \left(\frac{X_{Al}^{M1}}{X_{Mg}^{M1}} \right)_{OPx} \cdot \frac{(X_{Mg}^{M2})_{Ol} \cdot (X_{Mg}^{M1})_{Ol}}{(X_{Mg}^A)_{Sp} \cdot (X_{Al}^B)_{Sp}^2}$ - принятое Фуджи (1976) выражение для константы реакции.

Д. Гангули и С. Госе представили кристаллохимическую модель распределения глинозёма в ортопироксене (Ganguly, Ghose, 1979) [88] из которой следует, что замещение алюминия в энстатите должно быть ограничено 25 мол.%. Это приводит к стехиометрии минала для глиноземистого ортопироксена $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, который эквивалентен составу пироба. Они также показали, что термодинамические свойства твердого раствора глиноземистого ортопироксена, выраженные на основе миналов $Mg_4Si_4O_{12}$ (*QEn*) и $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (*OPy*), ближе и лучше приближаются к идеальному поведению раствора, чем при выражении на основе обычных миналов $Mg_2Si_2O_6$ (*En*) и $MgAl_2SiO_6$ (*MgTs*).

Опираясь на эту модель, Д. Лейн и Д. Гангули (Lane, Ganguly, 1980) [120] записали реакцию, регулируемую растворимость Al_2O_3 в *OPx* в равновесии с *Sp* и *Ol*, следующим образом:



Предполагая, что ортопироксен ведет себя как идеальный раствор вышеуказанных миналов, и активности шпинели и форстерита равны единице, при всех *P* и *T*, в равновесии имеем:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = - \frac{\Delta H_{(1atm, T)}^\circ}{R} ,$$

где $\ln K = \ln(X_{OPy}/X_{QEn})^{OPx} + \int_1^P \frac{\Delta V_{(T)}^\circ}{RT} dP$, а учитывая, что $X_{OPy} = 4X_{Al_2O_3}^{OPx}$,

$\ln K = \ln[4X_{Al_2O_3}/(1 - 4X_{Al_2O_3})]^{OPx} + \int_1^P \frac{\Delta V_{(T)}^\circ}{RT} dP$. Для оценки энтальпии этой реакции

Лейн и Гангули провели серию «гидротермальных» высокотемпературных экспериментов в системе MAS в поле стабильности шпинели, состоящую из 31 эксперимента по синтезу в *T-P* интервале 960 - 1330°C и 26.5 – 39.5 кбар. Продолжительность опытов варьировала от 8.5 до 317 часов. Значение энтальпии получено путем согласования данных своего исследования и исследования (Danckwerth, Newton, 1978) [61] и вслед за (Ganguly, Ghose, 1979) [88] принято постоянной. С учетом того, что объемный эффект реакции слабо зависит от давления полученное термометрическое уравнение имеет вид:

$$RT \ln[4X_{Al_2O_3}/(1 - 4X_{Al_2O_3})]^{OPx} + (P - 1)\Delta V_{(1atm, 298K)}^\circ = -10.006 + 6.23T .$$

С его помощью разработчики рассчитали свой вариант изоплет растворимости глинозема в ортопироксене поля устойчивости шпинели, наклон которых (dT/dP) оказался круче наклона, определенного в работе (Danckwerth, Newton, 1978) [61].

Т. Гаспарик и Р. Ньютон (Gasparik, Newton, 1984) [90] провели новую серию из 15 экспериментов с составами гаплосистемы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ в интервале температур 1030-1600°C и давлений 10.2 – 28 кбар продолжительностью от 4.5 до 45.5 часов. В качестве основы новой версии геотермометра традиционно была использована реакция $En + Sp = MgTs + Fo$. Термодинамический анализ этого равновесия при выборе эталонной температуры в 970 К привел авторов к выражению:

$$RT \ln K + \Delta H_{970,1}^0 - T \Delta S_{970,1}^0 - \int_{970}^T \int_{970}^T \Delta C_P / T dT dT + \int_1^P \Delta V_{T,P}^0 dP = 0$$

при $\int_1^P \Delta V_{T,P}^0 dP = \Delta V_{298,1}^0 [1 + \Delta \alpha (T - 298) - 1/2 \Delta \beta P] P$, где $\Delta \alpha$ и $\Delta \beta$ коэффициенты изобарического терморасширения и изотермической сжимаемости, соответственно. В качестве значения теплоемкости было принято первое приближение $\Delta C_P = -0.135T^{0.5}$ J/mol·K. Тогда условие равновесия можно выразить как:

$$RT \ln K + (\Delta H_{970,1}^0 + 2.720) - (\Delta S_{970,1}^0 + 8.41)T + 0.18T^{1.5} + \int_1^P \Delta V_{T,P}^0 dP = 0$$

Используя упрощенный вариант расчета константы, на основе экспериментальных данных методом наименьших квадратов были рассчитаны ΔH_{970}^0 , ΔS_{970}^0 и ΔV_{298}^0 , уравнение было приведено к виду:

$$RT \ln(X_{MgTs}/X_{En}) + 29.190 - 13.42T + 0.18T^{1.5} + \int_1^P \Delta V_{T,P}^0 dP = 0 ,$$

где $\int_1^P \Delta V_{T,P}^0 dP = [0.013 + 3.34 \cdot 10^{-5}(T - 298) - 6.6 \cdot 10^{-7}P]P$.

Для практической термометрии шпинелевых перидотитов разработчиками было принято не упрощенное, а полное каноническое выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{a_{Fo}^{ol} \cdot a_{MgTs}^{opx}}{a_{En}^{opx} \cdot a_{Sp}^{sp}}, \text{ где } a_{Fo}^{ol} - \text{активность компонента } Mg_2SiO_4 \text{ в оливине и т. д. Оценка}$$

константы равновесия позволяет рассчитать кажущуюся равновесную температуру $OPx-Sp-Fo$ ассоциации. Поскольку T оказалось с высокой степенью достоверности линейной функцией K , термометрическое выражение было упрощено:

$$T(^{\circ}C) = 3857K + 443 + P(kbar)$$

Напротив, расчет константы реакции рассчитывался значительно сложнее, относительно разработок предшественников. Выражение для константы равновесия Гаспарик и Ньютон раскрыли как $K = \frac{a_{Fo}^{ol} \cdot a_{MgTs}^{opx}}{a_{En}^{opx} \cdot a_{Sp}^{sp}} = \frac{(X_{Fo}^{ol})^2 \cdot (X_{Al}^{M1})^{opx}}{(X_{Al}^{sp})^2 \cdot (X_{Mg}^{sp}) \cdot (X_{Mg}^{M1})^{opx}}$, причем для разных фаз

были приняты разные модели твердых растворов. Так для оливина была принята идеальная модель. Раствор ортопироксена представлен идеальной двупозиционной моделью. Это предполагает, что Al, Ti и Cr упорядочены в позиции M1, а Ca, Mn и Na расположены в позиции M2, и что Fe^{2+} распределено поровну между двумя октаэдрическими позициями. На практике расчет концентраций магния и алюминия в позиции M1 производится путем расчета мольных долей MgTs и En с использованием формул: $X_{MgTs} = (Al - Na - 2Ti - Cr)/2$ и $X_{En} = (Mg - Ca - Cr - Mn - X_{MgTs})/2$, где Al обозначает количество катионов Al на формульную единицу из шести атомов кислорода и т. д. Необходимые для расчетов константы концентрации Al и Mg определяются как $X_{Al}^{M1} = X_{MgTs} + Na$ и $X_{Mg}^{M1} = X_{En} + Ca + Mn$. В качестве модели смешения твердого раствора шпинели была принята модель Сэка (1982), описание которой см. ниже в соответствующем разделе. Для рассматриваемой калибровки модель Сэка была упрощена, исходя из соображений, что шпинелид из шпинелевых перидотитов на 95% состоит из трех компонентов-миналов, а другие могут быть проигнорированы. Таким образом, в уравнениях были оставлены параметры, относящиеся к шпинелевому ($MgAl_2O_4$), хромитовому ($Fe^{2+}Cr_2O_4$) и магнетитовому ($Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$) миналам, которые в нотации Сэка соответствуют номерам 2, 3 и 5. Активность шпинелевого компонента выражается уравнением:

$$RT \ln a_2 = RT \ln[X_2(1 - X_5) \cdot (1 - X_3 - X_5)^2] + \Delta\mu_{23}^0(1 - X_2)X_3 + \Delta\mu_{25}^0(1 - X_2)X_5 + [W_{31} + 2(W_{13} - W_{31})(1 - X_3)]X_3^2 + [W_{51} + 2(W_{15} - W_{51})(1 - X_5)]X_5^2 - (W_{53} - W_{13} - W_{51})X_3X_5,$$

где значения параметров (Sack, 1982) [184] в кДж: $\Delta\mu_{23}^0 = 38.87 - 0.0164T(K)$, $\Delta\mu_{25}^0 = 30.12 - 0.0054T$, $W_{13} = 28.66$, $W_{15} = 55.23$, $W_{31} = 19.25$, $W_{51} = 58.58$, $W_{53} = 37.66$.

С. Саксеной и Г. Эриксоном было проведено термодинамическое моделирование высокobarных фазовых соотношений для лерцолитового состава в рамках шестикомпонентной системы CaO - MgO - Al_2O_3 - FeO - Na_2O - SiO_2 (Saxena, Eriksson, 1983) [191].

В расчеты были включены твердые растворы шпинели, оливина, ортопироксена, клинопироксена, граната и плагиоклаза. Свойства твердых растворов описывались с использованием простых параметров смеси W_{ij} (Guggenheim, 1967) [97]. Если число компонентов равно трем или меньше, а бинарные соединения асимметричны, была использована формулировка (Wohl, 1953) [218], согласно которой коэффициент активности компонента в тройном растворе определяется как:

$$RT \ln \gamma_1 = X_2^2[W_{12} + 2X_1(W_{21} - W_{12})] + X_3^2[W_{13} + 2X_1(W_{31} - W_{13})] \\ + X_2X_3[0.5(W_{21} + W_{12} + W_{31} + W_{13} - W_{23} - W_{32}) \\ + X_1(W_{21} - W_{12} + W_{31} - W_{13}) + (X_2 - X_3)(W_{23} - W_{32}) - (1 - 2X_1)C]$$

Для растворов с четырьмя и более компонентами были использованы симметричные выражения с учетом пределов их применимости, связанных с пренебрежением асимметричными свойствами. Для расчетов использовались стандартные термодинамические данные. Отсутствующие данные были рассчитаны по фазовым равновесиям или аппроксимированы путем сравнения их со структурно сходными минералами, по которым имеются данные. Для минимизации полной свободной энергии Гиббса использовалась методика У. Смита и Р. Миссена (Smith, Missen, 1982) [199]. Расчеты проводились для широкого диапазона давления (до 100 кб) и температуры (до 1500°C), но результаты выше 40 кб разработчиками рассматривались как предварительные. Полученная модель тестировалась на существовавших на тот момент экспериментальных данных по системам $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. С помощью этой модели для природного состава лерцолита была рассчитана $P - T$ проекция фазовой диаграммы и изоплеты растворимости Al_2O_3 и CaO в ортопироксене. Сравнение этих результатов с результатами, полученными для системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ показывает, что изоплеты глинозема многокомпонентной системе смещены вверх по шкале температур на 80-90°C.

Н. Чаттерджи и Л. Терхарт, в свою очередь, провели термодинамические расчеты высокобарных (до 50 кб) фазовых отношений в четверной системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-Cr_2O_3$ (Chatterjee, Terhart, 1985) [59]. При моделировании они использовали асимметричную модель смешения бинарного твердого раствора шпинель-пикотит (Oka et al., 1984) [160] и оригинальные модели смешения для ортопироксена и граната. В результате расчетов был сделан вывод об опасности экстраполяции данных по системе

MgO - Al₂O₃ - SiO₂ на природные перидотиты, содержащие 0.2 – 0.5 мас.% Cr₂O₃. Подобные экстраполяции могут приводить к систематическому завышению оценок температуры на 40 – 50 °C.

Г. Витт-Эйкшен и Г. Сек (Witt-Eickschen, Seck, 1991) [217] предложили улучшенную версию эмпирического геотермометра для шпинелевых перидотитов Sachtleben and Seck (1981) [182], полученную на основе оценки равновесия более чем 100 природных шпинелевых перидотитов. Предложенная зависимость традиционно основана на реакции $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{En}) + \text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{Sp}) = \text{MgAl}_2\text{SiO}_6(\text{MgTs}) + \text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{Fo})$. Выражение её константы равновесия, относительно традиционного, модифицировано для учета присутствия FeO в природных перидотитах:

$$\ln K_D = \ln \frac{(x_{\text{Fo}}^{\text{Ol}})^2 \cdot (x_{\text{Al}}^{\text{M1}})^{\text{Opx}} \cdot \gamma_{\text{MgTs}}}{(x_{\text{Al}}^{\text{Sp}})^2 \cdot (x_{\text{Mg}}^{\text{Sp}}) \cdot \gamma_{\text{Sp}} \cdot (x_{\text{Mg}}^{\text{M1}})^{\text{Opx}} \cdot \gamma_{\text{En}}},$$

где γ_{En} , γ_{MgTs} и γ_{Sp} являются коэффициентами активности энстатита, минала Mg-Al-Чермака и MgAl₂O₄, соответственно, рассчитанными по уравнениям модели (Chatterjee, Terhart, 1985) [59]. Температура при калибровке оценивалась по геотермометру (Brey, Koehler, 1990) [56], основанному на растворимости кальция в ортопироксене. Разработчики предложили термометрическое выражение:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 2248.25 + 991.58 \ln K_D + 153.32 (\ln K_D)^2 + 539.05 x_{\text{Cr}}^{\text{Sp}} - 2005.74 (x_{\text{Cr}}^{\text{Sp}})^2.$$

Ст. Клемм и Х. О'Нил (Klemme, O'Neill, 2000a) [115] экспериментально исследовали влияние Cr на растворимость Al в ортопироксене в системе MgO-Al₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃. Была проведена серия высокobarных экспериментов, состоящая из 37 опытов продолжительностью 24 – 400 часов в диапазоне давлений 5 – 54 кб и температурах в 1300, 1400 и 1500 °C. Исследования проводились на аппарате цилиндр-поршень над механическими смесями синтетических кристаллических фаз - твердых растворов шпинели Mg(Cr,Al)₂O₄, ортоэнстатита Mg₂Si₂O₆ и форстерита Mg₂SiO₄. Распределение хрома и алюминия между сосуществующими ортопироксеном и шпинелью в равновесии с форстеритом экспериментально определено как функция температуры, давления и хромистости системы. Кроме того, полученные экспериментальные данные при 1400 °C были использованы для тестирования эмпирического геотермометра (Witt-Eickschen, Seck, 1991) [217]. Было установлено, что этот геотермометр систематически занижает экспериментальные температуры на несколько сотен градусов, особенно при

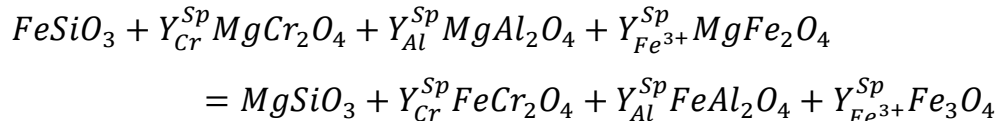
высоких соотношениях Cr/(Cr+Al). Это хорошо иллюстрирует важность учета влияния Cr при моделировании любого природного равновесия с участием шпинели.

1.1.2. Шпинелевая геобарометрия.

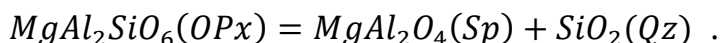
В силу того, что обменные твердофазные реакции с участием оливина и шпинелида обладают незначительным объемным эффектом, получение на их основе надежных барометрических зависимостей затруднительно. На сегодня для оценки давления в распоряжении петрологов существует лишь ортопироксен-хромит-кварцевый геобарометр, откалиброванный на диогенитах, которые принадлежат к достаточно редкой группе метеоритов. Кроме того, в качестве барического репера может быть использована реакция перехода шпинелевых перидотитов в гранатовые, Т-Р параметры которой интенсивно исследуются более полувека.

1.1.2.1. OPx-Chr-Qtz геобарометр

А. Мукерджи и Т. Вишванат, исследуя петрологию пироксеновых ахондритов - диогенитов, кроме описанного выше ортопироксен-хромит-кварцевого термометра предложили оригинальный геобарометр (Mukherjee, Viswanath, 1986) [146]. Они обратили внимание, что реакция



имеет существенный объемный эффект и может служить в качестве основы барической зависимости. Поскольку кремнезем является обычно наблюдаемой составляющей фазой в диогенитах, был сформулирован геобарометр, основанный на равновесии:



Используя термодинамические данные по ΔG°_f , ΔS°_f и ΔV° , было выведено барометрическое выражение:

$$P = \frac{10319.792 - 0.27635T - RT \ln K}{0.208443} ,$$

где

$$K = \frac{a_{MgAl_2O_4}^{Sp} \cdot a_{SiO_2}^{Qz}}{a_{MgAl_2SiO_6}^{OPx}} = \frac{(a_{MgAl_2O_4}^{Sp}) \cdot (a_{SiO_2}^{Qz})}{a_{MgAl_2SiO_6}^{OPx}} = \frac{(4 \cdot X_{Mg,M2} \cdot X_{Al,M1} \cdot X_{Al,T} \cdot X_{Si,T}) \cdot (1)}{X_{Mg}^{Sp} \cdot (X_{Al}^{Sp})^2}$$

Тестирование полученного геобарометра на независимых экспериментальных данных разработчиками не проводилось, а практическое его применение к природным образцам давало противоречивые результаты.

1.1.2.2. *Геобарометры перехода шпинелевых лерцолитов в гранатовые*

Впервые экспериментально субсолидусную реакцию



исследовал Я. МакГрегор в рамках гаплосистемы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MacGregor, 1964) [134]. Он провел серию из 58 экспериментов над стехиометрическими смесями синтетических фаз. Серия включала как субсолидусные опыты, так и эксперименты по плавлению в интервале температур 1000 - 1600°C и давлений от 15 до 40 кбар продолжительностью до 48 часов. К опытам ниже 1300°C добавлялась вода. Для определения фазового состава продуктов опытов использовался рентгеновский дифрактометр. Эти исследования экспериментально доказали, что гранатовые перидотиты представляют более высокобарные фации, чем шпинелевые перидотиты. Уравнение, описывающее моновариантную линию реакции перехода, было подобрано разработчиком на глаз и имеет следующий вид: $T^\circ\text{C} = 0,0546 P(\text{bar}) - 173$. Впоследствии МакГрегор исследовал параметры этого перехода в четырех компонентной системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и влияние CaO на параметры перехода (MacGregor, 1965) [135]. Увеличение размерности системы привело к увеличению количества фаз в моновариантном равновесии: $\text{En}^{\text{ss}} + \text{Di}^{\text{ss}} + \text{Sp} \leftrightarrow \text{Gar}^{\text{ss}} + \text{Fo}$. Кроме серии новых собственных экспериментов для анализа привлекались опыты предыдущего исследования бескальциевой системы, а также информация исследования И. Куширо и Х.С. Йодера-мл., проводимого параллельно (Kushiro, Yoder-jr, 1965, 1966) [118,119]. МакГрегор установил, что содержание CaO является критическим для определения положения границы реакции. Если ортопироксен является единственным присутствующим пироксеном, увеличение содержания CaO снижает давление, при котором происходит реакция; там, где присутствуют оба пироксена, изменение содержания CaO не оказывает влияния; и там, где клинопироксен является единственным присутствующим пироксеном, увеличение содержания CaO увеличивает давление реакции. Проведенные МакГрегором (MacGregor, 1970) [136] эксперименты с природными клинопироксенами, ортопироксенами и шпинелями из ультрамафитовых нодулей показали, что граница появления гранатовой фазы перемещается к более высоким давлениям с увеличением Cr_2O_3 и Fe_2O_3 и уменьшением содержания Al_2O_3 . Изменения в соотношении трехвалентных оксидов может приводить к изменениям параметра давления на 10 кбар.

О'Хара с соавторами на основании оригинальной серии экспериментов на синтетическом (система $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, 49 опытов, $1100 \leq T^\circ\text{C} \leq 1500$, $17.8 \leq P(\text{кбар}) \leq 27.5$) и трёх природных (мантийные нодули, 36 опытов, $850 \leq T^\circ\text{C} \leq 1350$, $15 \leq P(\text{кбар}) \leq 24$) составах пришли к выводу, что граница между фациями шпинелевых и гранатовых лерцолитов сильно изогнута между 1300 и 1450°C; ниже 1200°C она лежит практически параллельно температурной оси Т-Р диаграммы (O'Hara et al., 1971) [159].

Сетка изоплет растворимости глинозема в ортопироксене (MacGregor, 1974) [137] может быть использована не только для термометрии шпинелевых перидотитов, но и в качестве геобарометра моновариантной реакции перехода шпинелевого перидотита в гранатовый. При этом необходимо учитывать, что калибровка сетки проводилась в трёхкомпонентной системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

М. Обата предложил другой подход к проблеме (Obata, 1976) [158]. В своем теоретическом исследовании, используя экспериментально определенные изоплеты Al_2O_3 в ортопироксене как в поле шпинелевых, так и в поле гранатовых лерцолитов, он рассчитал их пересечение как положение моновариантной реакции перехода. В то же время он показал, что сильную кривизну, установленную О'Хара с соавт. (1971), можно объяснить увеличением замещения Al_2O_3 в ортопироксене вдоль кривой равновесия с ростом температуры.

К. Херцберг (Herzberg, 1978) [99] представил аналогичное исследование с использованием изоплет Al_2O_3 в клинопироксене. На основании серии своих экспериментов в четырехкомпонентной гаплосистеме (26 опытов, $1100 \leq T^\circ\text{C} \leq 1400$, $P = 0.001, 3.2 - 21$ кбар) с последующим термодинамическим моделированием, он пришел к тем же выводам, хотя расчетное положение реакции несколько и отличалось от положения, представленного в работе Обаты (1976) [158].

Р. Ньютон с коллегами в двух очень схожих по постановке экспериментальных исследованиях (Danckwerth, Newton, 1978; Jenkins, Newton, 1979) [61,108], добавив в систему воду для увеличения скорости реакции, смогли расширить диапазон экспериментальных наблюдений до 900°C. В первом исследовании проведена серия из 16 опытов в рамках трехкомпонентной системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 900-1100°C и давлении 18-20.5 кбар. Эксперименты второго исследования проведены на синтетических четырехкомпонентных составах системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (27 опытов, 14.5

$\leq P(\text{кбар}) \leq 19.5$) и природных составах (11 опытов, $9 \leq P(\text{кбар}) \leq 15$). Они также обнаружили очень маленький наклон dP/dT для линии моновариантной реакции в исследованном температурном диапазоне, который хорошо согласуется как с теоретическими предсказаниями Обаты (1976) и Херцберга (1978), так и с расчетом по калориметрическим данным для высокотемпературного твёрдого раствора.

Х. О'Нил на основании оригинальной серии экспериментов в системе CMAS-Cr (34 опыта, $800 \leq T^{\circ}\text{C} \leq 1100$, $16 \leq P(\text{кбар}) \leq 40$) провел оценку влияния хрома на условия перехода шпинелевого лерцолита в гранатовый (O'Neill, 1981) [161]. По его данным, связь между равновесным давлением и $X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}}$ может быть адекватно выражена простым линейным уравнением:

$$P = P^0 + 27.9X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}} (\text{kbar})$$

Он отмечал, что это чисто эмпирическое выражение, которое нельзя с уверенностью экстраполировать на более высокое давление и $X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}}$, чем диапазон, охваченный в экспериментах.

Кроме того, в той же работе О'Нилом была предпринята попытка на основе термодинамического моделирования оценить влияние изменения общей железистости системы на исследуемое равновесие, а также, исходя из общих соображений, качественно охарактеризовать возможное влияние Fe_2O_3 и Na_2O . При моделировании для оценки активностей силикатных фаз (оливин, пироксены, гранат) использовались модели симметричных регулянных растворов компонентов, а для шпинелида была принята модель идеального пяти компонентного ионного раствора. В результате проведенных модельных расчетов была получена сетка практически параллельных изоплет магнезиальности оливина в координатах P-T. При понижении значения магнезиальности на 0.1 равновесное давление уменьшается на 2.25 кбар и с ростом железистости системы этот показатель имеет тенденцию к незначительному росту. Относительно влияния Fe_2O_3 и Na_2O было высказано предположение, что оба компонента будут способствовать увеличению равновесного давления. В качестве первого приближения оценки влияния Fe_2O_3 разработчиком предложено использовать выведенное в этом исследовании уравнение для хрома. Необходимо заметить, что в этой работе О'Нил впервые попытался оценить возможные неопределенности в случае барометрии природных образцов. Совокупные ошибки, возникающие в результате погрешности аналитических данных, ошибок при проведении базовых экспериментов и оценки равновесной температуры

исследуемых образцов составляют 1.5 – 2 кбар, что сопоставимо с точностью уже существовавшего пироксенового геобарометра.

Т. Гаспарик представил калибровку графического двупироксенового геотермобарометра для системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на основе экспериментального и термодинамического моделирования растворимости алюминия в пироксенах (Gasparik, 1984) [89]. Кроме серии собственных экспериментов (26 опытов, $1250 \leq T^\circ\text{C} \leq 1400$, $9.5 \leq P$ (кбар) ≤ 22), им были использованы литературные данные. Эта термодинамическая модель описывает пироксены как регулярные симметричные трехкомпонентные твердые растворы, а составы граната и шпинели - как фазы постоянного состава. Состав граната был принят равным $\text{Pyr}_{85}\text{Gr}_{15}$, значение активности шпинели принято 0.97 за счет гипотетической примеси минала CaAl_2O_4 . Побочным продуктом этого исследования явилось отрисовка в координатах Т-Р линии моновариантной реакции перехода шпинель-содержащей ассоциации в гранат-содержащую по изломам на модельных изоплотах алюминия в пироксеновых фазах.

Э. Робинсон и Б. Вуд экспериментально исследовали переход шпинелевого перидотита в гранатовый на модельных восьмикомпонентных системах, включающих большинство петрогенных компонентов (отсутствовали Mn, K и P) (Robinson, Wood, 1998) [178]. Эксперименты по прямому плавлению и сэндвич эксперименты проводились на двух составах, связанных друг с другом 7% фракционным плавлением (15 опытов, $1450 \leq T^\circ\text{C} \leq 1550$, $27 \leq P$ (кбар) ≤ 33). Цель работы - определение ширины поля сосуществования гранатовой и шпинелевой фаз, которая в обоих случаях была оценена в 1 - 2 кбар. В экспериментах было установлено, что стабильность граната наблюдалась в случае обогащенного состава выше 28 кбар ($T^{\text{solidus}} = 1470^\circ\text{C}$), а обедненного – при 31 кбар ($T^{\text{solidus}} = 1520^\circ\text{C}$).

Ч. Милхолланд и Д. Преснелл экспериментально исследовали ликвидусные фазовые соотношения в системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при 30 кбар (Milholland, Presnall, 1998) [143]. Их фундаментальная работа основана на 52-х составах, с различными пропорциями компонентов, на которых проведен 161 опыт в температурном диапазоне 1400 - 1680°C. В результате исследования было установлено, что давление в 30 кбар совпадает с невариантной точкой шестифазового равновесия ($\text{Fo} + \text{En} + \text{Di} + \text{Sp} + \text{Gt} + \text{Liq}$). Эта точка при температуре 1568°C служит упрощенной моделью лерцолитового солидуса и отмечает переход между шпинелевым и гранатовым лерцолитом. Состав

жидкости в инвариантной точке определен как: 46.4 - An, 16.0 - Di, 33.5 - Fo, 4.2 – Qz (мас.%).

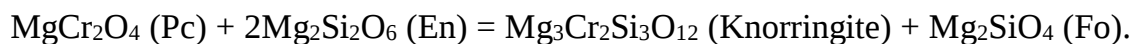
Ст. Клемм и Х. О'Нил поставили задачу исследования недостаточно изученной высокотемпературной области перехода шпинелевого лерцолита в гранатовый в системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Klemme, O'Neill, 2000b) [116]. Данные, полученные в результате серии обратимых экспериментов (18 опытов, $1200 \leq T^\circ\text{C} \leq 1500$, $18 \leq P(\text{кбар}) \leq 27$) соответствуют более высоким давлениям, чем предполагалось ранее. Было отмечено, что эти результаты хорошо согласуются с данными (O'Neill, 1981) [161] в низкотемпературной области диаграммы ($800\text{-}1200^\circ\text{C}$) и частью высокотемпературного массива информации (Milholland, Presnall, 1998) [143], но сильно расходятся с рядом экспериментальных исследований (Gasparik, 1984; Longhi, Baker 1999) [89,131].

М. Уолтер с соавторами, обобщив предшествующую экспериментальную информацию о P-T параметрах моновариантной реакции перехода шпинелевого лерцолита в гранатовый в системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, обратили внимание на большие межлабораторные расхождения этих оценок, которые по давлению достигали 30 отн.% (Walter et al., 2002) [214]. Среди возможных причин этих отличий были указаны вариации экспериментальных методик, в частности, часто неопределенные поправки на трение при оценках реального давления. В силу этого, в этом исследовании была поставлена задача проследить эту фазовую границу с помощью независимого метода. Реакцию исследовали с помощью методов дифракции рентгеновских лучей *in situ* в многопуансонном прессе. Было проведено восемь отдельных экспериментов, которые включали многочисленные *in situ* наблюдения с последующей закалкой и микрозондовыми исследованиями. На основе компиляции полученных данных в температурном интервале $1207\text{-}1545^\circ\text{C}$ предложено уравнение T-P зависимости этого перехода:

$$P(\text{kbar}) = 2.06 + 2.29e^{-4}T(^{\circ}\text{C}) + 9.14e^{-6}T^2.$$

При сравнении с исследованиями предшественников, полученный результат хорошо согласуется с данными Гаспарика (1984), Куширо и Йодера (1966) и О'Хары с соавторами (1971), но на ~4 кбар ниже, чем у Клемма и О'Нила (2000). Средний наклон границы в этом диапазоне температур был оценен в $\sim 40 \pm 10^\circ\text{C}/\text{кбар}$ и хорошо согласуется с оценками (Klemme, O'Neill, 2000b) [116]. Экстраполяция этой кривой до 1575°C дает P-T-инвариантную точку, расположенную при $25,1 \pm 1,2$ кбар.

Ст. Клемм исследовал влияние хрома на переход шпинели в гранат в системе $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Klemme, 2004) [114]. На основе серии экспериментов (16 опытов, $1200 \leq T^\circ\text{C} \leq 1600$, $4.5 \leq P(\text{кбар}) \leq 16$) и последующего термодинамического моделирования были определены Т-Р параметры моновариантной реакции



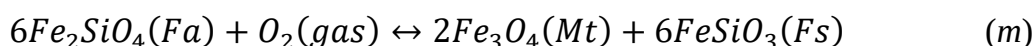
В результате экспериментов было установлено, что переход шпинелида в гранат в системах без глинозема демонстрирует отрицательный наклон в пространстве давление-температура, что резко контрастирует с аналогичной реакцией в композициях без Cr. Эти эксперименты определили верхний предел стабильности шпинелида в высокобарных условиях. Полученные в этом исследовании новые термодинамические данные для кноррингита позволяют с помощью термодинамических расчетов исследовать влияние Cr на стабильность шпинели и граната. Было определено, что в случае составов низкой хромистости ($\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al}) < 0.2$), дивариантное поле стабильности гранат + шпинель является достаточно узким. Однако в системах с более высоким $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ поле стабильности гранат + шпинель необычайно расширяется, что требует обязательного учета влияния хрома при исследованиях природных составов пород мантии.

1.1.3. Шпинелевая оксибарометрия

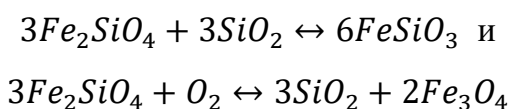
Окислительно-восстановительный потенциал породо- и рудообразования – важный петрологический параметр, и методы его оценки с помощью шпинелевых равновесий исторически являются одними из самых ранних. На сегодня, в распоряжении исследователей имеется шпинелевые оксибарометры основанные на обменных реакциях, происходящих в *Ol-OPx-Sp* и *Ol-CPx-Sp* парагенезисах, а также зависимости, использующие равновесие шпинелид – расплав.

1.1.3.1. Ol-OPx-Sp оксибарометры

Т.Н. Ирвайн (Irvine, 1965) [103] показал теоретическую возможность использовать реакцию



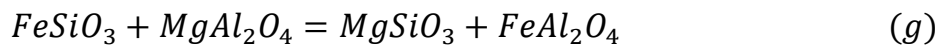
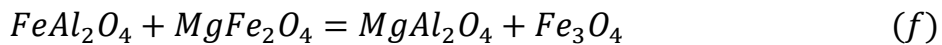
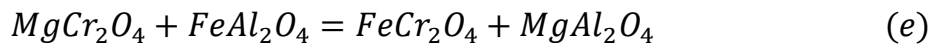
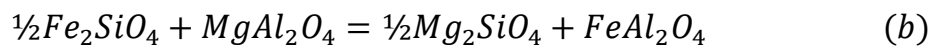
для оценки парциального давления (P_{O_2}) или летучести (f_{O_2}) кислорода, которая представляет сумму двух более простых:



Но из-за отсутствия на тот момент необходимых термодинамических и экспериментальных данных реализовать предложенную методику расчета абсолютных значений этого параметра было невозможно. Поэтому Ирвайн вывел уравнение изобар f_{O_2} для трехгранной призмы составов:

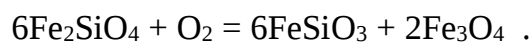
$$f_{O_2} = \exp \left\{ 2 \ln \left(\frac{4}{27} \right) + 2 \ln X_{Fe^{2+}}^{Sp} + 4 \ln Y_{Fe^{3+}}^{Sp} - \ln K_m - 6 \ln M + 6 \ln K_h \right. \\ \left. - 6 \ln(1 + MK_h) - 12 \ln K_b + 12 \ln(1 + MK_b) \right\}$$

где $M = \frac{(1 - X_{Fe^{2+}}^{Sp}) \cdot K_e^{Y_{Cr}^{Sp}} \cdot K_f^{Y_{Fe^{3+}}^{Sp}}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}}$, а K_m, K_b, K_e, K_f, K_h - константы соответствующих обменных реакций:



Уравнение этой изобары аналогично им же выведенным функционалам эквипотенциальных поверхностей в призме составов шпинелида и справедливо для равновесия с оливином и ортопироксеном при постоянных T и P . Если упростить это уравнение, приняв постоянными константы K_b, K_e, K_f , то полученные графическую сетку было предложено использовать для относительной оценки величины f_{O_2} при образовании шпинелидов разного генезиса.

Первый оливин-ортопироксен-шпинелевый оксибарометр был предложен М. Ванье (Vannier, 1977) [209] с использованием его шестикомпонентной минимальной термодинамической модели шпинелида (см. ниже в соответствующем разделе). В качестве основополагающей реакции было положено уравнение



Это позволило сформулировать оксибарометр общего вида которого представлен следующей зависимостью:

$$f_{O_2} = \frac{a_{mt}^2 a_{fs}^6}{a_{fa}^6} \exp \left\{ \frac{-58300 + 105P(kbar)}{T} + 19.64 \right\} .$$

Активности mt -, fs - и fa -миналов рассчитывались по формулам:

$$a_{mt} = X_{Fe^{2+}} X_{Fe^{3+}}^2 \left\{ \frac{1-i_1}{1-U} \cdot \frac{U}{i_1} \right\}^{i_1} \frac{1-U}{1-i_1} \exp \left\{ \frac{\Delta G_1}{RT} X_{Mg} X_{Cr} - \frac{\Delta G_3}{RT} X_{Mg} X_{Al} \right\} ,$$

$$a_{fa} = X_{Fe^{2+}}^2 \exp \left\{ \frac{914 + 4.78P}{T} (1 - X_{Fe^{2+}})^2 \right\} ,$$

$$a_{fs} = X_{Fe^{2+}} \exp \left\{ \frac{3.01P}{T} (1 - X_{Fe^{2+}})^2 \right\} ,$$

где X – мольные доли соответствующих катионов в составе сосуществующих минералов (значения остальных параметров модели шпинелида см. ниже в соответствующем разделе). Для оценки активностей фаялитового и ферросилитового минералов использовались модели Нафцигера с коллегами (1967 г), которые учитывают неидеальный характер раствора оливина и раствора ортопироксена.

Верификация этого оксигарометра была продемонстрирована на лавах вулкана Килауэа, для лав которого Фудали в 1965 г. выполнил экспериментальные оценки летучести кислорода. Его методика заключалась в поиске методом последовательных проб и ошибок летучести кислорода, которая дает соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в шпинели, фактически измеренное на природных образцах. Рассчитанные значения летучести кислорода для 1225°C показали хорошее согласие с экспериментами $10^{-8.12}$ и $10^{-7.95}$, соответственно. Разработчиком была предложена для свободного использования компьютерная программа, позволяющая автоматизировать расчеты. По-видимому, только слабая распространенность ЭВМ воспрепятствовала её внедрению в петрологическую практику.

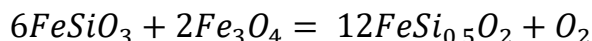
Х.О'Нилом, Н.Ортезом, Р.Аркулюсом, В.Уоллом и Д.Грином в тезисной форме (O'Neill et al., 1982) [164] был анонсирован свой вариант оксигарометра. В его основе уравнение окислительно-восстановительной реакции



и специально разработанная катионная модель соотношения активности и состава шпинели, которая была откалибрована по экспериментальным определениям активности магнетита в системах $Fe_3O_4 - FeAl_2O_4$, $Fe_3O_4 - FeCr_2O_4$ и $Fe_3O_4 - FeAl_2O_4 - FeCr_2O_4$. Для верификации оксигарометра была проведена серия высокобарных экспериментов на аппарате цилиндр-поршень при 1100°C и 30 кб в системе $MgO - Cr_2O_3 - SiO_2 - Fe - H_2 - O_2$. Окислительный режим опытов контролировался с помощью твердофазных буферных смесей, помещенных во внешнюю капсулу экспериментального реактора.

И.Д. Рябчиков с соавторами предложили методику расчета окислительного потенциала шпинель-содержащих лерцолитов (Рябчиков и др., 1983) [24]. В основу была

положена реакция, отвечающая гиперстен-фаялит-магнетитовому кислородному буферу:

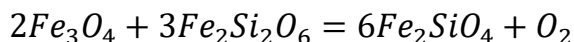


Летучесть кислорода для ассоциации природных кристаллов (f_{O_2}) и та же величина для чистой буферной смеси ($f_{O_2}^*$) связана уравнением:

$$f_{O_2} = f_{O_2}^* \frac{a_{Fe_3O_4}^2 \cdot a_{FeSiO_3}^6}{a_{FeSi_{0.5}O_2}^{12}}.$$

Для расчета активностей Fa - и Fs -миналов разработчики использовали простые эмпирические модели, а для оценки активности Mt -минала шпинели - ассимметричные уравнения Маргулеса, обобщенные на случай двупозиционного реального раствора. Причем, для описания взаимодействия катионов Fe^{3+} и Al^{3+} , которые вносят определяющий вклад при калибровке модели шпинелида, использовались две серии термодинамических данных: основанных только на системе $FeAl_2O_4 - Fe_3O_4$ и основанных на системах $FeAl_2O_4 - Fe_3O_4$ и $MgAl_2O_4 - MgFe_2O_4$. В результате для природных образцов были получены оценки фугитивности, различающиеся на 1.26 – 1.62 лог. ед.

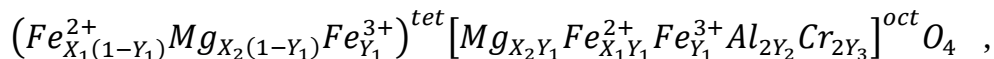
В более поздней работе (Рябчиков и др., 1985) [25] И.Д. Рябчиков предпринял попытку учесть эффект давления при расчете высокобарного равновесия



Зависимость приращения свободной энергии реакции от давления рассчитывался при помощи интегральной формы уравнения Берча-Мурнагана при допущении линейной температурной зависимости объемного эффекта:

$$\int_0^P V dP = V^0 [1 + \alpha(T - 298)] (1 - 1/K')^{-1} (K/K') [(PK'/K + 1)^{1-1/K'} - 1],$$

где $K = K_0 [1 - \alpha K' (T - 298)]$, K – объемный модуль сжатия, K' – производная K по давлению, K_0 – значение K при 298K, α – коэффициент объемного расширения. Коэффициенты активности Fa - и Fs -миналов рассчитывались с помощью двупараметрических уравнений Маргулеса по константам, заимствованным из литературы. Для расчета активности Mt -минала была принята модель статистически беспорядочного распределения катионов в пределах октаэдрической и тетраэдрической позиций со структурной формулой:



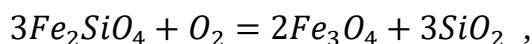
где $X_1 = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$; $X_2 = Mg/(Fe^{2+} + Mg)$; $Y_1 = Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Al + Cr)$; $Y_2 = Al/(Fe^{3+} + Al + Cr)$; $Y_3 = Cr/(Fe^{3+} + Al + Cr)$;

В этом случае конфигурационный вклад в относительную парциальную молярную энтропию магнетитового компонента может быть вычислен по формуле:

$$S_{Fe_3O_4}^{Conf} = -R \ln(X_1 Y_1^3)$$

Избыточная свободная энергия Fe_3O_4 была выражена с помощью однопараметрического уравнения Маргулеса, обобщенного на случай пятикомпонентной взаимной системы.

Х.О'Нил и В.Уолл предложили новый вариант оливин-ортопироксен-шпинелевого оксибарометра (O'Neill, Wall, 1987) [165], который стал доступен для широкого использования благодаря свободно распространяемому программному модулю. В основу оксибарометра была положена реакция



и в общем виде он может быть выражен:

$$\lg f_{O_2} = \frac{\Delta G_T^0}{2.303RT} + 2 \lg a_{Fe_3O_4}^{Sp} + 3 \lg a_{SiO_2} - 3 \lg a_{Fe_2SiO_4}^{Ol} .$$

Поскольку большинство твердофазных кислородных буферов имеют одинаковые наклоны в Р-Т пространстве, удобно выражать результаты относительно буфера QFM, следовательно:

$$\Delta \lg f_{O_2}^{QFM} = 2 \lg a_{Fe_3O_4}^{Sp} + 3 \lg a_{SiO_2} - 3 \lg a_{Fe_2SiO_4}^{Ol} .$$

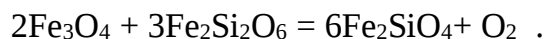
Активность кремнезема может быть вычислена по реакции: $Mg_2SiO_4 + SiO_2 =$

$$Mg_2Si_2O_6 \text{ и } \lg a_{SiO_2} = \frac{\Delta G_T^0}{2.303RT} + \lg a_{Mg_2Si_2O_6}^{OPx} - \lg a_{Mg_2SiO_4}^{Ol} .$$

При калибровке оксибарометра для оценки активности миналов оливина и ортопироксена была использована модель простого регулярного раствора. Процедура расчета активности Fe_3O_4 в природных многокомпонентных шпинелидах основана на двупозиционной регулярной модели О'Нила-Навроцкой для бинарных растворов шпинелей (1984 г.). При формулировке барической поправки разработчики пренебрегли эффектами сжимаемости и теплового расширения и учитывали давление только при расчете свободной энергии реакции.

Г. Маттиоли и Б. Вуд провели серию экспериментов (64 опыта, 800, 900, 1000°C) в твердых электролитических ячейках на основе диоксида циркония и исследовали вариации активности магнетитового компонента в шпинелидах ряда $MgAl_2O_4-Fe_3O_4$ (Mattioli, Wood, 1988) [138]. Они модифицировали модель О'Нила-Навроцкой, чтобы

увеличить величину вычисленной $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ до значений, согласующихся с экспериментами, включив в нее эмпирический модуль, учитывающий избыточную свободную энергию смешения. Появление новой симметричной регулярной модели $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{sp}}$ дало возможность обновить методику оценки f_{O_2} мантийных перидотитов, положив в основу реакцию:



Воспользовавшись термодинамическими данными для выбранного равновесия (Myers, Eugster, 1983) [150], разработчики сформулировали общий вид предложенного оксибарометра:

$$\begin{aligned} \log f_{\text{O}_2}^{T,P} = & \frac{-24222}{T} + 8.64 - 6\lg a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}} + 3\lg a_{\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{opx}} \\ & + 2\lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{sp}} - \frac{1}{2.3RT} \int_{1\text{atm}}^P \Delta \bar{V} dP \end{aligned}$$

Для расчета активности фаялита использовалась термохимическая модель Вуда-Клеппа (1981 г.), которая описывает оливин как раствор с небольшим положительным отклонением от идеального. Для активности *Fs*-минала ортопироксена была принята модель Шатийон-Колине с соавторами (1983 г.), соответствующая почти идеальному смешению.

Й. Нелл, Б. Вуд провели измерения электропроводности и термо-ЭДС твердых растворов шпинели $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4\text{-FeAl}_2\text{O}_4$ при температуре от 600 до 1400°C и давлении 1 атм (Nell, Wood, 1991) [154]. Это позволило распространить их четырехкомпонентную (Mg , Fe^{2+} , Al , Fe^{3+}) катионную регулярную симметричную термодинамическую модель твердого раствора шпинелидов (Nell, Wood, 1989) [153] на хромсодержащие разновидности. Предвосхищая публикацию новой пятикомпонентной модели, Б. Вуд с соавторами (Wood et al., 1990) [223] на основе ее упрощенного выражения активности магнетита модифицировали оксибарометр (Mattioli, Wood, 1988) [138], адаптировав эту зависимость для ручного счета:

$$\begin{aligned} \lg(f_{\text{O}_2})_{P,T} = & \log f_{\text{O}_2}(\text{QFM})_{P,T} + \frac{220}{T} + 0.35 - \frac{0.0369P}{T} - 12 \lg X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} - \frac{2620}{T} (X_{\text{Mg}}^{\text{ol}})^2 + \\ & 3 \lg (X_{\text{Fe}}^{\text{M1}} X_{\text{Fe}}^{\text{M2}})^{\text{opx}} + 2 \lg a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{sp}} , \end{aligned}$$

где $X_{\text{Fe}}^{\text{ol}}$, $X_{\text{Mg}}^{\text{ol}}$ - мольные доли fa- и fo-миналов в оливине, P - давление в барах, T - абсолютная температура, а $X_{\text{Fe}}^{\text{M1}}$, $X_{\text{Fe}}^{\text{M2}}$ - атомные доли Fe в позициях M1 и M2 ортопироксена (Орх). Последний модуль равен

$$\lg a_{Fe_3O_4}^{Sp} = \lg \left\{ \frac{Fe^{2+}(Fe^{3+})^2}{4} \right\} + \frac{1}{T} [406(Al)^2 + 653(Mg)(Al) + 299(Cr)^2 + 199(Al)(Cr) + 346(Mg)(Cr)],$$

где заключенные в скобки параметры – атомные доли Mg, Cr, Al, Fe²⁺ и Fe³⁺ в структуре шпинели, рассчитанные на четырех кислородный базис. Сравнительное тестирование на экспериментальных данных оксидометров О’Нила-Уолла, Маттиоли-Вуда и Нелла-Вуда, показало, что наиболее надежные результаты показывает последний (Wood et al., 1990) [223].

Для успешного практического применения рассмотренных геобарометров необходима информация о соотношениях закисного и окисного железа в равновесном шпинелиде. В большинстве случаев разделение железа проводится численно, постулируя стехиометричность состава шпинелида, что является далеко не всегда справедливым. Впервые мёссбауэровскую спектроскопию для оценки степени окисления железа в шпинели применили Б. Вуд и Д. Вирго (Wood, Virgo, 1989) [222] и продемонстрировали значимые различия результатов измерений и стехиометрических расчетов. Причем мёссбауэровские определения степени окисления железа дают систематически более высокие оценки относительно стехиометрического базиса. Это явилось основанием для утверждения о необходимости учета нестехиометричности шпинели при калибровке оксидометров (Wood, Virgo, 1989) [222]. Чтобы уменьшить объем мёссбауэровских исследований, эти авторы предложили метод вторичных стандартов, основанный на получении регрессионной зависимости между мёссбауэровскими и стехиометрическими оценками степени окисления железа шпинелида в зависимости от его состава.

В качестве альтернативы оксидометрам, основанным на термодинамических данных, полученных для краевых миналов, с использованием сложных моделей твердых растворов минералов, К. Балльхаус, Р. Берри и Д. Грин предложили эмпирический подход к решению проблемы (Ballhaus et al., 1990, 1991) [44,45]. С формальной точки зрения, оксидометр Балльхауса-Берри-Грина (далее оксидометр BBG) – это полуэмпирическое уравнение, базирующееся на экспериментальных данных по составам равновесных *Ol* и *Sp*. Оно имеет вид¹:

¹ В первоисточнике (Ballhaus et al., 1990, Ballhaus et al., 1991) [44,45] была допущена ошибка, уравнение приведено в откорректированном виде согласно (Ballhaus et al., 1994) [46].

$$\Delta QFM = 0.27 + \frac{2505}{T} - \frac{400 \cdot P}{T} - 6 \lg \left(\frac{X_{Fe2+}^{Ol}}{X_{Fe2+}^{Ol} + X_{Mg}^{Ol}} \right) - 3200 \cdot \left(1 - \frac{X_{Fe2+}^{Ol}}{X_{Fe2+}^{Ol} + X_{Mg}^{Ol}} \right)^2 / T +$$

$$+ 2 \cdot \lg \left(\frac{X_{Fe2+}^{Sp}}{X_{Fe2+}^{Sp} + X_{Mg}^{Sp}} \right) + 4 \cdot \lg \left(\frac{X_{Fe3+}^{Sp}}{X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp} + X_{Fe3+}^{Sp}} \right) + 2630 \cdot \left(\frac{X_{Al}^{Sp}}{X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp} + X_{Fe3+}^{Sp}} \right)^2 / T \quad (1),$$

где T – температура в К, P – давление в ГПа, X – катионные доли, в случае шпинелида пересчет проводится на 4-х кислородную формульную единицу. Под ΔQFM здесь и далее будем понимать разность $\lg(f_{O_2}^{набл}) - \lg(f_{O_2}^{QFM})$. Часть коэффициентов этого уравнения определяются стехиометрией буферной реакции фаялит-ферросилит-магнетит и разницей между её температурным эффектом и эффектом буферной реакции QFM. Другие получены методом линейной регрессии.

Экспериментальную основу уравнения составляет серия оригинальных опытов по плавлению трех модельных составов, отвечающих модифицированным пиролиту и гарцбургиту. Характерная особенность этих экспериментальных систем – далекие от природных концентраций содержания хрома, которые находятся в интервале 6.63 – 16.08 мас.% Cr_2O_3 . Серия опытов включает 31 эксперимент, которые были проведены в интервале давлений от 3-9 (4 опыта) до 10-27 (27 опытов) кбар. Диапазон их окислительно-восстановительных условий ограничен буферными реакциями железо-вюстит (IW) и магнетит – гематит (МН). Летучесть кислорода задавалась с использованием буферных смесей по методике двойных капсул (Huebner, 1971) [102]. Все опыты были проведены в водонасыщенных условиях, при этом оценок содержания воды в закалочных стеклах не проводилось.

Балльхаус, Берри и Грин поставили под сомнение необходимость корректировки отношений $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, определенных с помощью стехиометрии. Они установили, различия результатов мессбауэровской спектроскопии и стехиометрических расчетов приводят к различиям в оценках f_{O_2} которые редко превышают точность оксигарометра в 0.4 лог. единицы.

Проведенное А. Вудландом сравнительное тестирование оксигарометров Нелла-Вуда и Болльхауза-Берри-Грина с учетом данных мессбауэровской спектроскопии, показало легко учитываемую постоянную разницу между ними, равную 0,3-0,5 ед. $\lg f_{O_2}$ (Woodland et al., 1992) [224]. По расчетам А. Вудланда, погрешность в определении

летучести кислорода оксидометра Нелла-Вуда составляет 0,5 лог.ед., Болльхауса-Берри-Грина - 0,4 лог.ед.

Благодаря простоте использования, уравнение Балльхауса-Берри-Грина является на сегодня одним из популярных оксидометров. Несмотря на то, что этот оксидометр изначально калибровался для оценки условий плавления шпинеливых лерцолитов и гарцбургитов в верхней мантии, из-за отсутствия альтернативы, его стали применять и для других геологических объектов, в том числе – для продуктов дифференциации базальтовых магм в относительно низкобарических условиях.

На основании многолетней систематической оксидометрии массивов платиноносного пояса Урала И.С. Чашухин с коллегами (Чашухин и др., 1998, 2007) [30,31] пришли к пониманию, что метод вторичных стандартов нельзя считать универсальным, и для каждого геологического объекта необходим свой набор вторичных стандартов. В то же время, нельзя признать корректной практику (Вотяков и др., 1998, Чашухин и др., 2002) [8,32] использования данных мёсбауэровских определений степени окисления железа при расчетах с помощью регрессионного уравнения BBG, откалиброванного на стехиометрических данных.

Я. Федорчук и Д. Канил предприняли попытку адаптировать оксидометр Балльхауса-Берри-Грина к кимберлитовым ассоциациям (Fedortchouk, Canil, 2004) [79]. Для кимберлитов характерно, что активность кремнезема значительно ниже необходимой для стабилизации ортопироксеновой фазы. Присутствие ортопироксена - необходимое условие для корректного применения оксидометра, в противном случае будут наблюдаться завышенные результаты. Оценить активность кремнезема в кимберлитах можно по её верхнему пределу, который ограничен буферной реакцией диопсид-мантичеллит: $\text{CaMgSiO}_4 (\text{Mnt}) + \text{SiO}_2 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 (\text{Di}) - \text{Mnt}$. Для корректировки значений f_{O_2} , полученных с помощью кислородного барометра было предложено использовать разницу в a_{SiO_2} между буферами Fo – En и Di – Mnt. Таким образом, выражение оксидометра с поправкой, характеризующее максимальное значение f_{O_2} для кимберлитовых магм имеет вид:

$$\Delta \lg(f_{\text{O}_2})^{QFM} = \Delta \lg(f_{\text{O}_2})_{BBG}^{QFM} + 3(\lg a_{\text{SiO}_2}^{Di-Mnt \text{ buffer}} - \lg a_{\text{SiO}_2}^{Fo-En \text{ buffer}}) .$$

По расчетам разработчиков для давления 10 кбар численные значения поправки составляют 3.1-3.4 лог ед.

Ф. Дэвис с соавторами вновь подняли проблему обязательности использования методики вторичных стандартов (Davis et al., 2017) [63]. Спустя почти тридцать лет, они провели дополнительные микрозондовые исследования образцов из коллекции Б. Вуда на которых эта методика отрабатывалась. В работе обсуждаются корреляции состава шпинелида с величиной отклонений результатов стехиометрических расчетов от ЯГР-измерений, отмечена различная систематика отклонений в разных аналитических сеансах одно и того же прибора. В результате – ожидаемый вывод об обязательности применения методики вторичных стандартов, причем поднятая (Чашухин и др., 1998, 2007) [30,31] проблема необходимости создания для каждого геологического объекта своей серии вторичных стандартов в статье не обсуждается.

Дэвис с коллегами конкретизируют методику оценки f_{O_2} , принятую у последователей школы Б.Вуда. Они отметили, что в литературе существует путаница, связанная с учетом барической поправки к уравнению буфера QFM (Myers, Eugster, 1983) [150]. Использование уравнения буфера без поправки приводит к занижению конечного результата оксидометра на 0.6 лог. ед. при 1150°C и 10 кбар. Ими приведен развернутый вариант уравнения:

$$\lg(f_{O_2})_{P,T} = \frac{-24222}{T} + 8.64 + \frac{0.0567P}{T} - 12 \lg(1 - mg\#^{Ol}) - \frac{2620}{T} (mg\#^{Ol})^2 + 3 \lg(X_{Fe}^{M1} X_{Fe}^{M2})^{Opx} + 2 \lg a_{Fe_3O_4}^{Sp},$$

где P - давление в барах, T - температура в К, $mg\#^{Ol} = X_{Mg}^{Ol} / (X_{Mg}^{Ol} + X_{Fe}^{Ol})$ – соотношение мольных долей Mg и Fe в оливине; X_{Fe}^{M1} , X_{Fe}^{M2} - мольные доли Fe в двух октаэдрических позициях ортопироксена, рассчитанные по модели Вуда и Банно (1973) [219]; $a_{Fe_3O_4}^{Sp}$ - активность магнетитовой составляющей шпинели. В отличие от предыдущих исследований, использующих модель активности магнетита Нелла-Вуда, Дэвис с коллегами рассчитывали $a_{Fe_3O_4}^{Sp}$, используя калькулятор комплекса MELTS, который основан на термодинамической модели шпинелида (Sack, Ghiorso, 1991) [189].

В рамках программного комплекса MELTS (Ghiorso et al., 2002) [93] уже упоминавшийся выше он-лайн калькулятор, размещенный по на сайте разработчиков: (http://melts.ofm-research.org/CORBA_CTserver/Olv_Spn_Opx/index.php), может использоваться для оценки f_{O_2} . Эта возможность реализована путем совместного решения систем, описывающих термодинамические модели оливина, ортопироксена и шпинелида, лежащие в основе программного комплекса. Пользователям предложены три варианта

комбинаций моделей: Ol-Sp, OPx-Sp и Ol-OPx-Sp. К сожалению, никаких данных о тестировании этого калькулятора разработчиками не приведено.

1.1.3.2. Ol-CPx-Sp оксибарометры

Проблема определения летучести кислорода в системах, не содержащих ортопироксен, т.е. сильно недосыщенных по кремнезёму и, следовательно, имеющих низкое значение a_{SiO_2} , поднималась в исследовании (Fedortchouk, Canil, 2004) [79] и попытка ее решения была реализована в виде систематической поправки к уравнению BBG.

И.Д. Рябчиков и Л.Н. Когарко предложили более системное решение (Рябчиков, Когарко, 2010) [26]. В основу расчета было положено уравнение реакции:



Фугитивность кислорода была вычислена по уравнению константы этой реакции:

$$f_{\text{O}_2} = \frac{K \cdot a_{\text{Di}}^3 \cdot a_{\text{Mt}}^2}{a_{\text{Mnt}}^2 \cdot a_{\text{Fa}}^3}$$

Константа реакции рассчитывалась из свободных энергий Гиббса участвующих фаз с использованием справочных данных. Активность монтичеллитового и фаялитового компонентов вычислялись по модели Кавасаки (1998 г.) с коэффициентами Маргулеса для трехкомпонентной твердого раствора, активность диопсидового компонента оценивалась по модели Холланда (1990 г.). Активность магнетитового компонента рассчитывалась по модели шпинелида Нелла-Вуда (Nell, Wood, 1991) [154] в ее упрощенной форме (Wood et al., 1990) [223]. Разработчики отмечали, что расчет f_{O_2} из константы равновесия предложенной реакции эквивалентен подстановке значения a_{SiO_2} из константы равновесия буферной реакции диопсид-монтичеллит в константу реакции буферной реакции QFM. Для верификации предложенного метода использовались доступные экспериментальные данные.

1.1.3.3. Оксибарометры Sp-Liq.

Зависимость отношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в шпинели от состава базальтового расплава впервые была получена К. и П. Морелями (Maurel, Maurel, 1982) [139]:

$$\lg(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})_{\text{Sp}} = 0.7641 \lg(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})_{\text{L}} - 0.343 \text{ (коэфф. корреляции } r = 0.964\text{)}.$$

Это эмпирическое уравнение было получено в результате обработки результатов 40 оригинальных экспериментов в системах базальтового состава при температурах 1180-1300°C и в диапазоне летучести кислорода $10^{-9} \leq f_{\text{O}_2} \leq 10^{-3}$. Комбинируя это уравнение

с зависимостью (Sack et al., 1980) [183] для расчета степени окисления железа в расплаве, Морели получили обобщенное уравнение зависимости состава шпинели от летучести кислорода, температуры и состава расплава:

$$\lg(Fe^{2+}/Fe^{3+})_{sp} = -0.1666 \lg f_{O_2} - 4375/T(K) - 0.3318 \sum d_i X_i + 0.920 \quad ,$$

где X_i – мольные доли компонентов расплава, d_i – регрессионные коэффициенты из уравнения (Sack et al., 1980) [183]. Полученные соотношения использовались в петрологических исследованиях при оценке степени окисления железа в магматических расплавах и окислительно-восстановительных условий кристаллизации по составам сосуществующего оливина и хромшпинелида (Гуренко и др., 1990; Соболев и др., 1994) [9,28].

Позже, эти авторы дополнили выборку новыми экспериментами, поведя её до 50 опытов (Maurel, Maurel, 1984) [140]. Они установили линейную зависимость логарифма коэффициента распределения трехвалентного железа между шпинелидом и расплавом от обратной температуры, отмечая при этом независимость этого параметра от f_{O_2} и общего содержания железа в расплаве:

$$\lg(Fe_2O_3^{Sp}/Fe_2O_3^L) = 4813/T(K) - 2.39 \quad ,$$

где концентрации железа выражены в масс.%. Комбинируя эту зависимость с новейшим на тот момент уравнением для расчета степени окисления железа в расплаве (Kilinc et al., 1983) [111], была получена следующее соотношение:

$$Fe_2O_3^{Sp} = (0.0045 \cdot 10^{4813/T(K)} \cdot FeO_L^{tot}) / (1 + 562 \cdot f_{O_2}^{-0.2185} \cdot 10^{-5502/T(K)}) \quad .$$

Причем, для удобства проведения расчетов уравнение Килинка с соавт. было упрощено: предикторы отражающие вариации состава расплава были заменены на усреднённый постоянный коэффициент. Эта зависимость позволяла для имеющегося состава хромита оценивать его ликвидусную температуру при известных редокс условиях равновесия и окислительный потенциал системы при наличии оценок температуры.

Взяв за основу сформированную независимо от данных Морелей выборку наиболее равновесных 1-атм экспериментов по равновесию хромшпинелид - расплав, А.А. Арискин и Г.С. Николаев провели её обработку по методу МНК для линейной модели:

$$\ln(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{sp} = A/T(K) + B \lg f_{O_2} + C \ln(Fe^{3+}/Fe^{2+})_L + D \ln R_L + E \quad ,$$

где R_L – структурно-химический параметр расплава ($Al/(Al+Na+K)$) (Арискин, Николаев, 1995) [4]. Регрессионному анализу была подвергнута выборка из 112 пар составов сосуществующих шпинелида и расплава, полученных в результате 1-атм экспериментов в диапазоне температур 1150 - 1500 °С. Для разделения железа в расплаве использовалось уравнение (Sack et al., 1980) [183]. В результате была получена эмпирическая зависимость:

$$\ln(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{Sp} = (58107 \pm 4887)/T(K) + (2.007 \pm 0.151) \lg f_{O_2} + (3.026 \pm 0.302) \ln(Fe^{3+}/Fe^{2+})_L - (3.648 \pm 0.466) \ln[Al/(Al + Na + K)] - (30.623 \pm 2,703)$$

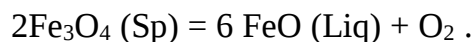
Зная состав шпинелида, фугитивность кислорода и окислительное состояние железа в расплаве эту зависимость можно использовать в качестве геотермометра. По оценке разработчиков его средняя точность составляет около 17°С.

Поскольку при калибровке регрессионного уравнения равновесия шпинелид – расплав использовалось соотношение (Sack et al., 1980) [183], оно легко преобразуется к виду удобному для расчета $\lg f_{O_2}$:

$$\lg f_{O_2} = \{ \ln(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{Sp} - 18210/T(K)_{Ol} + 3.648 \ln[Al/(Al + Na + K)]_L + 3.026(-2.1504X_{SiO_2} - 8.3516X_{Al_2O_3} - 4.4951X_{FeO^{tot}} - 5.4364X_{MgO} + 0.0731X_{CaO} + 3.5415X_{Na_2O} + 4.1869X_{K_2O}) + 14.9105 \} / 0.4872$$

где $T(K)_{Ol}$ – температура равновесия Ol-Sp-L, рассчитанная по Ol-геотермометру; X_i – мольные доли компонентов расплава. Точность предложенного метода оценена авторами как близкую к величине в 0.5 лог.единицы.

И.Д. Рябчиков предложил методику расчета фугитивности кислорода, используя данные о равновесии шпинелида с магматическим расплавом (Рябчиков, 2012) [23]. В основу расчетов была положена реакция:



Выражение фугитивности кислорода вытекает из уравнения константы реакции:

$$f_{O_2} = \frac{K \cdot a_{Fe_3O_4}^2}{a_{FeO}^6} .$$

Калибровка этого уравнения проводилась на данных экспериментальной выборки, состоящей из 500 пар сосуществующих составов шпинелида и расплава. Условия экспериментов отвечали широким диапазонам составов расплава, температур и окислительно-восстановительных условий. Активность магнетитового минала в шпинели оценивалась по упрощенному уравнению модели Нелла-Вуда (Wood et al., 1990)

[223]. Свободная энергия рассматриваемой реакции, необходимая для оценки величины константы, вычислялась как комбинация буферных реакций IM и IW, для которых известны соответствующие оценки. Активность FeO вычислялась по выражению $a_{FeO} = (K \cdot a_{Fe_3O_4}^2 / f_{O_2})^{1/6}$ путем подстановки вычисленных константы реакции и активности магнетитового минала, а также фугитивности кислорода из данных по условиям экспериментов. Разделение железа в расплаве проводилось по уравнению Джаясурия-О'Нила-Берри-Кэмпбелла (2004 г.), основанному на ЯГР-исследовании степени окисления железа в анортит-диопсидовом расплаве в широком диапазоне редокс условий. Это позволило вычислить коэффициент активности FeO для каждого экспериментального расплава. Для установления зависимости коэффициента активности FeO от состава расплава была использована оригинальная модель регулярного расплава, описываемая с помощью семи параметров Маргуллеса. Таким образом, для оценки параметра f_{O_2} природных магм, равновесных со шпинелью необходима информация о температурах этих равновесий и составы обеих фаз. Тестирование полученной модели, приведенное разработчиком на графике $f_{O_2}(\text{exp}) - f_{O_2}(\text{calc})$ показывает размах отклонений в линейной метрике, составляющий 2-2.3 лог. ед, при некотором занижении результата в области низких значений фугитивности кислорода.

1.2. Многокомпонентные термохимические модели твердых растворов шпинелида

По мере развития методик оценки окси-термо-барометрических параметров образования шпинельсодержащих пород происходило усложнение используемых ими моделей твердых растворов шпинелида. Важность формулировки модели вытекает из необходимости адекватного описания активностей компонентов обменных реакций, лежащих в основе всех термодинамически обоснованных уравнений.

Обзор, предложенных в этом разделе, термохимических моделей многокомпонентных твердых растворов шпинелида ограничен только формулировками моделей, а проблемы их калибровки оставлены за рамками рассмотрения. Существующие подходы к модельному описанию растворов шпинелида приведены в хронологическом порядке. По своей формалистике их можно разделить на две группы. К первой относятся модели, выражающие состав шпинелида через эквивалентные мольные доли, т.е. мольные доли миналов (Vannier, 1977; Nicholls, 1977; Wood, Nicholls, 1979; Engi, 1983; Nell, Wood, 1989, 1991) [209,155,221,70,153,154], ко второй – модели, в след за (Sack, 1982)

[184], использующие ионный подход (Allan et al., 1988; Sack, Ghiorso, 1991ab; Ariskin, Nikolaev, 1996; Poustovetov, Roeder, 2001) [35,188,189,40,175].

Прообразом всех последующих моделей твердого раствора шпинелида можно считать подход Т.Н. Ирвайна (Irvine, 1965) [103]. Он полагал, что изменения состава шпинели, в первом приближении, во многих природных парагенезисах можно описать с помощью простейших моделей типа $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{Cr}_y\text{Al}_{1-y})_2\text{O}_4$ с $0 \leq X \leq 1$, $0 \leq Y \leq 1$. Такая система относится к типу обратной соли: X и Y не связаны какими-либо ограничениями баланса заряда. Все пространство состава физически реально и растворы этой системы, как известно, имеют значительные поля стабильности. Такая формулировка подразумевает идеальное смешение четырех миналов-компонентов, три из которых являются независимыми, например, sp (MgAl_2O_4), hc (FeAl_2O_4), pc (MgCr_2O_4):

$$\begin{aligned} X_{sp} &= X_{Mg}(1 - Y_{Cr})f, \\ X_{hc} &= (1 - X_{Mg})(1 - Y_{Cr})f, \\ X_{pc} &= X_{Mg}Y_{Cr}f, \end{aligned}$$

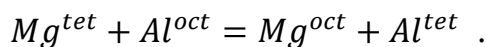
где $f = 1/(1 - (1 - X_{Mg})Y_{Cr})$, $X_{Mg} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$, $X_{Cr} = \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$.

Этот подход послужил основой для расчета эквипотенциальных линий на т.н. диаграммах Ирвайна (Irvine, 1965) [103].

Впоследствии Вуд и Николс (1979) [221] отмечали, что модель Ирвайна не учитывает ограничения внутреннего равновесия $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{FeCr}_2\text{O}_4 = \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgCr}_2\text{O}_4$ за исключением случаев, когда ΔG^0 окажется равным нулю, а в реальных геологических условиях ΔG^0 этой реакции имеет порядок $10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Впервые термодинамическая модель многокомпонентного раствора шпинелида была предложена М. Ванье (Vannier, 1977) [209], в соответствии с которой идеальный твердый раствор образован шестью миналами: MgAl_2O_4 (sp), MgFe_2O_4 (mf), MgCr_2O_4 (mc), FeAl_2O_4 (hc), FeFe_2O_4 (mt), FeCr_2O_4 (ch). Она предполагает учет возможного существования в шпинелиде двух структур: прямой и обратной. Прямая структура характеризуется расположением двухвалентных ионов в тетраэдрической (tet) структурной позиции. В случае обратной структуры эти ионы расположены в октаэдрической (oct). В реальности существуют смешанные кристаллические решетки и степень инверсии удобно характеризовать параметром i , который представляет степень инверсии, то есть долю тетраэдрических позиций, занятых трехвалентными ионами. Таким образом, mc

и ch - это прямые шпинели с параметром $i=0$, sp и hc - почти полностью прямые шпинели, mf и mt - почти полностью обратные шпинели с параметром i близким к 1. Для sp равновесие между позициями можно представить уравнением реакции:



Концентрация иона Al в тетраэдрической позиции $Al^{tet} = i$ и, соответственно, $Mg^{tet} = (1-i)$, $Al^{oct} = (2-i)/2$, $Mg^{oct} = i/2$. Используя закон действующих масс, приравняв концентрацию к активности для этой реакции можно записать соотношение:

$$\frac{(2-i)(1-i)}{i^2} = \exp \frac{\Delta G}{RT},$$

из которого может быть выражен параметр степени инверсии:

$$i = \frac{4}{3 + \sqrt{1 + 8 \exp(\Delta G/RT)}}.$$

Вывод основных зависимостей проводился на четырехминеральном растворе AX_2O_4 (1) - BY_2O_4 (2) - AY_2O_4 (3) - BX_2O_4 (4) с соответствующим количеством молей минералов N_1 , N_2 , N_3 и N_4 , причем, например, количество N_1 пропорционально количеству грамм-атомов ионов A и количеству грамм-атомов ионов X. Тогда, учитывая стехиометрию минералов, можно получить соотношения:

$$N_1 = \frac{AX}{2(A+B)}, N_2 = \frac{BY}{2(A+B)}, N_3 = \frac{AY}{2(A+B)}, N_4 = \frac{BX}{2(A+B)}.$$

Определив таким образом частицы в растворе, можно рассчитать свободную энтальпию раствора по формуле $G = \sum N_i g_i - TS_M$, где g_i представляет собой молярную свободную энтальпию соответствующего чистого минерала, а S_M - энтропию смеси.

Если добавить бесконечно малую молярную величину dq_1 к минералу AX_2O_4 , то из определения химического потенциала следует:

$$\mu_1 = \frac{dG}{dq_1} = \sum g_i \frac{dN_i}{dq_1} - T \frac{dS_M}{dq_1}.$$

Это позволяет последовательно вычислить два слагаемых в выражении химического потенциала.

Для расчета $\sum g_i (dN_i/dq_i)$ можно записать:

$$\begin{aligned} \sum g_i N_i &= g_1 \frac{AX}{2(A+B)} + g_2 \frac{BY}{2(A+B)} + g_3 \frac{AY}{2(A+B)} + g_4 \frac{BX}{2(A+B)} = \\ &= (A+B) \left[g_1 \frac{A}{(A+B)} \frac{X}{(X+Y)} + g_2 \frac{B}{(A+B)} \frac{Y}{(X+Y)} + g_3 \frac{A}{(A+B)} \frac{Y}{(X+Y)} \right. \\ &\quad \left. + g_4 \frac{B}{(A+B)} \frac{X}{(X+Y)} \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (A + B) \left[g_1 - \frac{Y}{(X + Y)} (g_1 - g_3) - \frac{B}{(A + B)} (g_1 - g_4) \right. \\
&\quad \left. + \frac{BY}{(A + B)(X + Y)} (g_1 + g_2 - g_3 - g_4) \right] = \\
&= g_1(A + B) - \frac{Y}{2} (g_1 - g_3) - B(g_1 - g_4) + \frac{BY}{2(A+B)} (g_1 + g_2 - g_3 - g_4) .
\end{aligned}$$

При добавлении dq_1 к AX_2O_4 количество A увеличивается на dq_1 , а X - на $2dq_1$, то есть $dq_1=dA=dX/2$ при $dB=dY=0$. Вводя обозначения с учетом соотношений двух- и трехвалентных ионов ($a = A/N$, $b = B/N$, $x = X/2N$ и $y = Y/2N$), можно записать:

$$\sum g_i \frac{dN_i}{dq_1} = g_1 - \frac{BY}{2(A+B)^2} (g_1 + g_2 - g_3 - g_4) = g_1 - by(g_1 + g_2 - g_3 - g_4) .$$

Выражение $-(g_1 + g_2 - g_3 - g_4)$ представляет ΔG реакции $AX_2O_4 + BY_2O_4 = AY_2O_4 + BX_2O_4$ и уравнение может быть переписано

$$\sum g_i \frac{dN_i}{dq_1} = g_1 + by\Delta G .$$

Для вычисления $T(dS_M/dq_i)$ использовался аппарат статистической термодинамики. Рассчитывая количество возможных распределений трехвалентных ионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям, заполняя остальные двухвалентными, применяя соотношение Планка-Больцмана можно вывести следующее соотношение:

$$T \frac{dS_M}{dq_1} = RT \left\{ -i_1 \ln \left(\frac{1-i_1}{1-U} \cdot \frac{U}{i_1} \right) - \ln \left(\frac{1-U}{1-i_1} ax^2 \right) \right\} ,$$

где с учетом принятых обозначений $U = i_1x + i_2y$. Это дает возможность записать выражение для химического потенциала:

$$\mu_1 = g_1 + by\Delta G + RT \left\{ i_1 \ln \left(\frac{1-i_1}{1-U} \cdot \frac{U}{i_1} \right) + \ln \left(\frac{1-U}{1-i_1} ax^2 \right) \right\}.$$

Принимая за эталонное состояние чистый минал в твердом состоянии активность компонента AX_2O_4 может быть записана:

$$a_1 = \exp \frac{\mu_1 - g_1}{RT} = ax^2 \left\{ \frac{1-i_1}{1-U} \cdot \frac{U}{i_1} \right\}^{i_1} \frac{1-U}{1-i_1} \exp \frac{\Delta G}{RT}$$

Когда трехвалентный ион никогда не находится в тетраэдрической позиции, то есть в случае, когда $i_1 = 0$, выражение редуцируется:

$$a_1 = ax^2(1-U) \exp \frac{\Delta G}{RT}$$

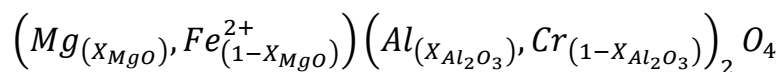
Это выражение обобщается на случай любого числа миналов в растворе:

$$a_{mt} = X_{Fe^{2+}} X_{Fe^{3+}}^2 \left\{ \frac{1-i_1}{1-U} \cdot \frac{U}{i_1} \right\}^{i_1} \frac{1-U}{1-i_1} \exp \left\{ \frac{\Delta G_1}{RT} X_{Mg} X_{Cr} - \frac{\Delta G_3}{RT} X_{Mg} X_{Al} \right\} ,$$

$$\begin{aligned}
a_{ch} &= X_{Fe^{2+}} X_{Cr}^2 (1 - U) \exp \left\{ \frac{\Delta G_2}{RT} X_{Mg} X_{Al} - \frac{\Delta G_1}{RT} X_{Mg} X_{Fe^{3+}} \right\}, \\
a_{hc} &= X_{Fe^{2+}} X_{Al}^2 \left\{ \frac{1-i_2}{1-U} \cdot \frac{U}{i_2} \right\}^{i_2} \frac{1-U}{1-i_2} \exp \left\{ \frac{\Delta G_3}{RT} X_{Mg} X_{Fe^{3+}} - \frac{\Delta G_2}{RT} X_{Mg} X_{Cr} \right\}, \\
a_{mf} &= X_{Mg} X_{Fe^{3+}}^2 \left\{ \frac{1-i_1}{1-U} \cdot \frac{U}{i_1} \right\}^{i_1} \frac{1-U}{1-i_1} \exp \left\{ \frac{\Delta G_3}{RT} X_{Fe^{2+}} X_{Al} - \frac{\Delta G_1}{RT} X_{Fe^{2+}} X_{Cr} \right\}, \\
a_{mc} &= X_{Mg} X_{Cr}^2 (1 - U) \exp \left\{ \frac{\Delta G_1}{RT} X_{Fe^{2+}} X_{Fe^{3+}} - \frac{\Delta G_2}{RT} X_{Fe^{2+}} X_{Al} \right\}, \\
a_{sp} &= X_{Mg} X_{Al}^2 \left\{ \frac{1-i_2}{1-U} \cdot \frac{U}{i_2} \right\}^{i_2} \frac{1-U}{1-i_2} \exp \left\{ \frac{\Delta G_2}{RT} X_{Fe^{2+}} X_{Cr} - \frac{\Delta G_3}{RT} X_{Fe^{2+}} X_{Fe^{3+}} \right\}.
\end{aligned}$$

В этих формулах X – мольные доли соответствующих катионов; i_1 относится к Fe^{3+} , i_2 – к Al , причем коэффициент i_3 равен нулю в случае хрома; $U = i_1 X_{Fe^{3+}} + i_2 X_{Al}$; ΔG_1 соответствует реакции $mt+mc = ch+mf$, ΔG_2 – $ch+sp = hc+mc$ и $\Delta G_3 = -(\Delta G_1 + \Delta G_2)$ соответствует $hc+mf = mt+sp$.

Работая параллельно с Ванье, Дж. Николс (Nicholls, 1977) [155] формализовал описание активности компонентов шпинелида через его состав для четырех компонентного твердого раствора миналов: $MgAl_2O_4$ (sp), $MgCr_2O_4$ (mc), $FeAl_2O_4$ (hc) и $FeCr_2O_4$ (ch) с общей формулой:



Скобки в этой записи подчеркивают, что стехиометрия и баланс заряда в твердом растворе сохраняются путем независимой замены Fe^{2+} на Mg и Al на Cr и существуют две независимые композиционные переменные, X_{MgO} и $X_{Al_2O_3}$. Ограничения относительно нормального или обратного характера шпинели не накладывались. Для описания состава шпинели необходимо три независимых компонента из четырех, которые могут образовывать несколько альтернативных наборов: (1) sp, hc, mc ; (2) sp, hc, ch ; (3) sp, mc, ch ; и (4) mc, hc, ch . Поскольку все наборы равнозначны для них должны выполняться условия:

(1) Для каждого набора компонентов энергия Гиббса для произвольного количества раствора должна быть равна: $G_{ss}^{spl} = \sum_{i=1}^3 n_i \mu_i$, где $\mu_i = \left(\frac{\partial G_{ss}^{spl}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j,n_k}$, а n_i – число молей компонента i в растворе, причем некоторые из них могут быть отрицательными.

(2) Выражение для химического потенциала конкретного компонента должно быть независимым от выбора набора компонентов, например: $\mu_{sp}^{(1)} = \mu_{sp}^{(2)}$, верхний индекс обозначает набор компонентов

(3) для раствора данного размера и состава энергия Гиббса должна быть одинаковой для любого выбранного набора компонентов

При выполнении этих условий верно соотношение:

$$\mu_{Sp}^{(1)} + \mu_{Ch}^{(2)} - \mu_{Hc}^{(1)} - \mu_{Mc}^{(2)} = 0 ,$$

то есть если можно получить выражения для трех химических потенциалов как функции от P , T , X_{Mgo} и $X_{Al_2O_3}$, то выражение для химического потенциала для четвертого возможного минального компонента определяется автоматически.

Выражение для мольной функции Гиббса, которая имеет описанные свойства:

$$\begin{aligned} \bar{G}_{ss}^{Spl}/RT = & [(1 - X_{Al_2O_3}) \mu_{Mc}^0 + (1 - X_{Mgo}) \mu_{Hc}^0 - (1 - X_{Al_2O_3} - X_{Mgo}) \mu_{Sp}^0 + \\ & (1 - X_{Al_2O_3})(1 - X_{Mgo}) \Delta\mu_{Spl}^0]/RT + 2X_{Al_2O_3} \ln X_{Al_2O_3} + 2(1 - X_{Al_2O_3}) \ln(1 - X_{Al_2O_3}) + \\ & X_{Mgo} \ln X_{Mgo} + (1 - X_{Mgo}) \ln(1 - X_{Mgo}) , \end{aligned}$$

где $\Delta\mu_{Spl}^0 = \mu_{Sp}^0 + \mu_{Ch}^0 - \mu_{Hc}^0 - \mu_{Mc}^0$. Слагаемое $(1 - X_{Al_2O_3})(1 - X_{Mgo})\Delta\mu_{Spl}^0$ отражает взаимодействия двухвалентного и трехвалентного катионов в взаимном твердом растворе. В этом выражении члены вне квадратных скобок обусловлены конфигурационной энтропией смешения для нормальной шпинели.

В пределе, когда значения X_i приближаются к значениям, соответствующим чистым миналам, значение $\bar{G}_{ss}^{Spl}$ приближается к значению μ_i^0 для минала. При $\Delta\mu_{Spl}^0$ равном нулю получается: $\mu_{Ch}^0 = \mu_{Mc}^0 + \mu_{Hc}^0 - \mu_{Sp}^0$. Только благодаря наличию члена, содержащего $\Delta\mu_{Spl}^0$, можно в пределе получить $\bar{G}_{ss}^{Spl} = \mu_{Ch}^0$, когда $X_{Al_2O_3}$ и X_{Mgo} стремятся к нулю.

Наконец, сделав следующие замены в выражении для G_{ss}^{Spl} :

$$\begin{aligned} G_{ss}^{Spl} &= n\bar{G}_{ss}^{Spl} \\ n_{Sp} &= -n(1 - X_{Al_2O_3} - X_{Mgo}) \\ n_{Hc} &= n(1 - X_{Mgo}) \\ n_{Mc} &= n(1 - X_{Al_2O_3}) \end{aligned}$$

где $n = n_{Mgo} + n_{FeO} = n_{Al_2O_3} + n_{Cr_2O_3}$, число молей твердого раствора. Из этого следуют уравнения:

$$\begin{aligned} \mu_{Sp} &= \mu_{Sp}^0 - (1 - X_{Al_2O_3})(1 - X_{Mgo})\Delta\mu_{Spl}^0 + RT\{2 \ln X_{Al_2O_3} + \ln X_{Mgo}\} , \\ \mu_{Hc} &= \mu_{Hc}^0 - X_{Mgo}(1 - X_{Al_2O_3})\Delta\mu_{Spl}^0 + RT\{2 \ln X_{Al_2O_3} + \ln(1 - X_{Mgo})\} , \end{aligned}$$

$$\mu_{Mc} = \mu_{Mc}^0 - X_{Al_2O_3}(1 - X_{MgO})\Delta\mu_{Spl}^0 + RT\{2 \ln(1 - X_{Al_2O_3}) + \ln X_{MgO}\}.$$

С помощью выражения $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ могут быть получены выражения для активностей компонентов шпинели:

$$a_{Sp} = X_{MgO}X_{Al_2O_3}^2\gamma_{Sp}, \quad \text{где} \quad \gamma_{Sp} = \exp\{-(1 - X_{Al_2O_3})(1 - X_{MgO})\Delta\mu_{Spl}^0/RT\};$$

$$a_{Hc} = (1 - X_{MgO})X_{Al_2O_3}^2\gamma_{Hc}, \quad \text{где} \quad \gamma_{Hc} = \exp\{X_{MgO}(1 - X_{Al_2O_3})\Delta\mu_{Spl}^0/RT\};$$

$$a_{Mc} = X_{MgO}(1 - X_{Al_2O_3})^2\gamma_{Mc}, \quad \text{где} \quad \gamma_{Mc} = \exp\{X_{Al_2O_3}(1 - X_{MgO})\Delta\mu_{Spl}^0/RT\};$$

в которых $\Delta\mu_{Spl}^0/RT = (\mu_{Sp}^0 + \mu_{Ch}^0 - \mu_{Mc}^0 + \mu_{Hc}^0)/RT$.

В скорости опубликованной статье Б. Вуд в соавторстве с Дж. Николсом (Wood, Nicholls, 1979) [221] предприняли дальнейшую разработку описания термодинамики твердого раствора. На примере четырехкомпонентного двупозиционного раствора типа (A,D)(X,Y), в результате формально термодинамического анализа они пришли к выводу о том, что даже в случае, идеального смешения на каждой из отдельных подрешеток, взаимный раствор не может быть идеальным, если изменение свободной энергии обменной реакции чистых миналов не равно нулю.

На примере шестикомпонентного твердого раствора типа (A,B,C)(X,Y,Z), который состоит из 9 миналов, и для описания которого достаточен любой из 126 возможных пятиминальных наборов, был предложен способ описания модели многокомпонентных растворов. В обобщенном виде модель выглядит следующим образом:

$$G_{ss} = \sum_i \sum_j X_{i1}X_{j2}\mu_{ij}^0 - TS_{mix}$$

Суммирование распространяется на все i и все j , и предполагается, что парные взаимодействия являются аддитивными и что смешивание в каждой отдельной позиции является идеальным. Тогда молярная избыточная свободная энергия раствора определяется как:

$$G^{XS} = \sum_i \sum_k X_{i1}X_{k2}\Delta G_{ik}^0$$

где X_{i1} и X_{k2} : атомные доли i и k в позиции 1 и 2, соответственно, а минал ik не используется для описания химического состава системы. ΔG_{ik}^0 - стандартное изменение свободной энергии реакции, записанное для получения ik из используемых миналов. Коэффициенты активности компонентов, выбранных для описания системы с точки зрения состава, затем определяются как:

$$RT \ln \gamma_{gl} = \sum_k (1 - X_{g1}) X_{k2} \Delta G_{gk}^0 + \sum_i X_{i1} (1 - X_{i2}) \Delta G_{il}^0 - \sum_{i \neq g} \sum_{k \neq l} X_{i1} X_{k2} \Delta G_{ik}^0$$

В этом уравнении стандартные изменения свободной энергии в каждом случае относятся к свободным энергиям миналов, образующих реакции, которые не используются для описания состава системы.

Кроме того, эти исследователи рассмотрели случай избыточной свободной энергии твердого раствора включающей взаимодействие ближайших соседей между атомами подрешетки. Предполагая, что каждая позиция ведет себя как многокомпонентный обычный раствор, в общем случае выражается уравнением:

$$RT \ln \gamma_{gl} = \sum_{k=1}^m (1 - X_{g1}) X_{k2} \Delta G_{gk}^0 + \sum_{i=1}^n X_{i1} (1 - X_{i2}) \Delta G_{il}^0 - \sum_{j \neq g} \sum_{k \neq l} X_{i1} X_{k2} \Delta G_{ik}^0 + n_1 \sum_{j=1}^n X_{j1}^2 W_{gj} + n_1 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{q=2}^n X_{j1} X_{q1} (W_{gj} + W_{gq} - W_{jq}) + n_2 \sum_{k=1}^m X_{k2}^2 W_{lk} + n_2 \sum_{(k < r)}^{m-1} \sum_{r, k \neq 1}^m X_{k2} X_{r2} (W_{lk} + W_{lr} - W_{kr}) \quad ,$$

где W - энергии взаимодействия отдельных позиций, и для каждой подрешетки существует один неидеальный член, n_1 и n_2 - количество позиций типа 1 и 2 соответственно в формульной единице. Эта модель предполагает, что отсутствует взаимодействие отдельных позиций с катионом ближайшего соседа на позиции другого типа, то есть предполагается, что взаимодействия А-В в соединении АХ-ВХ такие же, как в соединениях АУ-ВУ и АЗ-ВЗ и т.п.

Р. Сэк сформулировал шестикомпонентную (Fe^{2+} , Mg, Fe^{3+} , Al, Cr, Ti^{4+}) модель твердого раствора шпинелида (Sack, 1982) [184], учитывающую ограничения, связанные с существованием как нормального, так и обратного типа распределения катионов по кристаллографическим позициям. Модель основана на предположении об отсутствии упорядоченного распределения Fe^{2+} и Mg между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями, но упорядоченном распределении Fe^{3+} , Al, Cr и Ti^{4+} в соответствии с их распределением в соответствующих миналах.

Для описания состава шпинели были выбраны пять линейно независимых компонентов: 1. Hc - $\text{Fe}(\text{Al})_2\text{O}_4$; 2. Sp - $\text{Mg}(\text{Al})_2\text{O}_4$; 3. Ch - $\text{Fe}(\text{Cr})_2\text{O}_4$; 4. Ul - $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_4$; 5. Mt $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$. Откуда вытекают формально-ограничительные требования:

$$(X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{tet}} X_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{oct}}) / (X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{oct}} X_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{tet}}) = 1 \quad ,$$

$$X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{tet}} + X_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{tet}} + X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{tet}} = 1 \quad \text{и}$$

$$X_{Fe^{2+}}^{oct} + X_{Mg^{2+}}^{oct} + X_{Fe^{3+}}^{oct} + X_{Ti^{4+}}^{oct} + X_{Cr^{3+}}^{oct} + X_{Al^{3+}}^{oct} = 1 \quad .$$

Учет этих соотношений позволяет выразить концентрации катионов по позициям выразить через «фиктивные» компоненты X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 :

$$\begin{aligned} X_{Fe^{3+}}^{tet} &= X_5 \\ X_{Fe^{2+}}^{tet} &= (1 - X_2 + X_4)(1 - X_5)/(1 + X_4) \\ X_{Mg^{2+}}^{tet} &= X_2(1 - X_5)/(1 + X_4) \\ X_{Fe^{2+}}^{oct} &= (1 - X_2 + X_4)(X_4 + X_5)/2(1 + X_4) \\ X_{Mg^{2+}}^{oct} &= (X_2)(X_4 + X_5)/2(1 + X_4) \\ X_{Fe^{3+}}^{oct} &= X_5/2 \\ X_{Ti^{4+}}^{oct} &= X_4/2 \\ X_{Cr^{3+}}^{oct} &= X_3 \\ X_{Al^{3+}}^{oct} &= (1 - X_3 - X_4 - X_5) \quad . \end{aligned}$$

Эти «фиктивные» компоненты рассчитываются из реальных ионных концентраций, вычисленных из данных микросондового анализа: $X_1 = 1 - X_{Cr^{3+}}^{oct} - 2X_{Ti^{4+}}^{oct} - X_{Mg^{2+}}^{tet} - 2X_{Mg^{2+}}^{oct} - X_{Fe^{3+}}^{tet}$, $X_2 = X_{Mg^{2+}}^{tet} + 2X_{Mg^{2+}}^{oct}$, $X_3 = X_{Cr^{3+}}^{oct}$, $X_4 = 2X_{Ti^{4+}}^{oct}$, $X_5 = X_{Fe^{3+}}^{tet}$.

При этом разделение железа на Fe^{2+} и Fe^{3+} в шпинелях проводится по формулам:

$$X_{FeO_{1.5}} = 2/3 - X_{AlO_{1.5}} - X_{CrO_{1.5}} - 2X_{TiO_2}, \quad X_{FeO} = 1/3 - X_{MgO} + X_{TiO_2}, \quad \text{так как } X_{FeO^*} = X_{FeO} + X_{FeO_{1.5}} \quad .$$

Энергия Гиббса твердого раствора может быть оценена через его конфигурационную энтропию ($\bar{S}^{IC}$) и колебательную энергию Гиббса ($\bar{G}^*$), которая даёт дополнительный вклад в неидеальность: $\bar{G} = \bar{G}^* - T\bar{S}^{IC}$. В общем виде конфигурационная энтропия твердого раствора аппроксимируется выражением:

$$\bar{S}^{IC} = -R \sum_r \sum_i n_r X_i^r \ln X_i^r \quad ,$$

где n_r - число позиций типа r на одну формульную единицу, а X_i^r - доля катиона i в позиции r . В данном случае оно имеет вид:

$$\begin{aligned} \bar{S}^{IC} &= -R [X_{Fe^{3+}}^{tet} \ln X_{Fe^{3+}}^{tet} + X_{Fe^{2+}}^{tet} \ln X_{Fe^{2+}}^{tet} + X_{Mg^{2+}}^{tet} \ln X_{Mg^{2+}}^{tet} + 2X_{Fe^{3+}}^{oct} \ln X_{Fe^{3+}}^{oct} + \\ &2X_{Fe^{2+}}^{oct} \ln X_{Fe^{2+}}^{oct} + 2X_{Mg^{2+}}^{oct} \ln X_{Mg^{2+}}^{oct} + 2X_{Ti^{4+}}^{oct} \ln X_{Ti^{4+}}^{oct} + \\ &2X_{Cr^{3+}}^{oct} \ln X_{Cr^{3+}}^{oct} + 2X_{Al^{3+}}^{oct} \ln X_{Al^{3+}}^{oct}] = -R [X_5 \ln(X_5) + [(1 - X_2 + \\ &X_4)(1 - X_5)/(1 + X_4)] \ln[(1 - X_2 + X_4)(1 - X_5)/(1 + X_4)] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& [X_2(1 - X_5)/(1 + X_4)] \ln[X_2(1 - X_5)/(1 + X_4)] + \\
& [(1 - X_2 + X_4)(X_4 + X_5)/(1 + X_4)] \ln[(1 - X_2 + X_4)(X_4 + X_5)/2(1 + X_4)] + \\
& [X_2(X_4 + X_5)/(1 + X_4)] \ln[X_2(X_4 + X_5)/2(1 + X_4)] + X_5 \ln[X_5/2] + X_4 \ln[X_4/2] + \\
& 2X_3 \ln[X_3] + 2(1 - X_3 - X_4 - X_5) \ln[(1 - X_3 - X_4 - X_5)] .
\end{aligned}$$

Колебательная энергия твердого раствора шпинелида была аппроксимирована с разложением в ряд Тейлора третьей степени:

$$\begin{aligned}
\bar{G}^* = & \bar{G}_1^* + \bar{G}_2^*(X_2) + \bar{G}_3^*(X_3) + \bar{G}_4^*(X_4) + \bar{G}_5^*(X_5) + \bar{G}_{22}^*(X_2)^2 + \bar{G}_{33}^*(X_3)^2 + \bar{G}_{44}^*(X_4)^2 + \\
& \bar{G}_{55}^*(X_5)^2 + \bar{G}_{23}^*(X_2)(X_3) + \bar{G}_{24}^*(X_2)(X_4) + \bar{G}_{25}^*(X_2)(X_5) + \bar{G}_{34}^*(X_3)(X_4) + \bar{G}_{35}^*(X_3)(X_5) + \\
& \bar{G}_{45}^*(X_4)(X_5) + \bar{G}_{222}^*(X_2)^3 + \bar{G}_{333}^*(X_3)^3 + \bar{G}_{444}^*(X_4)^3 + \bar{G}_{555}^*(X_5)^3 + \bar{G}_{223}^*(X_2)^2(X_3) + \\
& \bar{G}_{224}^*(X_2)^2(X_4) + \bar{G}_{225}^*(X_2)^2(X_5) + \bar{G}_{233}^*(X_2)(X_3)^2 + \bar{G}_{244}^*(X_2)(X_4)^2 + \bar{G}_{255}^*(X_2)(X_5)^2 + \\
& \bar{G}_{334}^*(X_3)^2(X_4) + \bar{G}_{335}^*(X_3)^2(X_5) + \bar{G}_{344}^*(X_3)(X_4)^2 + \bar{G}_{355}^*(X_3)(X_5)^2 + \bar{G}_{445}^*(X_4)^2(X_5) + \\
& \bar{G}_{455}^*(X_4)(X_5)^2 + \bar{G}_{234}^*(X_2)(X_3)(X_4) + \bar{G}_{235}^*(X_2)(X_3)(X_5) + \bar{G}_{245}^*(X_2)(X_4)(X_5) + \\
& \bar{G}_{345}^*(X_3)(X_4)(X_5) .
\end{aligned}$$

После исключения членов, имеющих пренебрежимо малую величину уравнение было сведено к следующему виду:

$$\begin{aligned}
\bar{G}^* = & \bar{G}_1^* + \bar{G}_2^*(X_2) + \bar{G}_3^*(X_3) + \bar{G}_4^*(X_4) + \bar{G}_5^*(X_5) + \bar{G}_{33}^*(X_3)^2 + \bar{G}_{44}^*(X_4)^2 + \bar{G}_{55}^*(X_5)^2 \\
& + \bar{G}_{23}^*(X_2)(X_3) + \bar{G}_{24}^*(X_2)(X_4) + \bar{G}_{25}^*(X_2)(X_5) + \bar{G}_{34}^*(X_3)(X_4) \\
& + \bar{G}_{35}^*(X_3)(X_5) + \bar{G}_{45}^*(X_4)(X_5) + \bar{G}_{333}^*(X_3)^3 + \bar{G}_{444}^*(X_4)^3 + \bar{G}_{555}^*(X_5)^3
\end{aligned}$$

Комбинация уравнений конфигурационной энтропии ($\bar{S}^{IC}$) и колебательной энергии Гиббса ($\bar{G}^*$) с последующим применением уравнения Даркена приводит к выражениям активности миналов твердого раствора шпинелида: $\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i$. В качестве примера можно привести выражение для активности герценитового компонента:

$$\begin{aligned}
\mu_{Hc} - \mu_{Hc}^0 = & RT \ln[(1 - X_2 + X_4)(1 - X_5)(1 - X_3 - X_4 - X_5)^2/(1 + X_4)] - \\
& (W_{23} - W_{23'}) (X_2)(X_3) - ((W_{14} - W_{41}) - (W_{24'} - W_{4'2})) (X_2)(X_4) - (W_{25} - \\
& W_{25'}) (X_2)(X_5) - 1/4 \Delta^{ul} \bar{G}_X^*(X_2)(X_4)(1 - 2X_2 + 2X_4) - ((W_{14} - W_{41}) - \\
& (W_{24'} - W_{4'2})) (X_2)(X_4)(1 - 2X_4) + [W_{31} + 2(W_{13} - W_{31})(1 - X_3)] (X_3)^2 + \\
& [W_{41} + 2(W_{14} - W_{41})(1 - X_4)] (X_4)^2 + [W_{51} + 2(W_{15} - W_{51})(1 - X_5)] (X_5)^2 - \\
& (W_{43} - W_{13} - W_{41})(X_3)(X_4) - (W_{53} - W_{13} - W_{51})(X_3)(X_5) - (W_{54} - W_{14} - \\
& W_{51})(X_4)(X_5) .
\end{aligned}$$

Символ (') за номером компонента указывает на то, что он является линейно зависимым магнизокомпонентом (например, 3' = Mg(Cr)₂O₄). Калибровка модели проводилась на

доступных на то время данных по обмену Fe-Mg между шпинелью и оливином, данных по бинарным и псевдобинарным шпинелидсодержащим системам.

М. Энги была предложена модель взаимного четырехкомпонентного $((\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{Cr}_Y\text{Al}_{1-Y})_2\text{O}_4$ с $0 \leq X \leq 1$, $0 \leq Y \leq 1$) раствора шпинелида (Engi, 1983) [70]. В отличие от стехиометрического подхода Вуда и Николса, условие однородного равновесия сформулировано в этой модели как проблема распределения видов миналов. То есть в твердом растворе рассматриваемый вид может быть отождествлен с элементарными структурными единицами, смешивание которых считается функционально аналогичным дискретным частицам в газообразных или жидких (неэлектролитных) растворах. В случае наиболее общей формулировки полагается существование 24 видов: 3 конфигурации для каждого из 4 миналов (например, MgAlAlO_4 , AlMgAlO_4 , AlAlMgO_4), а также 6 видов для каждого из промежуточных составов MgAlCrO_4 и FeAlCrO_4 . Исходя из этого, идеальная свободная энергия Гиббса в этом случае включает в себя 24 химических потенциала:

$$\bar{G}_{Ideal}^{SP} = \sum_{i=1}^{24} X_i (\mu_i^0 + RT \ln X_i)$$

Полагая, что хромовые шпинели имеют нормальное распределение катионов, а в случае алюминатов, частичное нарушение порядка возможно, при очень высоких температурах, число конфигураций можно уменьшить с 24 до 8 : $\text{Mg}[\text{AlAl}]\text{O}_4$, $\text{Fe}[\text{AlAl}]\text{O}_4$, $\text{Mg}[\text{AlCr}]\text{O}_4$, $\text{Mg}[\text{CrAl}]\text{O}_4$, $\text{Fe}[\text{CrAl}]\text{O}_4$, $\text{Fe}[\text{AlCr}]\text{O}_4$, $\text{Mg}[\text{CrCr}]\text{O}_4$, $\text{Fe}[\text{CrCr}]\text{O}_4$ (квадратные скобки обозначают октаэдрические катионы). В данной модели принимается предельное упрощение, которое предполагает, что энтропийный вклад из-за смешения октаэдрических катионов может быть незначительным, т.е. пары Al-Al и Cr-Cr предполагаются гораздо более вероятными, чем смешанные пары. Это равносильно игнорированию всех промежуточных конфигураций и только четыре полностью упорядоченных композиционных минала сохраняются в качестве видов. Модель позволяет рассчитать полную молярную полную свободную энергию идеального решения как

$$\bar{G}_{Ideal}^{SP} = \sum_{i=1}^4 X_i \mu_i^0 + RT X_i \ln X_i ,$$

где $i = 1$: *Sp* (MgAl_2O_4), $i = 2$: *Hc* (FeAl_2O_4), $i = 3$: *Pc* (MgCr_2O_4), $i = 4$: *Ch* (FeCr_2O_4).

В предложенном подходе эти четыре молярные доли определяются не только составом системы, но также зависят от стандартных химических потенциалов соответствующих видов. Следовательно, равновесное распределение видов необходимо вычислять при

любом заданном составе, температуре и давлении, путем минимизации функции Гиббса. Для рассматриваемой системы - это эквивалентно решению следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned} X_1 + X_3 &= X_{Mg} \\ X_3 + X_4 &= X_{Cr} \\ \sum_{i=1}^4 X_i &= 1 \\ (X_2 X_3) / (X_1 X_4) &= K^R, \end{aligned}$$

где K^R - константа обменной реакции внутреннего равновесия: $Sp + Ch = Hc + Pc$.

Решения этой системы оказываются простыми квадратными уравнениями, например для Hc :

$$X_{Hc} = \frac{C + (C^2 + 4K^R(1-K^R)(1-Y_{Cr})(1-X_{Mg}))^{1/2}}{2(1-K^R)}, \text{ где } C = (1-K^R)(1-Y_{Cr}-X_{Mg}) - K^R.$$

Избыточные свойства шпинели легко включаются в рассматриваемую модель. Проще всего избыток свободной энергии выразить как функцию валового состава раствора. Например, используя подход с регулярным раствором, могут быть введены бинарные члены взаимодействия W_G^{Mg} , W_G^{Fe} , дающие следующий вклад в избыточную свободную энергию:

$$\bar{G}_{XS}^{Mg} = X_{Mg}^2(1-X_{Mg})W_G^{Mg} + X_{Mg}(1-X_{Mg})^2W_G^{Fe}$$

Аналогичные параметры Маргулеса могут быть записаны для $\bar{G}_{XS}^{Cr}$ и, если необходимо, для троичного $(\bar{G}_{XS}^{MgCr})$, причем суммарная избыточная свободная энергия является суммой этих частей.

Калибровка модели проводилась с помощью нелинейного регрессионного анализа в две стадии. Предварительная включала только чистую Al-подсистему и давала значения для W_G^{Mg} и W_G^{Fe} . Достигнув внутренней согласованности для чисто алюминатной системы, все последующие данные включали данные о Cr-содержащих шпинельных системах. Включение W_G^{Al} и W_G^{Cr} , по-видимому, не улучшило качество материала, и эти параметры были обнулены в окончательной модели шпинелида. Полученная термохимическая база данных не только внутренне согласована в пределах ограничений экспериментальных данных, специально проведенных в рамках этого исследо-

вания, но также совместима со стандартными термодинамическими данными из литературы, за исключением небольшого расхождения в энтропии герцинита. Такое широкое согласие обеспечивает основу для экстраполяции к несколько более низким и, возможно, с большей уверенностью, к более высоким температурам, чем те, которые были охвачены экспериментом.

По оценке разработчика общая неопределенность в диапазоне составов данной калибровки, оценивается примерно в 25°C между 600° и 950°C; однако при температуре выше 1200°C она может значительно превышать 50°C. Эти оценки погрешности калибровки относятся к абсолютному значению температуры, полученному из одного измерения $\ln K^1_D$ (при условии отсутствия аналитической ошибки и шпинели лишенной Fe^{3+}). Относительные неопределенности гораздо ниже: Ассоциации, уравновешенные при температурах, расходящихся всего в 10°, должны быть различимы. Однако такое разрешение возможно только на основе точного анализа минералов, охватывающего диапазон Y_{Cr} , при почти постоянной и низкой доле Fe^{3+} . точное вычисление Fe^{3+} из анализа микрозондов требует полного анализа шпинели, который должен включать Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni и Zn. Для Cr-обогащенной шпинели при 1000°C ($\partial T/\partial P$) установлено, что она составляет около 4 градусов на килобару.

В статье Дж. Аллана, Р. Сэка, Р. Батизы (Allan et al., 1988) [35], посвященной петрологии вкрапленников шпинелида в лавах одной из свит тихоокеанских MORB, было предложено упрощенное относительно модели Сэка (1982) [184] описание идеального взаимного раствора этого минерала. При этом авторы пренебрегали эффектом давления, полагая, что его влияние на состав шпинели в рассматриваемом диапазоне кристаллизации относительно невелико по сравнению с влиянием изменения состава вмещающей лавы. Поэтому, для реакции обмена Fe-Mg между шпинелью и силикатной жидкостью может быть записано следующее выражение:

$$\ln K_D^{Sp-Liq} = -\frac{\Delta \bar{G}_{ex}^0}{RT} + \frac{\Delta \mu_{23}^0}{RT} (X_3) + \frac{\Delta \mu_{24}^0}{RT} (X_4) + \frac{\Delta \mu_{25}^0}{RT} (X_5) ,$$

где

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{ex}^0 &= (\bar{G}_{MgO}^0 - \bar{G}_{FeO}^0)^{Liq} + (\bar{G}_{FeAl_2O_4}^0 - \bar{G}_{MgAl_2O_4}^0)^{Sp} , \\ \Delta \mu_{23}^0 &= (\bar{G}_{MgCr_2O_4}^0 + \bar{G}_{FeAl_2O_4}^0)^{Sp} - (\bar{G}_{FeCr_2O_4}^0 + \bar{G}_{MgAl_2O_4}^0)^{Sp} , \\ \Delta \mu_{24}^0 &= (\frac{1}{2}\bar{G}_{Mg_2TiO_4}^0 + \bar{G}_{FeAl_2O_4}^0)^{Sp} - (\frac{1}{2}\bar{G}_{Fe_2TiO_4}^0 + \bar{G}_{MgAl_2O_4}^0)^{Sp} , \\ \Delta \mu_{25}^0 &= (\bar{G}_{MgFe_2O_4}^0 + \bar{G}_{FeAl_2O_4}^0)^{Sp} - (\bar{G}_{Fe_3O_4}^0 + \bar{G}_{MgAl_2O_4}^0)^{Sp} , \end{aligned}$$

$$X_3 = \frac{1}{2}n_{Cr^{3+}}^{Sp}, \quad X_4 = n_{Ti^{4+}}^{Sp}, \quad X_5 = \frac{1}{2}n_{Fe^{3+}}^{Sp},$$

а члены n_i представляют собой количество катионов i в формульной единице на основе трех катионов. В случае незначительных содержаний титана, третьим членом в уравнении можно пренебречь. Аппроксимируя $\Delta\mu_{23}^\circ = 4,80$ ккал/моль и $\Delta\mu_{25}^\circ = 6,39$ ккал/моль, а $\Delta\mu_{25}^\circ = 4/3 \Delta\mu_{23}^\circ$, уравнение было сведено к следующему:

$$\ln K_D^{Sp-Liq} = -\Delta\bar{G}_{ex}^0/RT + (4.80/RT)Y, \quad \text{где} \quad Y = X_3 + (4/3)X_5.$$

Й. Нелл и Б. Вуд (Nell, Wood, 1989) [153] предложили модель четырехкомпонентного твердого раствора шпинелида в системе $Fe_3O_4 - MgFe_2O_4 - FeAl_2O_4 - MgAl_2O_4$, в которой используется разложение колебательной части свободной энергии Гиббса твердого раствора в ряд Тейлора как по параметрам порядка, так и по параметрам состава. Состав шпинелида в этой системе может быть описан в терминах фиктивных нормальных и обратных компонентов: 1. $Mg(Al)_2O_4$, 2. $Al(MgAl)O_4$, 3. $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$, 4. $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$, 5. $Fe^{2+}(Al)_2O_4$, 6. $Al(Fe^{2+}Al)O_4$, 7. $Mg(Fe^{3+})_2O_4$, 8. $Fe^{3+}(MgFe^{3+})O_4$.

В этой системе есть два независимых вектора композиционного обмена ($Fe^{2+}Mg^{-1}$ и $Fe^{3+}Al^{-1}$), и для выражения валового химического состава твердого раствора требуются два параметра состава (r_1, r_2): $r_1 = 1 - (X_{Mg}^{tet} + 2X_{Mg}^{oct})$ и $r_2 = \frac{1}{2}(X_{Al}^{tet} + 2X_{Al}^{oct})$. Кроме того, для фиктивных компонентов могут быть записаны четыре межпозиционные катионообменные реакции, три из которых являются независимыми:

$$\begin{aligned} Fe_{tet}^{2+} + Al_{oct} &= Fe_{oct}^{2+} + Al_{tet}, \\ Fe_{tet}^{2+} + Fe_{oct}^{3+} &= Fe_{oct}^{2+} + Fe_{tet}^{3+}, \\ Mg_{tet} + Al_{oct} &= Mg_{oct} + Al_{tet}, \\ Mg_{tet} + Fe_{oct}^{3+} &= Mg_{oct} + Fe_{tet}^{3+}. \end{aligned}$$

Они определяют три параметра порядка (s_1, s_2 и s_3) которые характеризуют распределения катионов в твердом растворе: $s_1 = X_{Al}^{oct} - \frac{1}{2}X_{Al}^{tet}$, $s_2 = X_{Fe^{3+}}^{oct} - \frac{1}{2}X_{Fe^{3+}}^{tet}$ и $s_3 = 2X_{Mg}^{oct}$. Таким образом, существует всего пять независимых параметров, которые необходимы для полной характеристики любого твердого раствора в системе $Fe_3O_4 - MgFe_2O_4 - FeAl_2O_4 - MgAl_2O_4$. Таким образом, концентрации ионов на единицу структурной формулы определяются:

$$\begin{aligned} X_{Mg}^{tet} &= 1 - r_1 - s_3, \quad X_{Mg}^{oct} = s_3, \\ X_{Al}^{tet} &= r_2 - s_1, \quad X_{Al}^{oct} = r_2 + s_1, \\ X_{Fe^{2+}}^{tet} &= r_1 + s_1 + s_2 + s_3 - 1, \quad X_{Fe^{2+}}^{oct} = 1 - s_1 - s_2 - s_3, \\ X_{Fe^{3+}}^{tet} &= 1 - s_2 - r_2, \quad X_{Fe^{3+}}^{oct} = 1 + s_2 - r_2. \end{aligned}$$

Вслед за Р. Сэком (1982) разработчики этой модели свободную энергию Гиббса твердого раствора шпинелида (G) выражали через объединение конфигурационной энтропии раствора (S_{conf}) и колебательной части свободной энергии Гиббса (G^*):

$$G = G^* - TS_{conf}.$$

Колебательную часть свободной энергии Гиббса аппроксимирована разложением в ряд Тейлора второй степени в терминах выбранного состава и параметров порядка. Члены первой степени в таком разложении описывают условия равновесия в идеальном твердом растворе, а неидеальность должна учитываться членами более высокого порядка:

$$G^* = g_0 + g_{r_1}r_1 + g_{r_2}r_2 + g_{s_1}s_1 + g_{s_2}s_2 + g_{s_3}s_3 + g_{r_1r_1}r_1^2 + g_{r_2r_2}r_2^2 + g_{s_1s_1}s_1^2 + g_{s_2s_2}s_2^2 + g_{s_3s_3}s_3^2 + g_{r_1r_2}r_1r_2 + g_{r_1s_1}r_1s_1 + g_{r_1s_2}r_1s_2 + g_{r_1s_3}r_1s_3 + g_{r_2s_1}r_2s_1 + g_{r_2s_2}r_2s_2 + g_{r_2s_3}r_2s_3 + g_{s_1s_2}s_1s_2 + g_{s_1s_3}s_1s_3 + g_{s_2s_3}s_2s_3,$$

где параметры g_n - коэффициенты разложения в ряд.

Химический потенциал любого «фиктивного» компонента получается путем частного дифференцирования свободной энергии твердого раствора по каждому из параметров порядка и состава. Так для герцинита это выражение имеет вид:

$$\begin{aligned} \mu_{Fe^{2+}(AlAl)O_4} = & g_0 + g_{r_1} + g_{r_2} + g_{s_1} - g_{r_1r_1}r_1^2 - g_{r_2r_2}r_2^2 - g_{s_1s_1}s_1^2 - g_{s_2s_2}s_2^2 - g_{s_3s_3}s_3^2 \\ & + (2g_{r_1r_1} + g_{r_1r_2} + g_{r_1s_1})r_1 + (2g_{r_2r_2} + g_{r_1r_2} + g_{r_2s_1})r_2 \\ & + (2g_{s_1s_1} + g_{r_1s_1} + g_{r_2s_1})s_1 + (g_{r_1s_2} + g_{r_2s_2} + g_{s_1s_2})s_2 \\ & + (g_{r_1s_3} + g_{r_2s_3} + g_{s_1s_3})s_3 - g_{r_1r_2}r_1r_2 - g_{r_1s_1}r_1s_1 - g_{r_1s_2}r_1s_2 - g_{r_1s_3}r_1s_3 \\ & - g_{r_2s_1}r_2s_1 - g_{r_2s_2}r_2s_2 - g_{r_2s_3}r_2s_3 - g_{s_1s_2}s_1s_2 - g_{s_1s_3}s_1s_3 - g_{s_2s_3}s_2s_3 \\ & + RT[2 \ln(X_{Al}^{oct}) + \ln(X_{Fe^{2+}}^{tet}) - 2 \ln 2] \end{aligned}$$

В своей следующей работе (Nell, Wood, 1991) [154], которая идейно и методически является продолжением обсуждаемой выше, эти исследователи предложили более сложную термодинамическую модель шпинелида в системе Fe_3O_4 - $FeCr_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ - $FeAl_2O_4$. Количество фиктивных компонентов было увеличено с восьми до десяти: 1. $Mg(Al)_2O_4$, 2. $Al(MgAl)O_4$, 3. $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$, 4. $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$, 5. $Fe^{2+}(Al)_2O_4$, 6. $Al(Fe^{2+}Al)O_4$, 7. $Mg(Fe^{3+})_2O_4$, 8. $Fe^{3+}(MgFe^{3+})O_4$, 9. $Fe^{2+}(Cr)_2O_4$, 10. $Mg(Cr)_2O_4$. Это повлекло за собой необходимость трёх параметров состава:

$$r_1 = 1 - (X_{Mg}^{tet} + 2X_{Mg}^{oct}), \quad r_2 = \frac{1}{2}(X_{Al}^{tet} + 2X_{Al}^{oct}) \quad \text{и} \quad r_3 = X_{Cr}^{oct}.$$

Между фиктивными миналами как и в предыдущей модели возможно записать четыре реакции межпозиционного катионного обмена и три независимых параметра

порядка оставлены прежними. Появление дополнительного параметра состава несколько усложнило систему уравнений для выражения концентраций ионов на единицу структурной формулы:

$$X_{Mg}^{tet} = 1 - r_1 - s_3, \quad X_{Mg}^{oct} = s_3,$$

$$X_{Al}^{tet} = r_2 - s_1, \quad X_{Al}^{oct} = r_2 + s_1,$$

$$X_{Fe^{2+}}^{tet} = r_1 + r_3 + s_1 + s_2 + s_3 - 1, \quad X_{Fe^{2+}}^{oct} = 1 - r_3 - s_1 - s_2 - s_3,$$

$$X_{Fe^{3+}}^{tet} = 1 - s_2 - r_2 - r_3, \quad X_{Fe^{3+}}^{oct} = 1 + s_2 - r_2 - r_3.$$

$$X_{Cr}^{tet} = 0, \quad X_{Cr}^{oct} = 2r_3$$

Несмотря на то, что при аппроксимации, как и в предыдущем случае, использовалось разложение Тейлора второй степени, увеличение параметров ожидаемо значительно усложнило результирующие выражения. Так уравнение для G^* образовано суммой из 28 слагаемых (против 21 в предыдущей модели), а выражение для химического потенциала герцинита ($\mu_{Fe^{2+}(AlAl)O_4}$) составлено из 43 членов против 34.

Калибровка представленной модели проводилась как на уже существующих экспериментальных данных, так и на специально проведенных для этого исследования серии экспериментов по измерению электропроводности и термо-ЭДС шпинелидов при температуре от 600°C до 1400°C и давлении 1 атм.

Р. Сэком и М. Гиорсо в рамках обширной программы по разработке внутренне согласованных термодинамических моделей твердых растворов для породообразующих минералов, которые легли в основу программного комплекса MELTS (Ghiorso, Sack, 1995, Ghiorso et al., 2002) [92,93], была предпринята разработка модели шпинелида, имеющего петрологический интерес.

В качестве промежуточного результата, в начале, была представлена модель $(Fe,Mg)(Al,Fe^{3+})_2O_4 - (Fe,Mg)_2TiO_4$ шпинелей (Sack, Ghiorso, 1991a) [188]. При ее формулировке полагалось, что Ti^{4+} занимает только октаэдрические позиции и отсутствуют эффекты взаимодействия катионов ближнего порядка. В отличие от предыдущей модели (Sack, 1982) [184], в которой учитывались только параметры состава, вслед за моделью (Nell, Wood, 1989) [153], для характеристики твердого раствора разработчики ввели как композиционные параметры, так и параметры упорядочения. Молярная колебательная энергия Гиббса G^* этих шпинелей может быть удовлетворительно описана разложением Тейлора второй степени по линейно независимым композиционным (X_i, X_j) и упорядочивающим переменным (s_k, s_l):

$$\bar{G}^* = g_0 + \sum_i \left[g_i X_i + g_{ii} X_i^2 + \sum_{j < i} g_{ij} X_i X_j \right] + \sum_i \sum_k [g_{ik} X_i s_k] + \sum_k \left[g_k s_k + g_{kk} s_k^2 + \sum_{l < k} g_{kl} s_k s_l \right]$$

где g_0 , g_i , g_k , g_{ii} , g_{ij} , g_{ik} , g_{kk} , g_{kl} и т. д. - коэффициенты Тейлора членов первой и второй степени. В качестве параметров состава были выбраны: $X_2 = X_{Mg^{2+}}^{tet} + 2X_{Mg^{2+}}^{oct}$, $X_4 = 2X_{Ti^{4+}}^{oct}$, $X_5 = X_{Fe^{3+}}^{tet} + 2X_{Fe^{3+}}^{oct}$, где oct – октаэдрическая, а tet – тетраэдрическая позиции. Зависимая переменная состава X_1 задается выражением: $X_1 = 1 - X_2 - X_4 - X_5$. В качестве переменных упорядочения были выбраны: $s_1 = X_{Mg^{2+}}^{tet} - 2X_{Mg^{2+}}^{oct}$, $s_2 = 2X_{Al^{3+}}^{oct} - X_{Al^{3+}}^{tet}$, $s_4 = 2X_{Fe^{3+}}^{oct} - 2X_{Fe^{3+}}^{tet}$. Учитывая формально-ограничительные требования на количество катионов по позициям $1 = X_{Fe^{2+}}^{tet} + X_{Mg^{2+}}^{tet} + X_{Al^{3+}}^{tet} + X_{Fe^{3+}}^{tet}$ и $1 = X_{Fe^{2+}}^{oct} + X_{Mg^{2+}}^{oct} + X_{Al^{3+}}^{oct} + X_{Fe^{3+}}^{oct} + X_{Ti^{4+}}^{oct}$, можно получить выражения, которые связывают молярные доли катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях с параметрами состава и порядка:

$$\begin{aligned} X_{Mg^{2+}}^{tet} &= (X_2 + s_1)/2, \\ X_{Fe^{2+}}^{tet} &= X_4 + s_2 + s_4 - (X_2 + s_1)/2, \\ X_{Fe^{3+}}^{tet} &= X_5 - s_4, \\ X_{Al^{3+}}^{tet} &= 1 - X_4 - X_5 - s_2, \\ X_{Mg^{2+}}^{oct} &= (X_2 - s_1)/4, \\ X_{Fe^{2+}}^{oct} &= (1 - s_2 - s_4)/2 - (X_2 - s_1)/4, \\ X_{Fe^{3+}}^{oct} &= (X_5 + s_4)/2, \\ X_{Al^{3+}}^{oct} &= (1 - X_4 - X_5 + s_2)/2, \\ X_{Ti^{4+}}^{oct} &= X_4/2. \end{aligned}$$

Для определения молярной свободной энергии Гиббса шпинелевого раствора, как и в предыдущих моделях, объединялись выражения для молярной колебательной энергии Гиббса (G^*) с выражением для идеальной молярной конфигурационной энтропии (S^{IC}): $\bar{G} = \bar{G}^* - T\bar{S}^{IC}$. Эти параметры в модели формулируются как:

$$\begin{aligned} \bar{G}^* &= (1 - X_2/2 - X_4 - X_5 + s_1/2 - s_2)\bar{G}_1^* + (s_2 - X_2/2 - s_2/2)(\bar{G}_1^* + \bar{G}_{1'1}^*) + \\ &+ (X_2/2 - s_1/2)\bar{G}_2^* + (X_2/2 - s_1/2)(\bar{G}_2^* + \bar{G}_{2'2}^*) + X_4\bar{G}_4^* + (X_5 - s_4)\bar{G}_5^* + s_4(\bar{G}_5^* + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \Delta \bar{G}_{5'5}^*) + (1 - X_2/2 - X_4 - X_5 + s_1/2 - s_2)(s_2 - X_2/2 - s_1/2)W_{1'1} + (1 - \\
& X_2/2 - X_4 - X_5 + s_1/2 - s_2)(X_2/2 - s_1/2)W_{FeMg}^{oct} + (1 - X_2/2 - X_4 - X_5 + s_1/2 - \\
& s_2)(X_2/2 + s_1/2)W_{12'} + (1 - X_2/2 - X_4 - X_5 + s_1/2 - s_2)X_4W_{14} + (1 - X_2/2 - X_4 - \\
& X_5 + s_1/2 - s_2)(X_5 - s_4)W_{15} + (1 - X_2/2 - X_4 - X_5 + s_1/2 - s_2)s_4W_{15'} + \\
& (s_2 - X_2/2 - s_1/2)(X_2/2 - s_1/2)W_{1'2} + (s_2 - X_2/2 - s_1/2)(X_2/2 + s_1/2)W_{FeMg}^{tet} + \\
& (s_2 - X_2/2 - s_1/2)X_4W_{1'4} + (s_2 - X_2/2 - s_1/2)(X_5 - s_4)W_{1'5} + (s_2 - X_2/2 - \\
& s_1/2)s_4W_{1'5'} + (X_2/2 - s_1/2)(X_2/2 + s_1/2)W_{2'2} + (X_2/2 - s_1/2)X_4W_{24} + \\
& (X_2/2 - s_1/2)(X_5 - s_4)W_{25} + (X_2/2 - s_1/2)s_4W_{25'} + (X_2/2 - s_1/2)X_4W_{2'4} + \\
& (X_2/2 - s_1/2)(X_5 - s_4)W_{2'5} + (X_2/2 - s_1/2)s_4W_{2'5'} + X_4(X_5 - s_4)W_{45} + X_4s_4W_{45'} + \\
& (X_{55} - s_4)s_4W_{5'5} \text{ и} \\
& \bar{S}^{IC} = -R \left[\frac{X_2+s_1}{2} \ln \left(\frac{X_2+s_1}{2} \right) + \left(X_4 + s_2 + s_4 - \frac{X_2+s_1}{2} \right) \ln \left(X_4 + s_2 + s_4 - \frac{X_2+s_1}{2} \right) + \right. \\
& (X_5 - s_4) \ln(X_5 - s_4) + (1 - X_4 - X_5 - s_2) \ln(1 - X_4 - X_5 - s_2) + \left(\frac{X_2-s_1}{2} \right) \ln \left(\frac{X_2-s_1}{4} \right) + \\
& \left(1 - s_2 - s_4 - \frac{X_2-s_1}{2} \right) \ln \left(\frac{1-s_2-s_4}{2} - \frac{X_2-s_1}{4} \right) + (X_5 - s_4) \ln \left(\frac{X_5-s_4}{2} \right) + (1 - X_4 - X_5 + \\
& s_2) \ln \left(\frac{1-X_4-X_5+s_2}{2} \right) + (X_4) \ln \left(\frac{X_4}{2} \right) \left. \right].
\end{aligned}$$

Из полученного таким образом выражения для свободной энергии твердого раствора, используя расширенную форму уравнения Даркена, были выведены выражения для химических потенциалов компонентов шпинели:

$$\mu_j = \bar{G} + \sum_i n_{i,j} (1 - X_i) \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial X_i} \right)_{\frac{X_k}{X_i}, s_m} + \sum_i (q_{i,j} - s_i) \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial s_i} \right)_{X_k, s_l},$$

где $n_{i,j}$ и $q_{i,j}$ относятся к числу молей X_i и s_i , соответственно, в одном моле компонента j .

В окончательном варианте модель (Sack and Ghiorso 1991b) [189] была распространена на Cr-содержащие системы, то есть предназначена для моделирования шести-компонентных растворов шпинелида системы $(Fe^{2+}, Mg)(Al, Fe^{3+}, Cr)_2O_4 - (Fe, Mg)_2TiO_4$. Увеличение размерности системы повлекло за собой появление двух дополнительных параметров состава и порядка: $X_3 = X_{Cr^{3+}}^{tet} + 2X_{Cr^{3+}}^{oct}$ и $s_3 = \frac{1}{2}[2X_{Cr^{3+}}^{oct} - X_{Cr^{3+}}^{tet}]$. Включение этих параметров для расширенной системы приводит к следующему набору линейно независимых композиционных переменных (X_2, X_3, X_4, X_5) и переменных порядка (s_1, s_2, s_3, s_4). Ограничения на количественные распределения катионов по позициям приобретают вид: $1 = X_{Fe^{2+}}^{tet} + X_{Mg^{2+}}^{tet} + X_{Al^{3+}}^{tet} + X_{Cr^{3+}}^{tet} + X_{Fe^{3+}}^{tet}$ и $1 = X_{Fe^{2+}}^{oct} +$

$X_{Mg^{2+}}^{oct} + X_{Al^{3+}}^{oct} + X_{Cr^{3+}}^{oct} + X_{Fe^{3+}}^{oct} + X_{Ti^{4+}}^{oct}$. Мольные доли катионов для тетраэдрической и октаэдрической позиций определяются как:

$$\begin{aligned} X_{Mg^{2+}}^{tet} &= (X_2 + s_1)/2, \quad X_{Fe^{2+}}^{tet} = X_4 + s_2 + s_3 + s_4 - (X_2 + s_1)/2, \quad X_{Fe^{3+}}^{tet} = X_5 - s_4, \\ X_{Al^{3+}}^{tet} &= 1 - X_3 - X_4 - X_5 - s_2, \quad X_{Cr^{3+}}^{tet} = X_3 - s_3, \quad X_{Mg^{2+}}^{oct} = (X_2 + s_1)/4, \quad X_{Fe^{2+}}^{oct} = \\ &= (1 - s_2 - s_3 - s_4)/2 - (X_2 - s_1)/4, \quad X_{Fe^{3+}}^{oct} = (X_5 + s_4)/2, \quad X_{Al^{3+}}^{oct} = \\ &= (1 - X_3 - X_4 - X_5 + s_2)/2, \quad X_{Cr^{3+}}^{oct} = (X_3 + s_3)/2, \quad X_{Ti^{4+}}^{oct} = X_4/2 \end{aligned}$$

Выражения для молярной колебательной энергии Гиббса (G^*) и молярной конфигурационной энтропии (S^{IC}) приобретают значительно более сложный вид:

$$\begin{aligned} \bar{G}^* &= \bar{G}_1^* + [1/2(W_{FeMg}^{oct} + W_{24} - W_{14} + \Delta\bar{G}_{24}^0) + 1/4(\Delta\bar{G}_X^0 + \Delta\bar{G}_{EX}^0) + \bar{G}_2^* - \bar{G}_1^*]X_2 + \\ &+ (W_{13'} + \Delta\bar{G}_{3'3}^* + \bar{G}_3^* - \bar{G}_1^*)X_3 + (W_{14} + \bar{G}_4^* - \bar{G}_1^*)X_4 + (W_{15} + \bar{G}_5^* - \bar{G}_1^*)X_5 + \\ &+ [1/2(W_{24} - W_{14} - W_{FeMg}^{oct} + \Delta\bar{G}_{24}^0) + 1/4(\Delta\bar{G}_X^0 + \Delta\bar{G}_{EX}^0)]s_1 + (W_{1'1} + \Delta\bar{G}_{1'1}^*)s_2 + \\ &+ (W_{15'} - W_{15} + \Delta\bar{G}_{5'5}^*)s_4 - 1/4(W_{FeMg}^{tet} + W_{FeMg}^{oct} + \Delta\bar{G}_X^0)X_2^2 - W_{13'}X_3^2 - W_{14}X_4^2 - \\ &- W_{15}X_5^2 - 1/4(W_{FeMg}^{tet} + W_{FeMg}^{oct} - \Delta\bar{G}_X^0)s_1^2 - W_{1'1}s_2^2 - W_{5'5}s_4^2 + [1/2(W_{FeMg}^{tet} - W_{FeMg}^{oct} + \\ &+ W_{13'} - W_{23'} - \Delta\bar{G}_{EX}^0) + W_{3'4} - W_{3'4} + \Delta\bar{G}_{24}^0]X_2X_3 + [1/2(W_{FeMg}^{tet} + W_{14} - W_{24} - \\ &- \Delta\bar{G}_{24}^0) + 1/4(\Delta\bar{G}_X^0 - \Delta\bar{G}_{EX}^0)]X_2X_4 + [1/2(W_{2'5} - W_{1'5} + W_{1'1} - W_{2'2}) + \Delta\bar{G}_{25}^0]X_2X_5 + \\ &+ 1/2(W_{FeMg}^{oct} - W_{FeMg}^{tet})X_2s_1 + [1/2(W_{FeMg}^{tet} - W_{FeMg}^{oct} + W_{1'1} - W_{2'2} - \Delta\bar{G}_{EX}^0) + W_{2'4} - \\ &- W_{1'4} + \Delta\bar{G}_{25}^0]X_2s_2 + [1/2(W_{FeMg}^{tet} - W_{FeMg}^{oct} + W_{1'5} - W_{2'5} + W_{15'} - W_{25'} + W_{2'2} - W_{1'1} - \\ &- \Delta\bar{G}_{EX}^0) + W_{45'} - W_{45} - \Delta\bar{G}_{24}^0 + \Delta\bar{G}_{25}^0]X_2s_4 + (W_{3'4} - W_{13'} - W_{14})X_3X_4 + \\ &+ (W_{3'5} - W_{13'} - W_{15})X_3X_5 + 1/2(W_{FeMg}^{tet} + W_{FeMg}^{oct} + W_{13'} - W_{23'} - \Delta\bar{G}_X^0)X_3s_1 + \\ &+ (W_{1'3'} - W_{13'} - W_{1'1})X_3s_2 + (W_{3'5'} - W_{3'5} + W_{15} - W_{15'})X_3s_4 + (W_{45} - W_{14} - \\ &- W_{15})X_4X_5 + [1/2(W_{FeMg}^{tet} + W_{14} - W_{24} - \Delta\bar{G}_{24}^0) + 1/4(\Delta\bar{G}_{EX}^0 - \Delta\bar{G}_X^0)]X_4s_1 + \\ &+ (W_{1'4} - W_{14} - W_{1'1})X_4s_2 + (W_{45'} - W_{45} + W_{15} - W_{15'})X_4s_4 + 1/2(W_{2'5} - W_{1'5} + \\ &+ W_{1'1} - W_{2'2})X_5s_1 + (W_{1'5} - W_{15} - W_{1'1})X_5s_2 + (W_{15} - W_{15'} - W_{5'5})X_5s_4 + \\ &+ 1/2(W_{FeMg}^{tet} - W_{FeMg}^{oct} + W_{1'1} - W_{2'2} - \Delta\bar{G}_X^0)s_1s_2 + 1/2(W_{FeMg}^{tet} + W_{FeMg}^{oct} + W_{15'} - W_{25'} + \\ &+ W_{1'5} - W_{2'5} + W_{2'2} - W_{1'1} - \Delta\bar{G}_X^0)s_1s_4 + (W_{15} - W_{15'} + W_{1'5'} - W_{1'5})s_2s_4; \\ \bar{S}^{IC} &= -R \left[\left(\frac{X_2+s_1}{2} \right) \ln \left(\frac{X_2+s_1}{2} \right) + \left(X_3 + X_4 + s_2 + s_4 - \frac{X_2+s_1}{2} \right) \ln \left(X_3 + X_4 + s_2 + s_4 - \right. \right. \\ &\left. \left. \frac{X_2+s_1}{2} \right) + (X_5 - s_4) \ln(X_5 - s_4) + (1 - X_3 - X_4 - X_5 - s_2) \ln(1 - X_3 - X_4 - X_5 - \right. \end{aligned}$$

$$s_2) + (2X_3) \ln(X_3) + \left(\frac{X_2-s_1}{2}\right) \ln\left(\frac{X_2-s_1}{4}\right) + \left(1 - X_3 - s_2 - s_4 - \frac{X_2-s_1}{2}\right) \ln\left(\frac{1-X_3-s_2-s_4-\frac{X_2-s_1}{2}}{2}\right) - \frac{X_2-s_1}{4} + (X_5 + s_4) \ln\left(\frac{X_5+s_4}{2}\right) + (1 - X_3 - X_4 - X_5 + s_2) \ln\left(\frac{1-X_3-X_4-X_5+s_2}{2}\right) + (X_4) \ln\left(\frac{X_4}{2}\right)].$$

Для описания системы использовано 37 независимых термодинамических параметров, которые отождествлены с коэффициентами разложения Тейлора второй степени, являются постоянными, независимыми от температуры (то есть отсутствуют избыточные колебательные энтропии смешения).

А.А. Арискин совместно с автором настоящей диссертации (Ariskin, Nikolaev, 1996) [40] использовали идеальную модель твердого раствора хромшпинелида, соответствующую стехиометрической схеме термохимической модели (Sack, 1982) [184] для калибровки геотермометра минерал-расплав для расчета ликвидусных равновесий шестикомпонентного шпинелида с базальтовым расплавом (см. Гл. 4).

А. Пустоветов и П. Рёдер представили свою модель шестикомпонентного ($\text{Mg-Fe}^{2+}\text{-Al-Cr-Ti-Fe}^{3+}$) твердого раствора шпинелида (Poustovetov, Roeder, 2001) [175]. Также, как и предшествующая модель SPINMELT, она ориентирована на моделирование ликвидусных равновесий в базальтовых системах. Принятый при ее формулировке, упрощенный относительно модели Сэка-Гиорсо (1991), подход заключается в использовании формализма регулярного раствора для хромшпинелидов с фиксированным распределением катионов. Разработчики отказались от переменных порядка, оставив только композиционные параметры, аналогичные переменным (Sack, Ghiorso, 1991b) [189]: $X_2 = N_{Mg}$, $X_3 = N_{Cr}/2$, $X_4 = N_{Ti}$, $X_5 = N_{Fe^{3+}}/2$, где N_i - количество катиона i в формуле шпинели в пересчете на четырех кислородный базис. Из-за отсутствия переменных порядка, результирующее распределение катионов выглядит по-другому: $X_{Fe^{2+}}^{tet} = (1 + X_4 - X_2)/(1 + X_4)$, $X_{Mg}^{tet} = X_2/(1 + X_4)$, $X_{Mg}^{oct} = X_2X_4/2(1 + X_4)$, $X_{Fe^{2+}}^{oct} = (1 + X_4 - X_2)X_4/2(1 + X_4)$, $X_{Al}^{oct} = 1 - X_3 - X_4 - X_5$, $X_{Cr}^{oct} = X_3$, $X_{Ti}^{oct} = X_4/2$, $X_{Fe^{3+}}^{oct} = X_5$. Требования по количественному распределению катионов по позициям позволяют охарактеризовать особенности модели: $X_{Mg}^{tet} + X_{Fe^{2+}}^{tet} = 1$, $X_{Cr}^{oct} + X_{Al}^{oct} + X_{Ti}^{oct} + X_{Fe^{3+}}^{oct} + X_{Mg}^{oct} + X_{Fe^{2+}}^{oct} = 1$, $X_{Mg}^{tet} + X_{Fe^{2+}}^{tet} = X_{Ti}^{oct}$, $X_{Mg}^{tet}X_{Fe^{2+}}^{oct}/X_{Mg}^{oct}X_{Fe^{2+}}^{tet} = 1$.

Вывод выражений химических потенциалов миналов шпинели соответствует методике, предложенной Сэком и Гиорсо (1991b) [189]. В результате упрощения модели были получены значительно более компактные уравнения для молярной колебательной энергии Гиббса (G^*) и конфигурационной энтропии твердого раствора шпинели (S^{IC}). G^* представлена в виде ряда разложения Тейлора второй степени по выбранным независимым переменным состава, что соответствует формализму симметричного регулярного раствора. Конфигурационная часть свободной энергии Гиббса рассчитывается исходя из предположения, что в структуре шпинели не существует ближнего порядка, за исключением связанной природы замещения $2(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Fe}^{3+}) = (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) \text{Ti}$. Окончательные выражения химических потенциалов выбранных миналов твердого раствора шпинели (например, для минала sp): $\mu_{sp} = G + (1 - X_2) \partial G / \partial X_2 - X_3 \partial G / \partial X_3 - X_4 \partial G / \partial X_4 - X_5 \partial G / \partial X_5 = G_{2'}^* + W_{tet}(1 - X_2)(1 + X_4 - X_2) + \Delta G_{23}^0 X_3(1 - X_2) + \Delta G_{24}^0 X_4(1 - X_2) + \Delta G_{25}^0 X_5(1 - X_2) + W_{1'3'} X_3(X_3 + X_4 + X_5) + W_{1'4'} X_4(X_3 + X_4 + X_5) + W_{1'5'} X_5(X_3 + X_4 + X_5) - W_{3'4'} X_3 X_4 - W_{3'5'} X_3 X_5 - W_{4'5'} X_4 X_5 + RT[\ln(X_2/(1 + X_4)) + 2 \ln(1 - X_3 - X_4 - X_5)]$. Неизвестные коэффициенты в этих уравнениях были получены путем множественной линейной регрессии опубликованных экспериментальных данных.

1.3. ЭВМ-модели для расчета равновесия шпинелид-расплав.

ЭВМ-программы – наиболее «скоропортящийся» продукт научной деятельности, т.к. стремительно меняются компьютеры, операционные системы и языки программирования, да и программные коды редко бывают опубликованы. В результате о программах 40-летней давности остаются лишь скупые строчки в публикациях, лишь констатирующие их былое существование.

Наиболее ранняя свободно распространяемая программа, упоминание о которой удалось обнаружить, это - алгоритмическая реализация модели М. Ванье (Vannier, 1977) [209], которая была написана на языке PL1 и позволяла рассчитывать активность шпинели, зная температуру, давление и химический анализ шпинели.

Программа EQUIL - первая компьютерная программа, предоставляющая возможность моделирования кристаллизации шпинелида в базальтовых системах, была представлена Р.Нильсеном и Дунганом в 1983 году (Nielsen. Dungan, 1983) [157]. Уравнения, используемые в этой программе, представляют температурные зависимости коэф-

фициентов распределения компонентов (катионов или оксидов) между твердыми фазами и расплавом. Они были откалиброваны на существовавшей на тот момент весьма ограниченной выборке 1-атмосферных экспериментов. Для шпинелида были получены две различные калибровки: для содержащих и не содержащих ионы Fe^{3+} шпинелидов. Являясь в свое время пионерской, на сегодня эта программа имеет только историческое значение.

Программы семейства MELTS – это универсальный программный комплекс, предназначенный для моделирования широкого спектра процессов магматической эволюции (Ghiorso, Sack, 1995, Ghiorso et al., 2002) [92,93], который сегодня активно развивается. На сегодня расчеты можно проводить как автономно на компьютере пользователя, так и в он-лайн режиме на сервере разработчиков. Это наиболее последовательная и строгая с физико-химической точки зрения система, моделирующая фазовые равновесия 30 минералов, в том числе и шпинелида. Моделирование равновесия шпинелид - расплав основано на объединении несимметричной регулярной термодинамической модели твердого раствора шпинелида, учитывающей дальнейшее катионное взаимодействие (Sack, Ghiorso, 1991b) [189] с регулярной моделью расплава. Равновесие хромшпинелид - расплав описывается пятью уравнениями для реакций образования хромитового, герцинитового, магнетитового, шпинелевого и ульвошпинелевого минералов. В более поздних версиях (модель pMELTS) кристаллизация шпинелида рассчитывается с учетом восьми минералов: к уже существующим были добавлены магнезиохромитовый, магнезиоферритовый и кандилитовый (Mg_2TiO_4).

Продекларированные в ранней публикации (Ghiorso, Sack, 1995) [92], пределы применимости программы в 900-1700°C по температуре и до 40 кбар по давлению, впоследствии были изменены. В более поздних публикациях (<http://melts.ofm-research.org/>) температурный интервал определен в 500-2000°C, а максимальное давление - в 20 кбар. Для моделирования фазовых равновесий перидотитов в условиях магматических процессов мантии (10-30 кбар, 1000-2500°C) была представлена специальная калибровка, получившая название pMELTS (Ghiorso et al., 2002) [93]. В последующих реализациях (Gualda, Ghiorso, 2015; Harmon et al., 2018) [96,98] калибровка модели шпинелид-расплав оставалась без изменений.

Программа SPINMELT (ver 1.0) (Ariskin, Nikolaev, 1996) [40] использует идеальную модель твердого раствора хромшпинелида, соответствующую стехиометрической

схеме термохимической модели (Sack, 1982) [184], и субидеальную двупозиционную модель расплава (Nielsen, Dungan, 1983) [157]. Для учета неидеальности расплава в регрессионные уравнения в качестве предикторов (независимых переменных) добавлялись структурно-химические параметры расплава, такие как $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Na}+\text{K})$, NBO/T (Mysen, Richet, 2005) [151]. В этой программе используется алгоритм итерационного решения пяти регрессионных уравнений, описывающих реакцию образования хромитового минала, обменные равновесия Cr/Al , Mg/Fe^{2+} и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, а также коэффициент распределения Ti между шпинелидом и расплавом.

Программа калибровалась только на 1-атмосферных экспериментах, проведенных в температурном интервале 1150-1500°C, и не рекомендовалась к использованию для моделирования кристаллизации высокоглинозёмистой шпинели (>25 мас.% Al_2O_3) из высокоглинозёмистых базитов.

В начале, реализованная в виде консольной фортран программы модель была доведена до полноценного Windows-приложения. Кроме того, данная модель используется как геотермометр шпинелид-расплав в программном комплексе для расчета кристаллизации магм «PETROLOG» (Danyushevsky, Plechov, 2011) [62].

Шпинелевый калькулятор MELT-CHROMITE (Pustovetov, Roeder, 2001) [175] использует упрощенную, относительно модели (Sack, Ghiorso, 1991b) [188], модель симметричного регулярного раствора шпинели и идеальную модель расплава. Авторы не учитывают ближнего взаимодействия катионов, и возможность нахождения Fe^{3+} в тетраэдрической позиции.

В основе этого алгоритма лежит решение системы из четырех уравнений: три соответствуют реакциям образования шпинелевого, магнетитового и ульвошпинелевого миналов, и четвертое - обменной реакции Mg/Fe^{2+} . Наличие только четырех уравнений связи состава шпинелида и равновесного ему расплава оставляет систему незамкнутой и не позволяет использовать её в качестве геотермометра. Для расчетов необходимо независимое знание ликвидусной температуры. Использование авторами оливинового геотермометра (Beattie, 1993) [50] для определения температуры резко снижает температурный диапазон практического применения модели (не выше температуры оливин-шпинелевых котектик).

Содержание хрома в расплаве вообще никак не используется при расчете, что авторы модели считают своим большим достижением. Содержание хрома в шпинелиде

рассчитывается исходя из стехиометрических соотношений, по остаточному принципу, и должно вбирать в себя все невязки вычислений по остальным компонентам. Отсутствие в модели зависимости связывающей содержания хрома в хромшпинелиде и расплаве является её вторым, и самым главным, недостатком. Оно приводит к нечувствительности системы к содержанию хрома в расплаве, поскольку изменение характерных для природных базальтов концентраций этого микроэлемента в расплаве даже на порядок, не может привести к существенным изменениям в нём таких макрокомпонентов как Al, Fe, Mg и даже Ti, но должно сильно сказаться на температуре ликвидуса хромшпинелида.

Алгоритмически Шпинелевый калькулятор MELT-CHROMITE был реализован в виде приложения для Excel-2000 с закрытым для пользователя кодом, который на данный момент не совместим с более продвинутыми версиями программы.

«Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды - расплав» был недавно представлен в краткой статье Арьяевой с соавт. (Арьяева и др., 2016) [6]. Он основан на решении системы пяти уравнений для реакций образования шпинелевого, магнезиоферритового, хромитового, магнетитового и ульвошпинелевого миналов из расплава. По оценкам создателей, эта модель воспроизводит экспериментальные данные по температуре с величиной доверительного интервала на уровне 2σ в диапазоне от ± 3.8 до ± 11.8 °C. На данный момент модель недоступна для стороннего пользователя.

ГЛАВА 2. ТЕСТИРОВАНИЕ ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ ЭВМ-МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШПИНЕЛИДОВ

Материалы данной главы опубликованы (Николаев и др., 2018а) [18].

На сегодняшний день для независимого тестирования доступны три ЭВМ-модели, позволяющие рассчитывать равновесие шестикомпонентного хромшпинелида с магматическим расплавом. Это программы семейства MELTS Гиорсоу с коллегами (Ghiorso, Sack, 1995, Ghiorso et al., 2002) [92,93], программа SPINMELT (Ariskin, Nikolaev, 1996) [40] и «Шпинелевый калькулятор MELT-CHROMITE» Пустоветова и Рёдера (Pustovetov, Roeder, 2001) [175].

За прошедшие годы получены новые экспериментальные данные, дающие информацию о равновесии шпинелид-расплав в высокobarной области, что открывает возможность независимого тестирования этих моделей. Ниже представлены результаты тестирования, проведённого на представительном массиве экспериментальных данных. Эта 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 наиболее надежных экспериментов, проведенных на составах с полным набором петрогенных компонентов, включая хром. При этом на составы экспериментальных 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 шпинелид – расплав для заданных составов экспериментальных стекол 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 является характеристикой точности расчета.

2.1. Тестирование программ семейства MELTS.

Тестирование модели MELTS проводилось на версии 32bit Ubuntu MELTS/pMELTS от 8.11.2009. Модель pMELTS тестировалась в её сетевом варианте в on-line режиме (pMELTS Version 1.1.1 (Server 5.0)).

К сожалению, в обеих программах отсутствует опция тестирования лежащих в её основе геотермометров, поэтому для оценки реалистичности модели рассчитывалась равновесная кристаллизация составов экспериментальных стекол. Для 80% экспериментов при 1 атм. ($n = 91$) шпинелид был ликвидусной фазой. Для оставшихся 23 опытов шпинелид был котектическим, но только в 8 случаях появлялся в кристаллизационной последовательности при закристаллизованности исходного состава более 3%. При высокобарных расчетах, как при использовании MELTS, так и pMELTS, хромшпинелид всегда был единственной ликвидусной фазой. В силу этого, можно полагать, что кристаллизация силикатных минералов не могла существенно повлиять на результаты тестирования. Результаты тестирования приведены в табл. 2-1 и на рис 2-1, 2-2, 2-3.

Большинство атмосферных экспериментов программа MELTS воспроизводит в принципе реалистично. По всей выборке наблюдается примерно двукратное завышение Fe^{3+} на всем интервале составов (рис. 2-1). При моделировании составов низкохромистых шпинелей ($34 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < 48$ мас.%)

Таблица 2-1. Результаты тестирования программ семейства MELTS

Р, кбар	п	Мет- рика	T°C	MgO, мас.%	FeO, мас.%	Al ₂ O ₃ , мас.%	Cr ₂ O ₃ , мас.%	Fe ₂ O ₃ , мас.%	TiO ₂ , мас.%
MELTS									
0.001	114	Δ	-24.5	-0.17	0.37	1.48	4.41	-5.85	-0.24
		$ \Delta $	39.8	0.55	0.65	2.71	5.66	5.88	0.33
10	46	Δ	-306.4	3.67	-2.05	22.33	-21.44	-2.51	0.00
		$ \Delta $	306.4	3.67	2.05	22.33	21.44	2.51	0.05
15	13	Δ	-310.4	3.14	-0.96	23.99	-24.71	-1.50	0.04
		$ \Delta $	310.4	3.14	1.96	23.99	24.71	1.66	0.12
pMELTS									
10	46	Δ	-250.4	1.17	-0.45	8.96	-9.32	-0.27	-0.09
		$ \Delta $	250.4	1.38	0.79	9.57	9.99	0.41	0.10
15	11	Δ	-199.7	1.23	-0.41	10.19	-10.54	-0.33	-0.15
		$ \Delta $	199.7	1.45	0.89	10.19	10.54	0.67	0.15

Примечание. Здесь и далее в подобных таблицах: Δ – среднее отклонение расчетной величины от экспериментальной (эксп - расч), $|\Delta|$ – среднее абсолютное отклонение ($|\text{эксп} - \text{расч}|$).

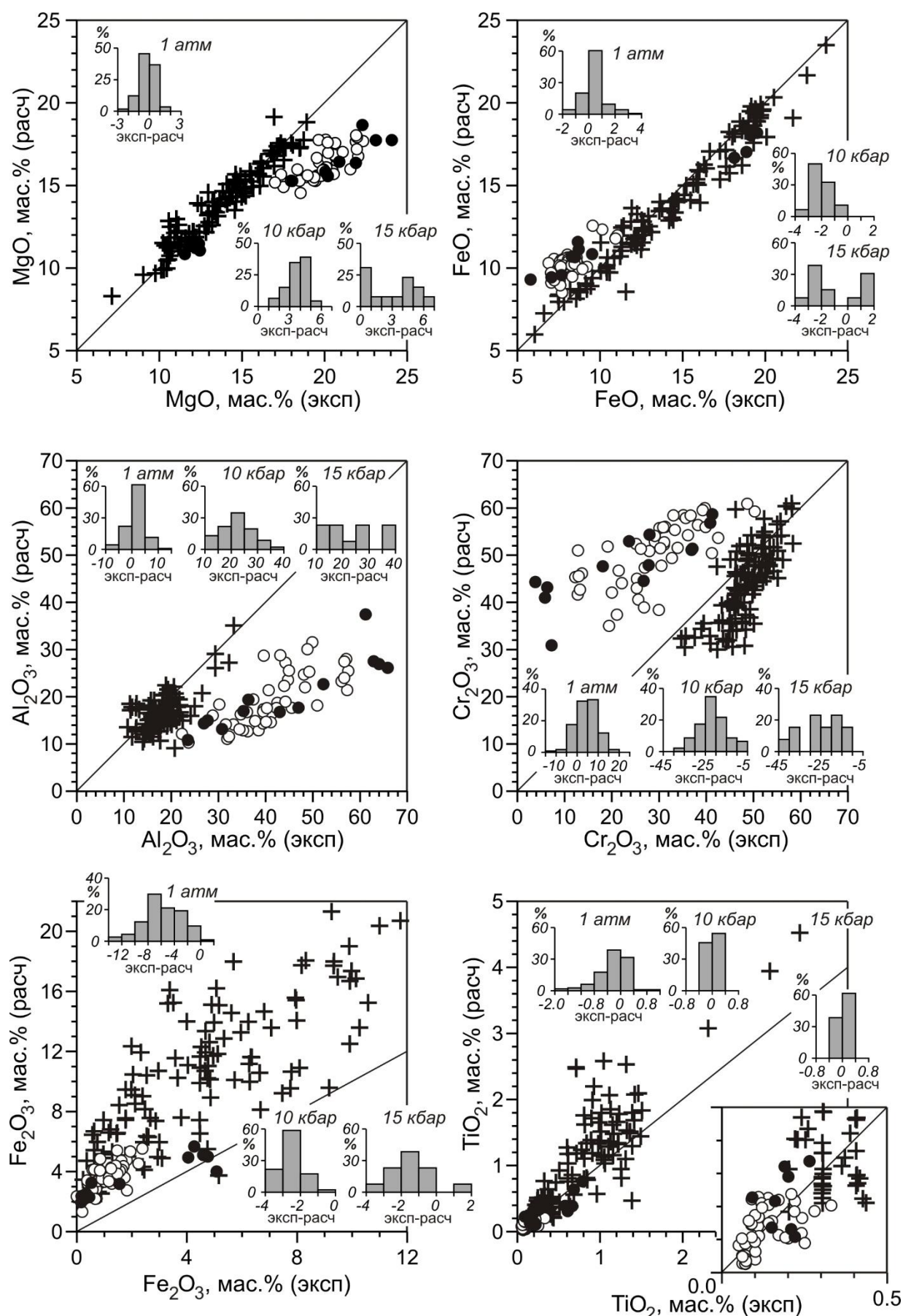


Рис 2-1 Результаты тестирования модели MELTS. Гистограммы демонстрируют распределение отклонений $\Delta = (\text{эксп}) - (\text{расч})$. На врезке изображен фрагмент соответствующего графика в большем масштабе. Условные обозначения: кресты – эксперименты при 1 атм, пустые кружки – эксперименты при 10 кбар, залитые кружки – эксперименты при 15 кбар.

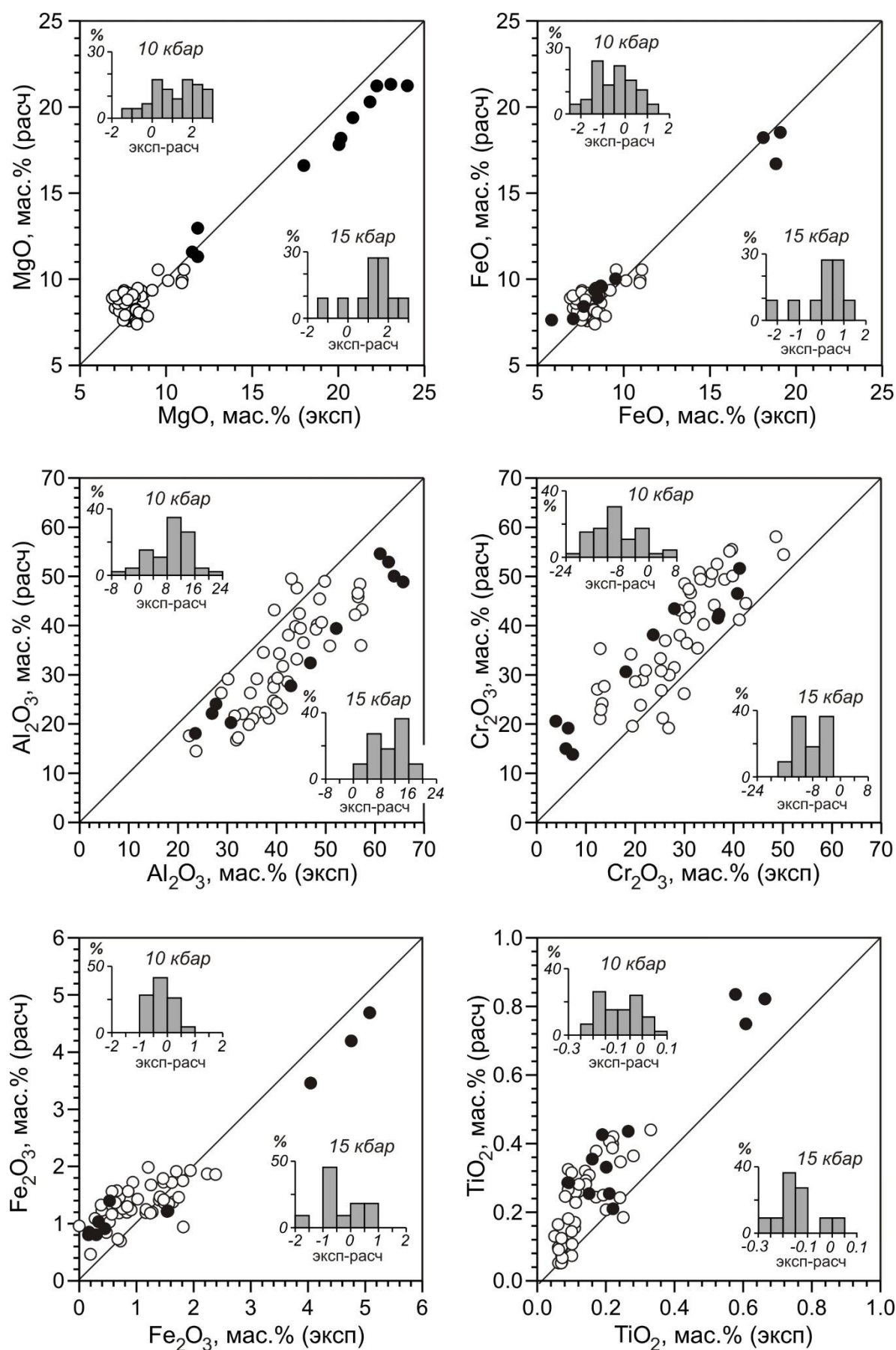


Рис. 2-2. Результаты тестирования модели *p*MELTS.
Условные обозначения см. на рис. 2-1

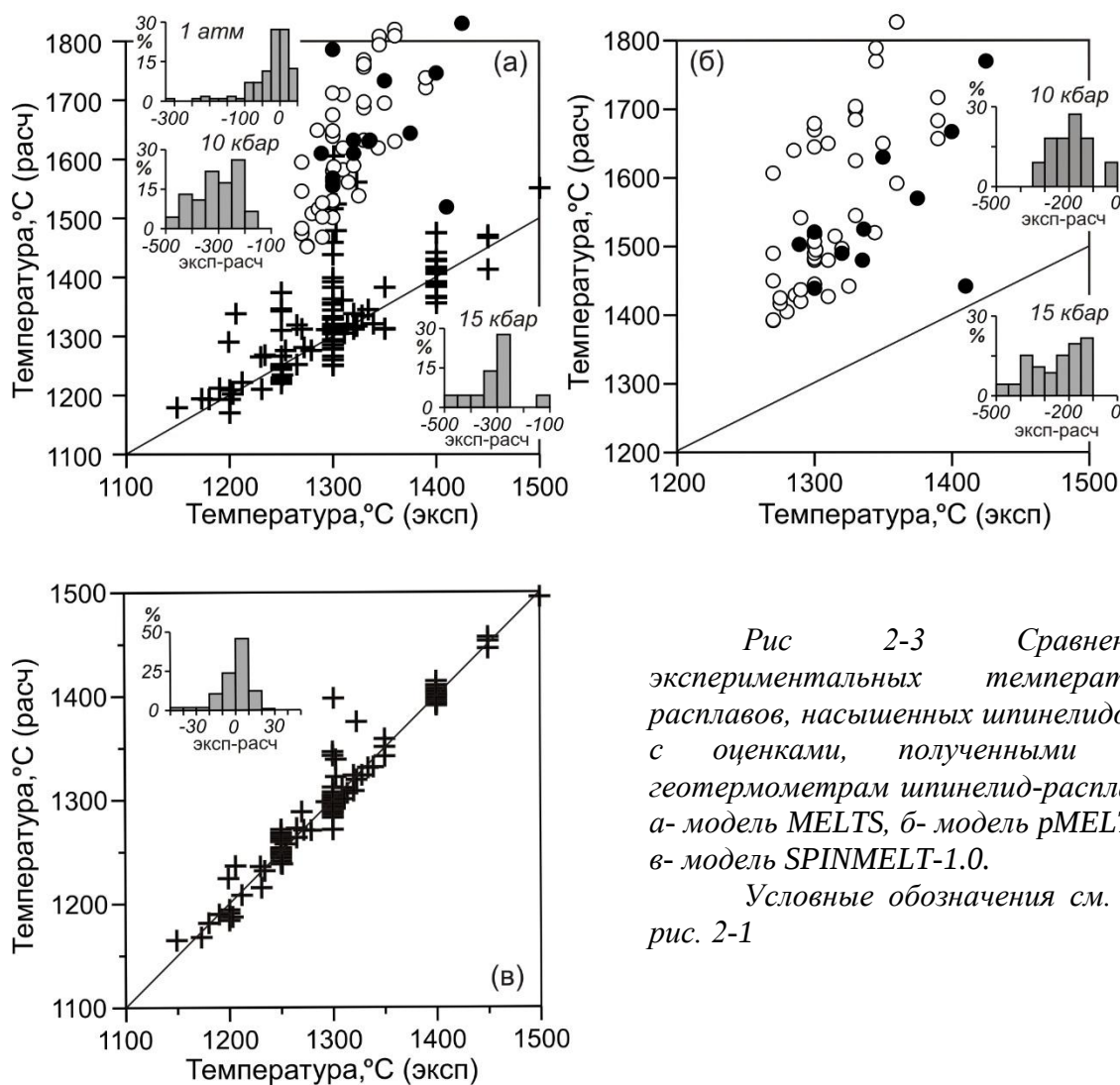


Рис 2-3 Сравнение экспериментальных температур расплавов, насыщенных шпинелидом, с оценками, полученными по геотермометрам шпинелид-расплав: а- модель MELTS, б- модель pMELTS, в- модель SPINMELT-1.0.

Условные обозначения см. на рис. 2-1

установлено занижение содержания хрома на 10-12 мас.%. Точность по температуре составляет около 40°C при систематическом завышении в 25°C (рис. 2-3). Результаты высокобарных экспериментов модель не воспроизводит, допуская колоссальные систематические отклонения: для содержаний Cr_2O_3 и Al_2O_3 они составляют 24-25 мас.%, а среднее завышение по температуре - более 300°C .

Модель pMELTS, реалистично воспроизводит составы шпинелида в отношении MgO и FeO , но систематически занижает содержания Al_2O_3 и комплементарно завышает содержания Cr_2O_3 , в среднем на 12 мас.%. Концентрации Fe_2O_3 и TiO_2 в шпинелиде, особенно в области их низких значений, моделируются плохо: на графиках точки не воспроизводят даже направления тренда (эксп) = (расч), а отклонения достигают 50-100 отн.%. Оценки температуры ликвидуса шпинелида завышаются в среднем на $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$, что является катастрофическим относительно заявленной точности $\pm 5^{\circ}\text{C}$ (Ghiorso et al., 2002) [93].

2.2. Тестирование программы SPINMELT (ver 1.0).

Результаты тестирования модели SPINMELT приведены на рис 2-3, 2-4 и табл. 2-2 и соответствуют точности, заявленной при разработке: $\pm 10^\circ$ по температуре и 0.5-2 ат.% по компонентам. В высокомагнезиальных шпинелях наблюдается комплементарное завышение Mg и занижение Fe^{2+} на 1-2 ат.%. В высокоглинозёмистых хромшпинелидах (>25 ат.% Al) происходит занижение Al (5-7 ат.%) и Fe^{3+} (2-3 ат.%) с соответствующим завышением Cr (7-10 ат.%). Необходимо заметить, что эти составы выходят за пределы калибровочной выборки и не сказываются на общем виде гистограмм распределения отклонений. Для сопоставимости с другими моделями результаты тестирования были пересчитаны в мас.%, которые также приведены в табл. 2-2.

Таблица 2-2. Результаты тестирования модели SPINMELT (ver. 1.0)

P, кбар	n	Метрика	T °C	Mg, ат.%	Fe^{2+} , ат.%	Al, ат.%	Cr, ат.%	Fe^{3+} , ат.%	Ti, ат.%
0.001	114	Δ	-1.62	-0.13	0.11	-0.15	-0.08	0.26	-0.01
		$ \Delta $	9.48	0.66	0.66	1.94	2.00	0.84	0.13

MgO, мас.%	FeO, мас.%	Al_2O_3 , мас.%	Cr_2O_3 , мас.%	Fe_2O_3 , мас.%	TiO_2 , мас.%
-0.08	0.28	-0.10	-0.18	0.10	-0.02
0.51	0.94	1.71	2.05	0.76	0.17

2.3. Тестирование Шпинелевого калькулятора MELT-CHROMITE.

Результаты тестирования приведены на рис 2-5 и в табл. 2-3. 1-Атмосферные опыты модель воспроизводит хорошо по большинству компонентов. Наблюдается незначительное завышение по FeO и TiO_2 в пределах 1.5 и 1.0 мас.%, соответственно. Высокобарные составы моделируются плохо: происходит занижение концентраций FeO на 1.5-2 мас.%, завышение содержаний MgO на 2-3 мас.% и Al_2O_3 на 10-20 мас.%. Как и предполагалось, максимальные ошибки модель обнаруживает по хрому: наблюдается занижение содержаний Cr_2O_3 на 10-20 мас.%, вплоть до отрицательных значений. Занижение Fe_2O_3 и TiO_2 , за счет их низких содержаний, по абсолютным величинам невелико, но модельные значения не воспроизводят даже тренда (см. врезки на графиках).

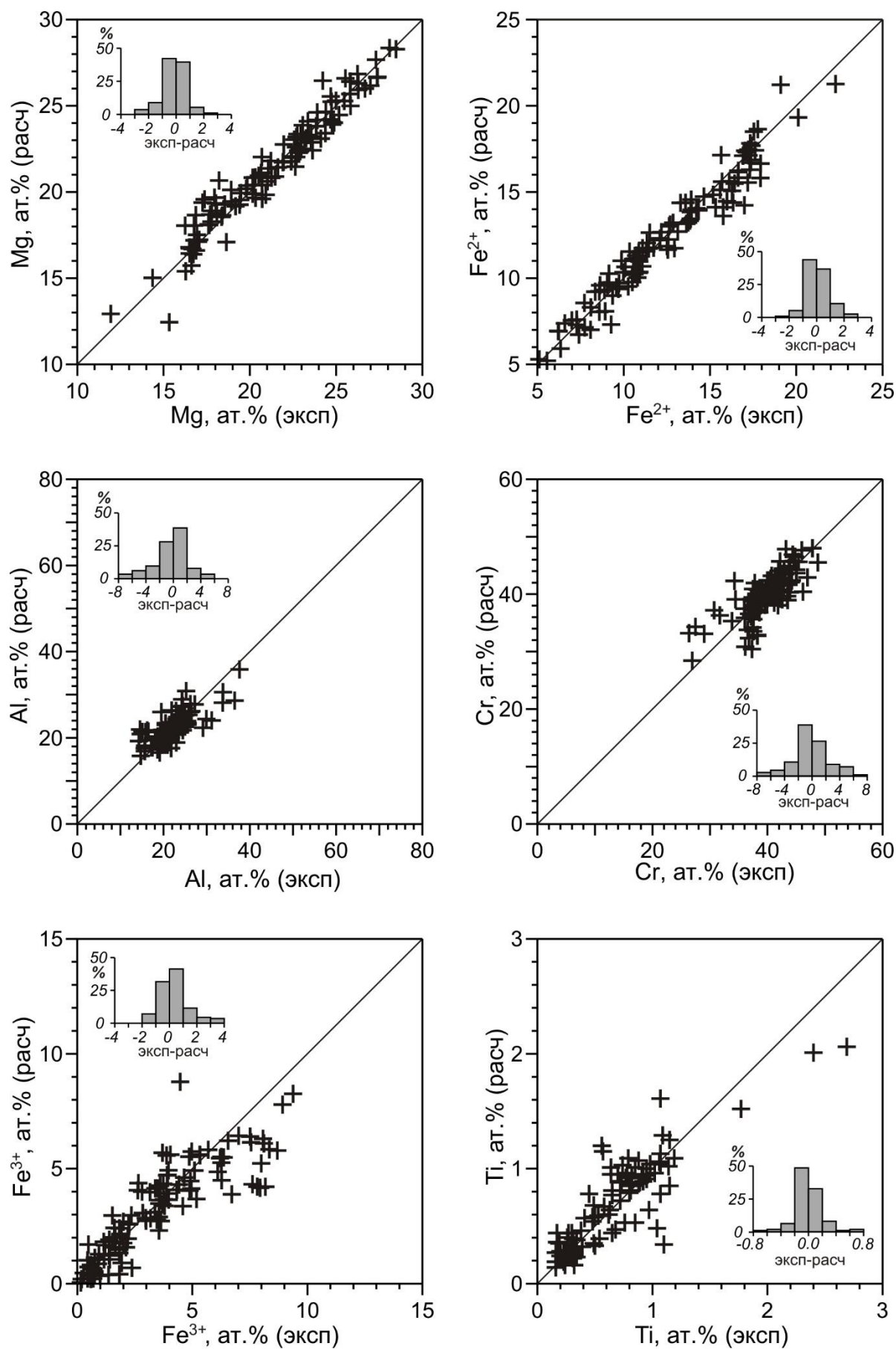


Рис 2-4 Результаты тестирования программы SPINMELT-1.0. Условные обозначения см. на рис. 2-1

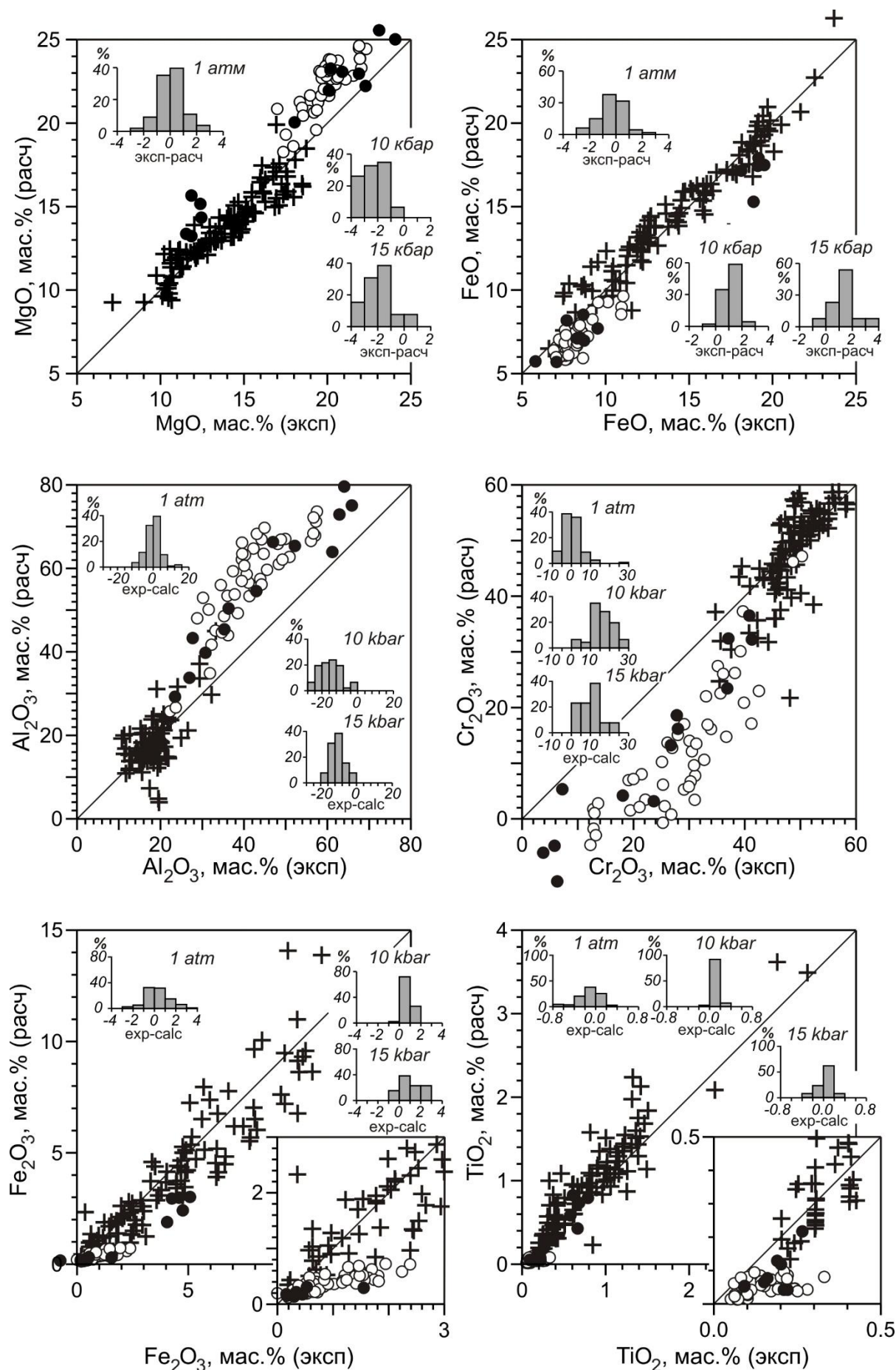


Рис 2-5 Результаты тестирования калькулятора MELT-CHROMITE.
Условные обозначения см. на рис. 2-1

Таблица 2-3. Результаты тестирования модели MELT-CHROMITE

Р, кбар	n	Метрика	MgO, мас.%	FeO, мас.%	Al ₂ O ₃ , мас.%	Cr ₂ O ₃ , мас.%	Fe ₂ O ₃ , мас.%	TiO ₂ , мас.%
0.001	114	Δ	0.12	-0.87	0.08	2.10	-0.63	-0.80
		$ \Delta $	0.71	1.31	3.23	4.94	1.70	0.86
10	46	Δ	-2.34	1.17	-15.76	16.18	0.68	0.08
		$ \Delta $	2.34	1.17	15.76	16.18	0.69	0.08
15	13	Δ	-1.94	1.28	-11.00	10.79	0.82	0.05
		$ \Delta $	1.94	1.36	11.00	10.79	0.96	0.10

Анализ результатов тестирования приводит к выводу, что модель SPINMELT, являясь, с термодинамической точки зрения, самой простой моделью описания равновесия шпинелид – расплав, в пределах калибровочной выборки наиболее точно предсказывает температуру и состав ликвидусного шпинелида. Это свидетельствует о перспективности подхода, использованного при построении этой модели, и оправдывает необходимость её перекалибровки на более широкий спектр составов расплава с учетом барического эффекта.

ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ВЫСОКОБАРНЫХ ОПЫТОВ

Материалы данной главы опубликованы (Николаев и др., 2016) [21].

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 оксигарометра Балльхауса-Берри-Грина (Ballhaus et al., 1991) [45], то возникла необходимость его тестирования.

3.1. *Тестирование оксигарометра Балльхауса-Берри-Грина.*

Тестирование этой зависимости, которая далее по тексту обозначена как «BBG», проведено на трех массивах экспериментальных данных: (i) высокобарные эксперименты по плавлению перидотитов, выполненные в графитовых капсулах, (ii) высокобарные эксперименты, проведенные в железных ампулах, и (iii) опыты при атмосферном давлении, выполненные в условиях контролируемой фугитивности кислорода.

3.1.1. *Тестирование на высокобарных экспериментах в графитовых капсулах.*

Использование этих данных не позволяет провести полноценное тестирование и носит качественный характер. Наличие графита в системе позволяет для оценки окислительно-восстановительных условий этих экспериментов использовать буфер C-CO (COC) (Jakobsson, Oskarsson, 1994) [107] с оговоркой, что он характеризует верхний предел редокс-потенциала. Реальная фугитивность кислорода должна быть ниже (Holloway et al., 1992) [101]. Это обусловлено тем, что в большинстве таких опытов отсутствует газовая фаза, т.е. летучесть CO ниже, чем в равновесии графит-газ. Кроме того, снижению окислительного потенциала способствует присутствие водорода. Он образуется в результате термического разложения воды, которая неизбежно, в той или иной мере, присутствует в исходном материале и экспериментальной установке, и легко диффундирует через внешний Pt контейнер во внутренние части графитовой капсулы. По оценкам Э. Медара с соав. (Médard et al., 2008) [141] возможные вариации f_{O_2} в установках цилиндр-поршень охватывают диапазон буферных равновесий от COC до COC-4.

Для тестирования использовались результаты 126 номинально сухих экспериментов (97 и 29 опытов при 10 и 15 кбар, соответственно) с природными и синтетическими составами нормальной щелочности с полным набором петрогенных компонентов (Takahashi, 1986, Draper, Johnston, 1992, Bartels et al., 1991, Baker, Stolper, 1994, Bertka, Holloway, 1994, Falloon et al., 1997, Robinson et al., 1998, Falloon et al., 1999, Falloon, Danyushevsky, 2000, Pickering-Witter, Johnston, 2000, Falloon et al., 2001, Schwab, Johnston, 2001, Wasylenki et al., 2003, Laporte et al., 2004, Villiger et al., 2004) [202,67,49,43,52,53,76,179,77,74,173,78,192,216,121,210]. Почти все эксперименты содержат сосуществующие оливин, ортопироксен и хромшпинелид. Исключение составляют 10 опытов при 10 кбар, в парагенезисе которых ОРх отсутствует (Pickering-Witter, Johnston, 2000, Schwab, Johnston, 2001, Villiger et al., 2004) [173,192,210]. Используя составы равновесных *Ol* и *Sp*, при помощи уравнения BBG были рассчитаны значения фугитивности кислорода для каждого эксперимента. Результаты расчетов приведены на Рис. 3-1. Обращает внимание, что значительная часть расчетных величин $\lg f_{O_2}$ попадает в поле выше буферной кривой COC, что противоречит общепринятым оценкам при проведении подобных опытов. Второе важное наблюдение: распределение точек, отвечающих опытам в отсутствии ОРх, не показывает

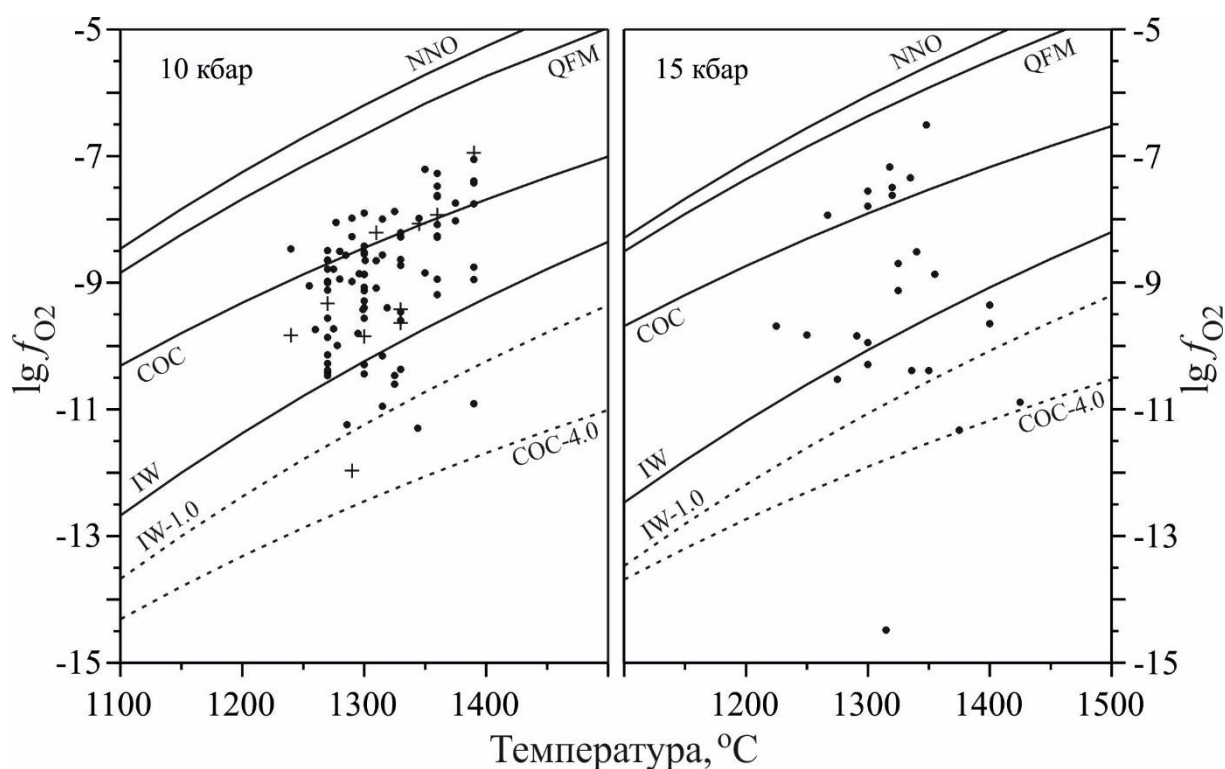


Рис. 3-1. Оценка f_{O_2} -условий экспериментов в графитовых капсулах по уравнению BBG; точки соответствуют опытам в присутствии ОРх, кресты – ликвидусные ассоциации без ОРх

систематических отличий оценки f_{O_2} от лерцолитовых и гарцбургитовых парагенезисов.

3.1.2. Тестирование на высокобарных экспериментах в железных ампулах.

Тестовые расчеты для этих опытов проведены, исходя из предположения о равновесии экспериментальной смеси с материалом ампулы. Так как состав экспериментального материала отличается от чистого вюститита, то потенциал кислорода в реакторе будет значительно ниже буфера IW. Для оценки условий равновесия экспериментального расплава с металлическим железом была использована модель растворимости железа в базальтовых расплавах (Borisov, Ariskin, 1996, Ariskin et al., 1997) [54,42], барическая поправка принималась соответствующей поправке уравнения буфера IW (O'Neill, 1987) [162]. Тестирование проводилось на результатах 12 экспериментов двух исследований. В первом исследовались фазовые равновесия синтетических лерцолитов в интервале давлений 11-20 кбар и температур 1318-1450°C (Gudfinnsson, Presnall, 2000) [95] (10 опытов), где в равновесии сосуществуют *Ol*, *Sp* и *OPx*. Во втором - моделировалось плавление лунных перидотитов при 10 кбар и температуре 1300-1380°C (Ringwood, 1976) [176] (2 опыта), в которых *OPx* в парагенезисе отсутствует. Результаты сравнения расчетов по уравнению BGG с оценками, полученными по модели растворимости железа, которые условно названы «экспериментальными», представлены на Рис 3-2а. Как видно из этой гистограммы, для большинства тестовых экспериментов характерны высокие положительные отклонения расчетной величины ΔQFM от «экспериментальной». Среднее превышение составляет 3.30 лог. ед. Как и в предыдущем случае, для экспериментов в которых отсутствует *OPx*, не происходит экстремального завышения результатов относительно *OPx*-содержащих опытов.

3.1.3. Тестирование на экспериментальных данных при 1 атм., выполненных в условиях контролируемой фугитивности кислорода

Эта выборка включает результаты 81 опыта (Akella et al., 1976, Grove, Bryan, 1983, Tormey et al., 1987, Sack et al., 1987, Murck, Campbell, 1986, Thy, 1991, Thy et al., 1991, Thy, 1995a, Kohut, Nielsen, 2003, Schwessinger, Muan, 1992) [34,94,208,186,149,204,207,205,117,193]. Большинство экспериментов проведено на природных базальтах и не содержат равновесного *OPx*. Он присутствует только в продуктах 12 опытов (Schwessinger, Muan, 1992) [193], проведенных на синтетических

смесях. Результаты тестовых вычислений приведены на гистограмме на Рис 3-2б. Эти расчеты обнаруживают систематические различия в погрешностях оценок уравнения BBG для экспериментов, содержащих и не содержащих ОРх. Для ОРх-содержащих парагенезисов среднее отклонение расчетной ΔQFM относительно экспериментальной составляет $\delta_{\text{ср}} = +0.31$ лог. ед. (по абсолютному значению $|\delta|_{\text{ср}} = 0.36$ лог. ед.), что находится в пределах заявленной точности оксигарометра BBG. В случае “безортопироксеновых” парагенезисов, наблюдается завышение оценки ΔQFM - в среднем на 0.80 лог. ед. (по абсолютному значению $|\delta|_{\text{ср}} = 0.93$ лог. ед.). Этот сдвиг в сторону более окислительных условий коррелирует с отсутствием Орх в составах ликвидусных ассоциаций. При этом нельзя исключать, что главная причина этих различий обусловлена номинальной безводностью тестируемых экспериментальных систем и Р-Т параметрами, которые существенно отличаются от калибровочной выборки (Ballhaus et al., 1991) [45].

Таким образом, тестирование оксигарометра BBG на результатах независимых экспериментов показало, что в случае гарцбургитовых и лерцолитовых парагенезисов Ol-OPx-Sp $\pm$ Crх уравнение BBG достаточно хорошо воспроизводит условия низкобарных экспериментов. Характерно, что большие вариации железистости экспериментальных систем не сказываются на погрешности расчетов: в экспериментальной серии (Schwessinger, Muan, 1992) [193] mg# для оливина варьирует от 0.71 до 0.95.

Серьезное завышение оценок для сильно восстановленных высокобарных экспериментов естественно связать с характером

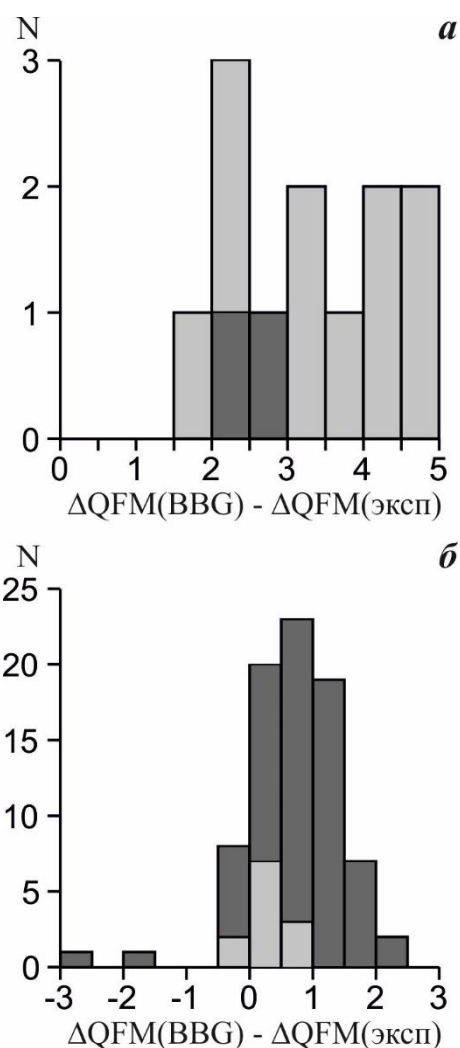


Рис. 3-2. Результаты тестирования уравнения Баллхауса на независимых опытах: **а** - высокобарные (10-20 кбар) эксперименты, выполненные в железных капсулах; **б** - эксперименты при атмосферном давлении, выполненные в условиях контролируемой фугитивности кислорода; светло-серые столбцы- соответствуют опытам в парагенезисе которых присутствует ОРх, темно -серые – парагенезисы без ОРх

экспериментальной выборки, на которой калибровалось уравнение BBG. При анализе этих данных установлено, что больше половины экспериментов было проведено при высоком (выше буфера QFM) потенциале кислорода, тогда как в условиях буфера IW – только два опыта. По-видимому, это и предопределило, что при декларированной точности (в среднем ± 0.4 лог. ед.) в условиях выше буфера QFM, с максимальной погрешностью воспроизводятся результаты опытов в наиболее восстановительных условиях. Минимизация этого эффекта являлась одной из основных задач при создании более универсального оливин – шпинеливого оксидометра.

3.2. Калибровка нового оксидометра

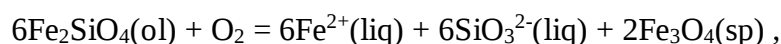
Вывод нового оксидометра предполагает решение следующего ряда задач: формулировка модели, отбор экспериментальных данных для формирования калибровочного массива, определение формы будущего уравнения.

3.2.1. Формулировка новой модели Ol-Sp оксидометра.

С учетом того, что в магматических равновесиях всегда присутствует расплав, следует обратиться к реакции ферритизации оливина



или с учетом ионно-полимерного строения силикатной жидкости:



которая в явном виде не предполагает какой-либо зависимости от присутствия или состава ортопироксена. При этом главный композиционный эффект включает влияние активности SiO_2 в расплаве. Проблема состоит в том, что отсутствие универсальной теории строения многокомпонентных алюмосиликатных расплавов не позволяет однозначно предсказывать значение этой величины. Большинство оценок активности SiO_2 , предложенных в геохимической, металлургической и “стекольной” литературе, являются модельно зависимыми и применимы обычно к относительно узкому диапазону составов (Mysen, Richet, 2005; Анфилов и др., 2005) [151,1]. В этих условиях остается рассчитывать на эмпирический подход, полагаясь на “средний эффект” в ограниченной по составу выборке. Косвенным свидетельством в пользу эффективности такого подхода могут являться оценки (Carmichael et al., 1970, Nicholls et al., 1971) [58,156] для дериватов толеитовой магмы. Эти авторы провели термодинамический анализ серии магматических расплавов - от оливиновых базальтов до кварцевых риолитов в температурном интервале 1150-850°C и пришли к выводу, что

абсолютные значения активности кремнезема варьируют от $\sim 10^{-0.15}$ для базальтов до $\sim 10^{-0.10}$ для риолитов. При более высоких температурах эта величина должна приближаться к единице. Таким образом, близкие к нулевым значения $\lg(a_{\text{SiO}_2}^{\text{Liq}})$ позволяют в первом приближении абстрагироваться от эффектов влияния активности кремнезема, которые при статистической обработке данных будут компенсированы (как некоторое среднее отклонение) в свободном члене регрессионного уравнения.

3.2.2. Массив данных для калибровки

Калибровочная выборка составлена нами из опытов, моделирующих расплавно-минеральные равновесия, которые как по химическим составам, так и по экспериментальным условиям соответствуют мафит-ультрамафитовым магмам нормальной щелочности. Вариации составов экспериментальных расплавов и шпинелидов представлены на Рис. 3-3. Характерно, что точки составов экспериментальных шпинелидов образуют узкую полосу, которая отвечает Sp-Ol и Sp-Ol-Orх котектикам.

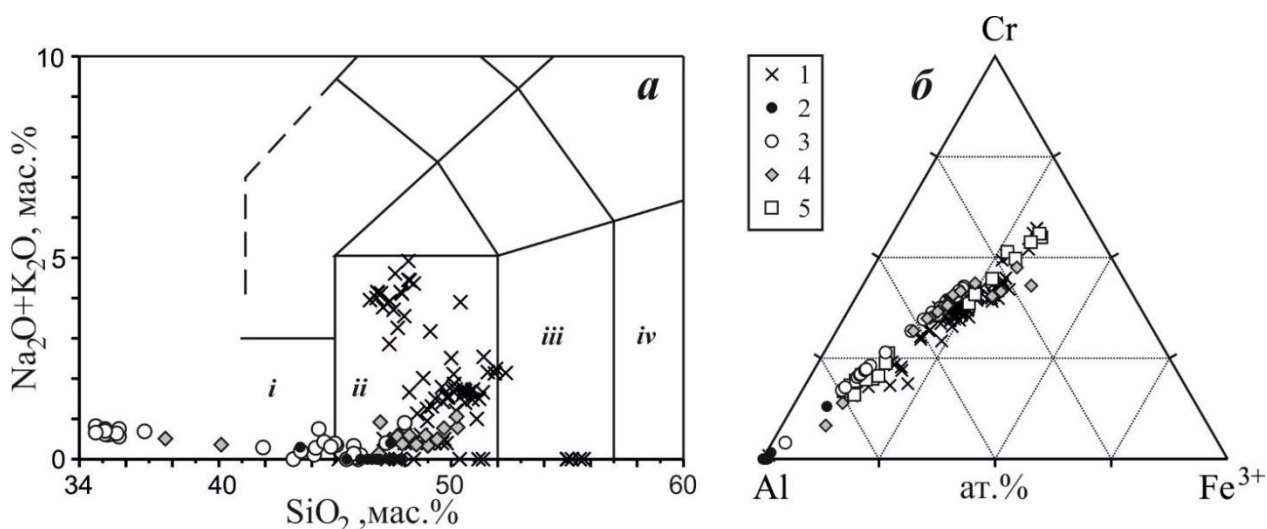


Рис 3-3. Характеристика экспериментальной калибровочной выборки: **а** – вариации составов экспериментальных расплавов на классификационной диаграмме TAS. Римскими цифрами обозначены поля пород нормальной щелочности: i- пикриты, ii- базальты, iii- андезито-базальты, iv- андезиты; **б** – вариации состава экспериментальных шпинелидов; Условные обозначения: 1- атмосферные эксперименты, 2- высокотемпературные эксперименты в железных ампулах, 3- лунные породы, 4- составы, моделирующие метеориты, 5- эксперименты (Ballhaus et al., 1991) [45].

Большинство экспериментальных шпинелидов имеют стехиометричный состав. Исключение составили 14 сильно восстановленных экспериментов над высокотитанистыми лунными стеклами (Irving et al., 1978, Delano, 1980) [105,64]. Полученные в этих опытах шпинели демонстрируют небольшой дефицит содержания окисного железа (в мольных долях от -0.0155 до -0.0461), который сопоставим с

аналитическими погрешностями при определении их состава. При обработке результатов этих экспериментов мы принимали концентрации $X^{\text{Fe}^{3+}}$ равными 10^{-5} , как численное выражение бесконечно малых содержаний.

Верхний предел окислительно-восстановительного потенциала данной экспериментальной выборки был ограничен условиями буферной кривой NNO+1. В силу этого, из первичного массива (Ballhaus et al., 1991) [45] были изъяты результаты 10 экспериментов, проведенных в высоко-окислительных условиях буфера МН. Эта выборка была дополнена результатами 21 экспериментального исследования на природных и синтетических составах, моделирующих метеоритные, земные и лунные фазовые равновесия. Характеристика полного массива использованных данных представлена в Табл. 3-1. Он включает 163 пары составов сосуществующих оливина и хромшпинелида, полученных в результате 114 опытов при 1 атм. и 49 высокобарных экспериментов. Из них 115 опытов (20 высокобарных) были проведены в условиях контролируемой фугитивности кислорода. Для остальных 48 опытов (29 высокобарных) окислительный потенциал непосредственно не контролировался, но был нами оценен, т.к. эксперименты проводились в железных капсулах (см. выше). В итоге по степени окисленности эксперименты распределились следующим образом: 58 опытов соответствовали условиям буфера IW и ниже, 38 опытов были проведены в интервале буферных равновесий IW и QFM, 52 опыта имели окислительный потенциал равный буферу QFM и 15 отвечали интервалу QFM ÷ NNO+0.7. Таким образом, вновь сформированный массив данных перекрывает следующий диапазон условий: по температуре от 1015 до 1500°C, по давлению 0.001 – 27 кбар, окислительно-восстановительные условия экспериментов находились в интервале между буферными кривыми IW-3 и NNO+1, содержания хрома в системах варьировали от 0 до 16 мас.%. Содержания петрогенных элементов в экспериментальных стёклах охватывают диапазон (мас.%): SiO_2 – 34.7÷55.7, TiO_2 <15.0, Al_2O_3 – 4.0÷19.4, FeO – 3.6÷31.4, MgO < 27.0, CaO < 16.3.

3.2.3. Форма нового оксибарометра

Форма нового уравнения так же, как и модель BBG, соответствует изобаре Вант-Гоффа, хотя и претерпела изменения. Параметры состава шпинелида представлены в виде полиномов второй степени для учета возможной нелинейной зависимости. Изменение формы модели поменяло термодинамический смысл, который придается

Таблица 3-1. Экспериментальная база для калибровки нового *OI-Sr* оксибарометра

Кол-во опытов	Х-ка эксперим. состава	Диапазон температур, °C	Диапазон давлений, кбар	Окислит. условия	Диапазон конц-ий Cr_2O_3 в расплаве, мас. %	Источник
20	PERS	1050-1300	3-27	IW÷NNO	н.о.	Ballhaus et al., 1991 [45]
2	PERS	1300-1380	10	<IW	0.2-0.4	Ringwood, 1976 [176]
10	LHRS	1318-1450	11-20	<IW	0	Gudfinnsson, Presnall, 2000 [95]
1	SYNS	1200	0.001	~IW	0.49	Akella et al., 1976 [35]
5	BAS	1201-1224	0.001	~QFM	0.07-0.12	Grove, Bryan, 1983 [94]
1	BAS	1224	0.001	QFM	0.04	Tormey et al., 1987 [208]
1	BAS	1235	0.001	QFM	0.03	Sack et al., 1987 [186]
19	8BAS+11KOM	1150-1500	0.001	IW÷NNO+0.7	0.05-0.57	Murck, Campbell, 1986 [149]
4	BAS	1169-1242	0.001	QFM	н.о.	Thy, 1991 [204]
14	BAS	1158-1274	0.001	QFM	н.о.	Thy, Lofgren, 1991 [207]
20	KOM	1149-1328	0.001	QFM	0.05-0.21	Thy, 1995 [205]
4	3BAS+1HAB	1210-1260	0.001	~QFM	0.03-0.11	Kohut, Nielsen, 2003 [117]
12	SYNS	1309-1471	0.001	~QFM	0.27-0.96	Schwessinger, Muan, 1992 [193]
10	BASL	1124-1225	0.001	<IW	0.23-0.66	Walker et al., 1977, [213]
6	BASL	1138-1225	0.001	IW-0.5	0.27-0.55	Rhodes et al., 1979 [177]
1	GGLL	1153	0.001	IW+0.5	0.21	Irving et al., 1978 [105]
13	GGLL	1219-1325	0.001-15	<IW	0.37-0.77	Delano, 1980 [64]
1	ANOL	1015	0.001	<IW	0.02	Longhi, 2003 [130]
12	EUCM	1140-1180	0.001-1	IQF	0.25-0.43	Bartels et al., 1991 [49]
4	SNCM	1240	0.001	QFM	0.15-0.19	Longhi, Pan, 1989 [132]
3	CHNM	1200	0.001	IW-0.5÷IW+1.0	0.10-0.27	Jurewicz et al., 1993 [109]

Примечание: BAS – базальты, HAB – высокоглинозёмистые базальты, KOM – коматииты, BASL – лунные базальты, GGLL – лунные стекла, ANOL – лунный анортозит, EUCM – эвкриты, SNCM – SNC-метеориты, CHNM – CV и CM хондриты, PERS – модельные перидотиты, LHRS – модельные лерцолиты, SYNS – синтетические системы, н.о. – не определялось,

параметрам состава минералов. Если в модели BVG часть из них имели смысл активностей реагентов, а часть - поправок к энтальпийному члену, то в новом уравнении их следует интерпретировать, как суммарные показатели объединяющие поправки на энтропийный эффект и активности реагентов. В отличие от предыдущей модели, все предикторы, отражающие состав оливина и хромшпинели, выражены в натуральных логарифмах. Пересчеты составов шпинелидов проводились на ионные доли в соответствии со стехиометрией термохимической модели Сэка (Sack, 1982) [184]. В общем виде уравнение выглядит следующим образом:

$$\Delta QFM = \frac{A}{T} + \frac{B \cdot P}{T} + C \cdot \ln \frac{X_{Fe2+}^{Ol}}{X_{Fe2+}^{Ol} + X_{Mg}^{Ol}} + D_1 \cdot \ln \frac{X_{Fe2+}^{Sp}}{X_{Fe2+}^{Sp} + X_{Mg}^{Sp}} + D_2 \cdot \left(\ln \frac{X_{Fe2+}^{Sp}}{X_{Fe2+}^{Sp} + X_{Mg}^{Sp}} \right)^2 + E_1 \cdot \ln \frac{X_{Fe3+}^{Sp}}{X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp} + X_{Fe3+}^{Sp}} + E_2 \cdot \left(\ln \frac{X_{Fe3+}^{Sp}}{X_{Al}^{Sp} + X_{Cr}^{Sp} + X_{Fe3+}^{Sp}} \right)^2 + F \quad (5),$$

где T - температура в К, P – давление в барах, X^{Ol} и X^{Sp} – ионные доли в оливине и шпинелиде¹.

Параметры регрессионной зависимости рассчитывались путем минимизации квадратичных отклонений. Вслед за (Арискин, Бармина, 2000, Ariskin, Barmina, 2004) [2,39] регрессионные коэффициенты уравнения рассчитывались в два этапа. Сначала регрессионный анализ проводился для полной выборки в 163 пар исходных составов. Затем при помощи полученного прогнозного уравнения решалась обратная задача оценки ΔQFM , в результате которой, точки, выходящие за интервал 2σ , исключались из выборки. Затем регрессионные коэффициенты рассчитывались повторно. Окончательная выборка включала результаты 154 экспериментов. Значения соответствующих регрессионных коэффициентов и их статистики, приведены в Табл 3-2.

Таблица 3-2. Регрессионные коэффициенты нового Ol-Sp оксибарометра и их статистики

Коэфф.	Значение коэфф.	1σ
A	4718.471	1721.042
B	- 0.049916	0.015728
C	- 2.696658	0.295023
D ₁	- 0.913952	0.653146
D ₂	- 1.026882	0.160183
E ₁	1.907641	0.140549
E ₂	0.115853	0.011339
F	- 4.379855	1.299918
r ²	0,93	
σ _y	0,64	
F _{стат}	282,3	
df	146	
SS _{reg}	810,346	
SS _{resid}	59,881	

¹ Состав шпинелида приводился к единице по 5 катионам: Mg, Fe, Al, Cr, Ti. Разделение железа проводилось по соотношениям: $Fe3+=2/3-Al-Cr-2 \cdot Ti$ и $Fe2+=1/3-Mg+Ti$

Попытки ввести в состав уравнения предиктор, отражающий вариации активности кремнезема в расплаве (например, Si/O , $(\text{Si}+\text{Al})/\text{O}$, $(\text{Si}+\text{Al})/\text{Si}$) успеха не имели. Это связано с отсутствием информации о составах экспериментальных стекол в работе (Ballhaus et al., 1991) [45], данные которой представляют широкий диапазон окислительно-восстановительных условий и принципиально важны для последующих калибровок.

3.3. Тестирование нового оксибарометра

Для тестирования полученной зависимости выполнено путем решения обратной задачи расчета ΔQFM для финальной калибровочной выборки. Результаты тестирования показаны на Рис. 3-4а. Эти данные 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.

Кроме того, полученное регрессионное уравнение тестировалось на результатах независимого экспериментального исследования (Wan et al., 2008) [215], проведенного при нормальном давлении (Рис 3-4б). Эта серия опытов состояла из 31 кристаллизационного эксперимента со смесями в различных пропорциях природного базальта и синтетических оливина, хромита и благородной шпинели. Температура варьировала между 1250-1450°C, а окислительно-восстановительные условия между 1.5-1.8 лог.ед. ниже буфера QFM обеспечивались продувом смеси $\text{CO}-\text{CO}_2$. Предложенный оксибарометр воспроизводит эти результаты с отклонениями, практически не превышающими точность регрессионной зависимости: $|\delta|_{\text{ср}} = 0.53$ и $\delta_{\text{ср}} = -0.16$ лог. ед. Тогда как тестирование уравнения BBG на той же выборке дает сильно завышенные оценки ($|\delta|_{\text{ср}} = \delta_{\text{ср}} = +0.99$ лог. ед.).

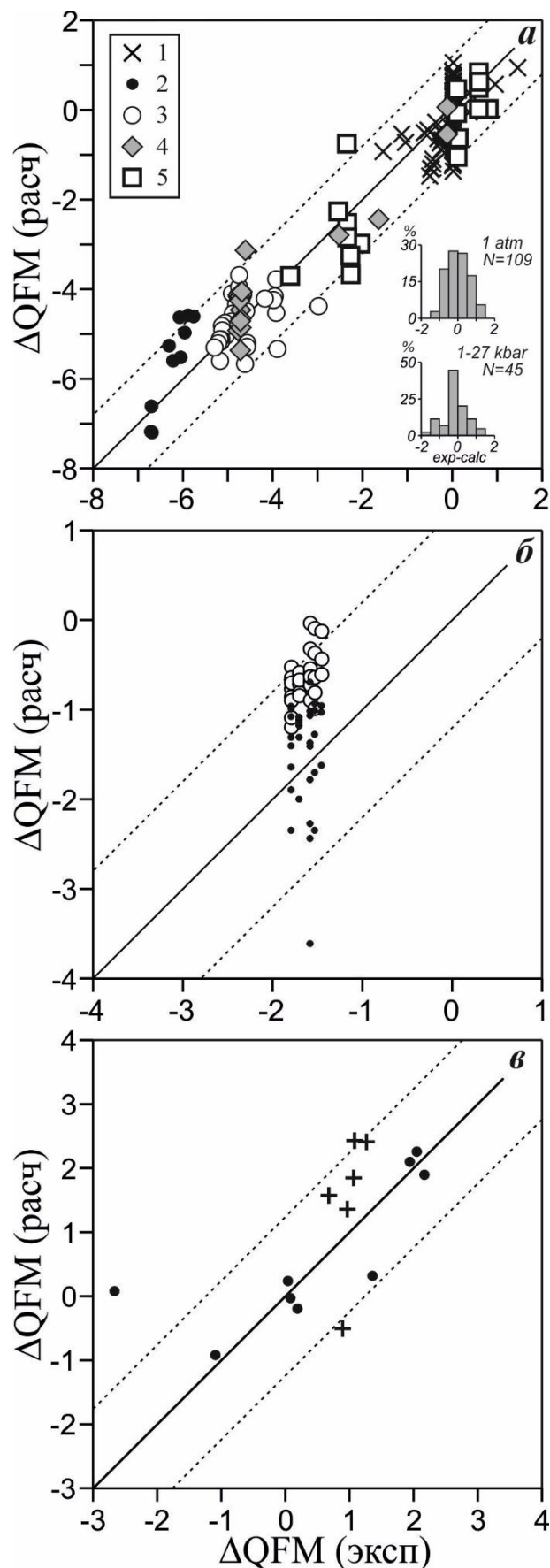
Для оценки возможности применения нового оксибарометра к водосодержащим магмам было проведено тестирование на результатах двух экспериментальных исследований, которые по отношению к регрессионному уравнению оксибарометра являются независимыми. Результаты расчетов представлены на Рис. 3-4в.

Первое исследование (Feig et al., 2010) [80] представляет серию кристаллизационных экспериментов с примитивными толеитами для оценки влияния

фугитивности кислорода и воды на фазовые равновесия. Для тестирования использованы результаты 9 опытов, в насыщенных и ненасыщенных относительно воды условиях. Они проводились при давлении 2 кбар, в температурном интервале 1060-1180°C, и широком диапазоне редокс условий ($\text{QFM}-2.67 \div \text{QFM}+2.17$). Предлагаемый оксидометр с высокой точностью воспроизводит экспериментальные значения. Без учета данных опыта, «отскочившего» за 2σ , средние отклонения составляют: $\delta_{\text{ср}} = -0.13$ и $|\delta|_{\text{ср}} = 0.32$ лог. ед.

Вторая работа посвящена дифференциации известково-щелочных магм (Pichavant, Macdonald, 2007) [171]. Для тестирования использовались данные 6 экспериментов с высокомагнезиальными водосодержащими базальтами. Их фракционирование контролировалось оливин-клинопироксен-шпинелевой ассоциацией. Водоненасыщенные

Рис. 3-4. Результаты тестирования нового оксидометра: **а** - путем решения обратной задачи для финальной калибровочной выборки; Условные обозначения: 1- атмосферные эксперименты, 2- высокобарные эксперименты в железных ампулах, 3- лунные породы, 4- составы, моделирующие метеориты, 5- эксперименты (Ballhaus et al., 1991) [45]; **б** - на независимых экспериментах (Wan et al., 2008) [215] (черные символы). Для сравнения нанесены результаты расчета по оксидометру BGG (белые символы); **в** - на независимых водосодержащих экспериментах: (Feig et al., 2010) [80] – черные кружки, (Pichavant, Macdonald, 2007) [171] - кресты; Пунктирными линиями на графиках показан интервал $\pm 2\sigma$.



эксперименты проводились в температурном диапазоне в 1050-1155°C при давлении 4 кбар и в условиях повышенного потенциала кислорода $\text{NNO}+0.1 \div \text{NNO}+0.7$. Результаты расчетов привели к завышенным оценкам ΔQFM в среднем на одну лог.ед. ($|\delta|_{\text{ср}} = 1.00$ и $\delta_{\text{ср}} = +0.53$ лог. ед.), хотя и укладываются в пределы интервала 2σ . Увеличение погрешности и появление некоторого систематического сдвига вероятно связано с химизмом экспериментальной системы, при дифференциации которой в кристаллизационной последовательности появляется клинопироксен вместо ортопироксена.

Таким образом, тестирование нового оксигарометра на независимых водосодержащих экспериментах показало, что влияние воды на расчет фугитивности кислорода незначительно и гораздо меньше влияния вариаций силикатной составляющей системы.

3.4. Анализ влияния ошибок определения $T, P, X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Sp}}$ на погрешность расчетов.

Предикторами нового оксигарометра являются температура, давление и параметры химического состава минералов. Характеристики состава можно оценить по микрозондовым данным, однако для $T, P, X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Sp}}$ возможны только косвенные оценки. Поэтому важно провести анализ влияния этих параметров на результаты расчета, чтобы иметь представление о погрешности, которую будут вносить ошибки при их определении. Вклад каждого из этих параметров в погрешность расчета ΔQFM определяется произведением частной производной функционала оксигарометра по исследуемому параметру² и заданной погрешностью этого параметра в абсолютных величинах, т.е. $\delta(\Delta\text{QFM})_x = \frac{\partial(\Delta\text{QFM})}{\partial x} \delta x$. При расчёте частных производных варьировались значения входящих в них параметров. Графики демонстрирующие значения погрешностей оценки ΔQFM , порождаемые ошибками в определении $T, P, X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Sp}}$, приведены на Рис. 3-5.

$$^2 (\Delta\text{QFM})'_T = -\frac{A + B * P}{T^2}; (\Delta\text{QFM})'_P = \frac{B}{T};$$

$$(\Delta\text{QFM})'_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{X_{\text{Al}}^{\text{Sp}} + X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}}}{X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Sp}} (X_{\text{Al}}^{\text{Sp}} + X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}} + X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Sp}})} \left\{ E_1 + E_2 * \ln \left(\frac{X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Sp}}}{X_{\text{Al}}^{\text{Sp}} + X_{\text{Cr}}^{\text{Sp}} + X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Sp}}} \right)^2 \right\}$$

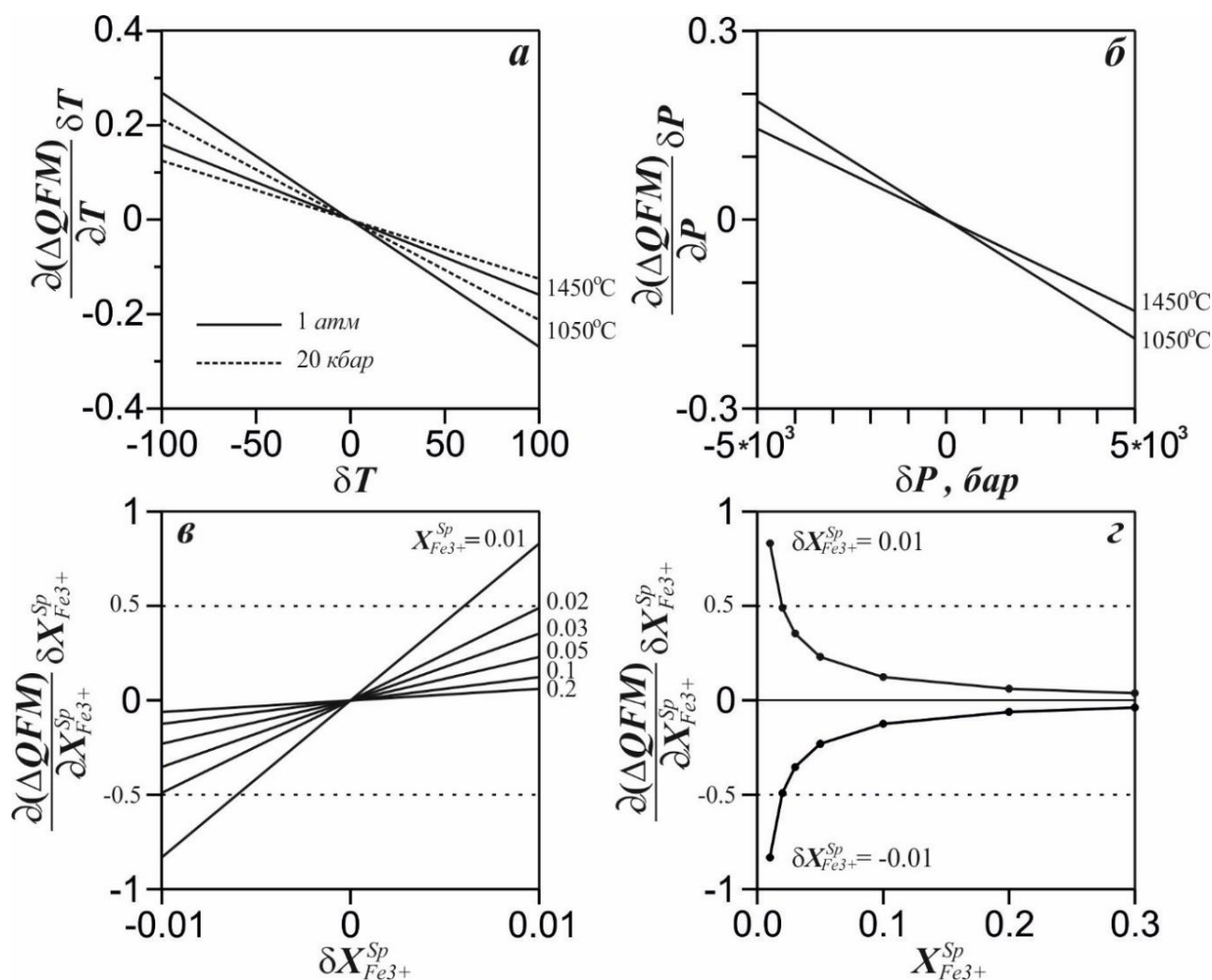


Рис. 3-5. Оценки влияния ошибок определения температуры, давления и мольной доли Fe^{3+} на результат расчета ΔQFM с помощью нового оксибарометра.

Температурная ошибка пропорциональна $1/T^2$, что определяет очень небольшой её вклад в итоговый результат расчета (Рис. 3-5а). Так недооценка температуры равновесия на 100 градусов при температуре 1050°C и давлении 1 атм. приводит к завышению конечного результата на 0.27 лог. ед., что меньше погрешности регрессионного уравнения. Ошибка в определении давления не зависит от его величины и определяется отношением соответствующего регрессионного коэффициента к температуре. Недооценка давления на 5 кбар ведет к завышению итоговой оценки лишь на 0.19 лог.ед. (Рис. 3-5б). Вклад ошибки оценки $X_{Fe^{3+}}^{Sp}$ демонстрируют графики на Рис. 3-5в,г. Она не зависит от температуры и давления, но зависит от состава равновесного шпинелида, и, прежде всего, от концентрации Fe^{3+} .

Тестовые расчеты проводились для погрешности определения содержания Fe^{3+} в шпинелиде ($\delta X_{Fe^{3+}}^{Sp}$) равной ± 1 мол.%. Занижение концентраций окисного железа приводит к занижению окислительного потенциала и тем более сильному, чем меньше

содержание Fe^{3+} . Так если концентрация иона Fe^{3+} в шпинелиде составляет 1 мол.%, то ошибка в расчете фугитивности кислорода составит 0.83 лог.ед. При увеличении доли Fe^{3+} в шпинелиде влияние ошибки определения доли Fe^{3+} ($\Delta X_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{Sp}} = 0.01$) уменьшается и начиная с содержания в 2 мол.% обуславливает погрешность расчета ΔQFM в пределах погрешности оксигарометра, а при содержаниях более 10 мол.% ею можно пренебрегать. Вариации других компонентов шпинелида (например, Ti до 5 мол.%) приводили к сдвигу ΔQFM в сотых долях лог. единицы.

3.5. Оценка окислительно-восстановительных условий экспериментов в графитовых капсулах.

Используя полученное уравнение, была проведена повторная оценка фугитивности кислорода для высокотемпературных экспериментов в графитовых капсулах – аналогично данным, показанным на Рис. 3-1. Результаты новых расчетов показаны на Рис. 3-6 и демонстрируют, что общий размах оценок $\lg f_{\text{O}_2}$ посредством нового оксигарометра заметно сузился, причем расчетные значения с учетом погрешности ± 0.51 лог. ед не выходят за верхний допустимый предел буфера СОС. Различия

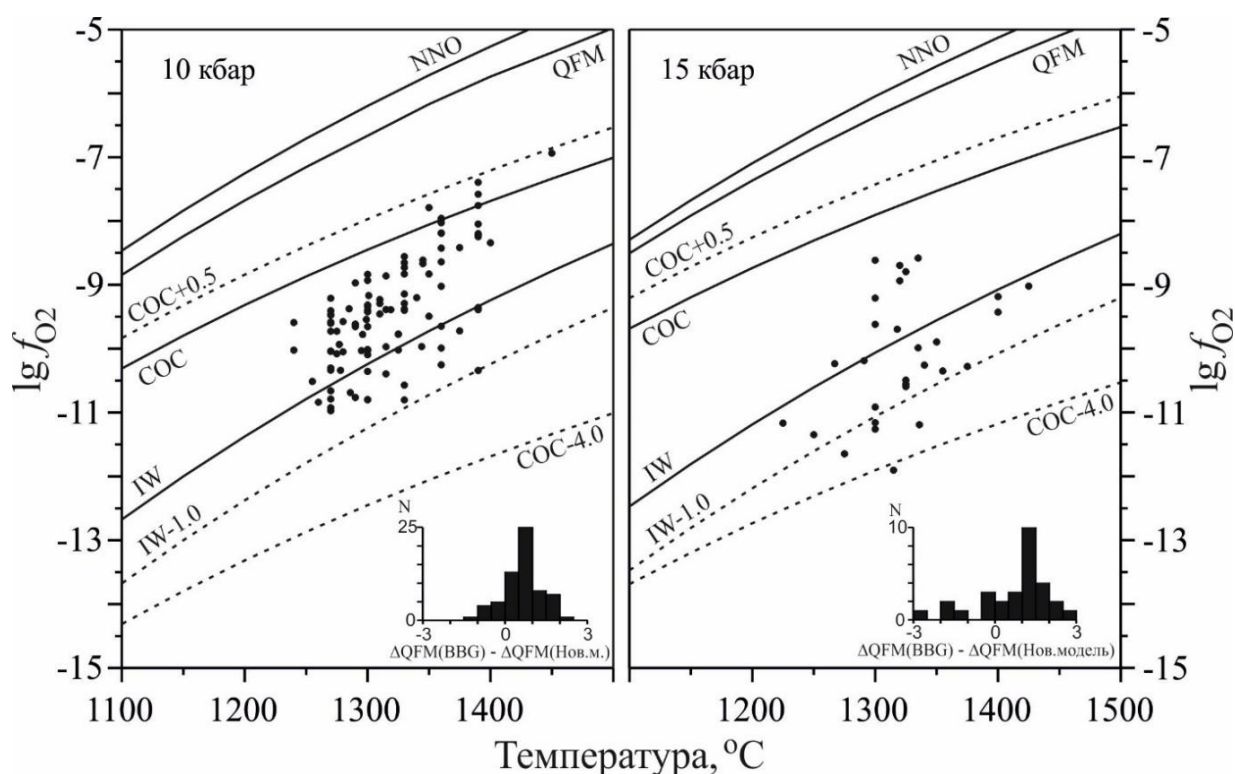


Рис 3-6. Оценка окислительно-восстановительных условий высокотемпературных экспериментов, выполненных в графитовых капсулах с помощью нового оксигарометра. На гистограммах показаны результаты сопоставления оценок, полученных по новому оксигарометру и уравнению BBG.

результатов расчета по новому оксигарометру и модели BVG показаны на гистограммах (Рис. 3-6) . Уравнение BVG приводит к систематически более высоким оценкам потенциала кислорода: для выборки опытов 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.

ГЛАВА 4. ФОРМУЛИРОВКА, КАЛИБРОВКА МОДЕЛИ SPINMELT-2.0 И ЕЁ АЛГОРИТМИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Материалы данной главы опубликованы (Николаев и др., 2018 а,b) [18,19].

4.1. Массив экспериментальных данных

Массив данных сформирован с помощью базы данных INFOREX (Ariskin et al., 1996, Арискин и др., 1997, Арискин, Бармина, 2000, Ariskin, Barmina, 2004) [41,5,2,39], которая на сегодня содержит информацию о 15 357 опытах по плавлению или кристаллизации природных и синтетических составов, полученных в результате 442 экспериментальных исследований. Из 822 опытов, проведенных при давлении не более 15 кбар и содержащих информацию о составах сосуществующих пар хромшпинелид – расплав, 705 экспериментов представляют номинально сухие условия и 117 – водосодержащие системы.

В начале, работа проводилась только с сухими экспериментами. Из выборки были исключены опыты, моделирующие лунные, метеоритные, а также синтетические гаплобазальтовые системы с неполным набором петрогенных компонентов. Затем были отброшены опыты, расплавы которых не соответствуют породам нормальной щелочности, а также эксперименты, проведенные в сильно окисленных условиях (выше QFM+2).

Поскольку технологические особенности используемых высокобарных экспериментов над сухими системами не позволяют контролировать фугитивность кислорода, а этот параметр является одним из главных факторов, влияющих на кристаллизацию хромшпинелида, он оценивался численно.

В случае опытов, использующих железные капсулы, для оценки f_{O_2} использовалась модель растворимости железа в базальтовых расплавах (Ariskin et al., 1997) [42], с барической поправкой соответствующей поправке уравнения буфера IW (O'Neill, 1987) [162].

Для графитовых капсул, которые используются в подавляющем большинстве высокобарных экспериментов, оценка окислительных условий проводилась с помощью нового *Ol-Sp* оксидометра. Результаты расчетов представлены на рис 4-1, который показывает, что подавляющее большинство экспериментальных точек с учетом погрешности расчета (± 0.5 лог.ед.) не превосходит значений буфера СОС. В дальнейшем, из обработки были исключены эксперименты, выходящие за пределы

интервала $\text{COC}+0.5$ как неравновесные. В случае, если оценки f_{O_2} имели значения ниже буферной кривой $\text{IW}-1.0$, то такие эксперименты дополнительно проверялись на соответствие модели растворимости железа (Ariskin et al., 1997) [42].

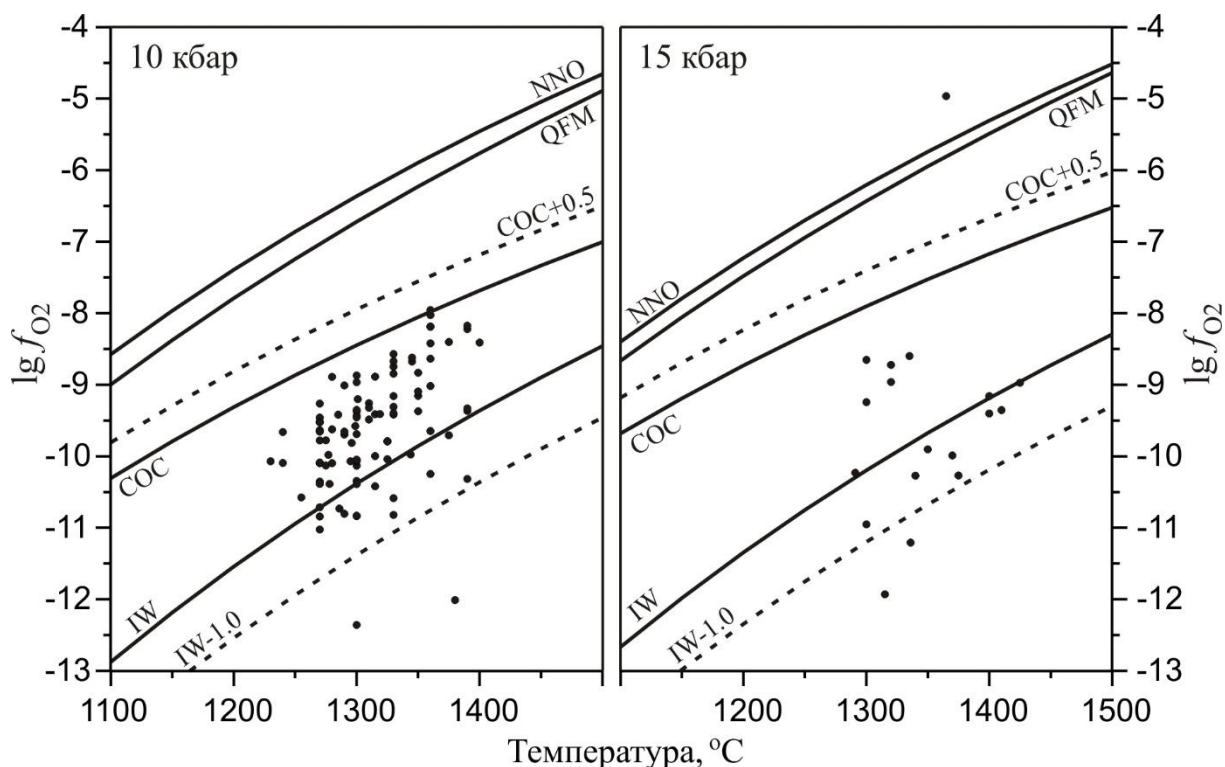


Рис. 4-1. Оценка окислительно-восстановительных условий экспериментов, проведенных в графитовых капсулах, из высокобарной подвыборки при помощи нового $\text{O}_1\text{-Sp}$ оксидометра.

Анализ структуры калибровочной выборки выявил сильные различия между 1-атм и высокобарной подвыборками, которые демонстрирует серия графиков на рис 4-2. Если 1-атм эксперименты охватывают широкий интервал составов от пикритов до андезитов, то высокобарные эксперименты, изначально направленные на исследование мантийных равновесий, представляют в основном базальтовые составы. Кроме того, различия подвыборок наблюдаются по перекрытым ими интервалам окислительно-восстановительных условий: для 1-атм экспериментов характерен диапазон от -4 до +2 лог.ед. относительно буферного равновесия QFM , тогда как высокобарные опыты проводились в восстановительных условиях на 2-6 лог. ед ниже буфера QFM . Поэтому использование выборки, составленной только из сухих экспериментов, приводила бы в высокобарной области к экстраполяции экспериментальных данных на 2-4 порядка по фугитивности кислорода. По этой причине массив экспериментальных данных был дополнен водосодержащими экспериментами, проводимыми в значительно более окисленных условиях (рис. 4-2). Из имеющегося массива водосодержащих

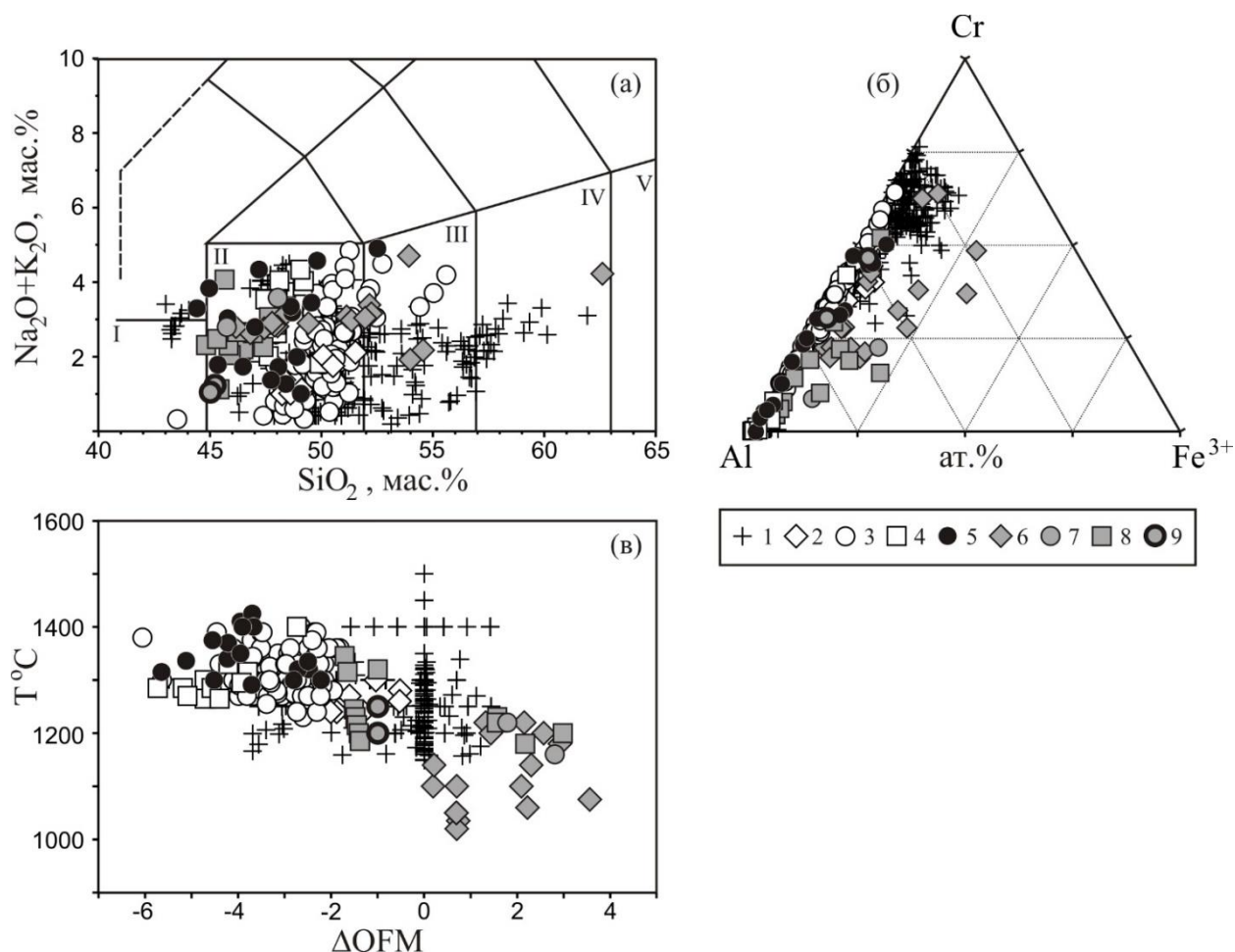


Рис. 4-2. Характеристика экспериментальной калибровочной выборки: а – вариации составов экспериментальных расплавов на классификационной диаграмме TAS. Римскими цифрами обозначены поля пород нормальной щелочности: i- пикриты, ii- базальты, iii- андезито-базальты, iv- андезиты, v- дациты; б – вариации состава экспериментальных шпинелидов; в – вариации окислительно-восстановительных условий экспериментов; Условные обозначения: 1-5 –сухие эксперименты: 1- эксперименты при 1-атм., 2- при 0.6-9.5 кбар, 3- при 10 кбар, 4- при 10.5-14.5 кбар, 5- при 15 кбар, 6-9 –водосодержащие эксперименты: 6- при 0.6-9.5 кбар, 7- при 10 кбар, 8- при 10.5-14.5 кбар, 9- при 15 кбар.

экспериментов, как и в предыдущем случае, были отброшены опыты, не отвечающие системам нормальной щелочности, синтетические гапlobазальтовые системы, но оставлены опыты, проведенные в окисленных условиях (выше буферной кривой $\text{QFM}+2$). Были также исключены высокобарные опыты, проведенные в водонасыщенных условиях, которые не имели инструментальных оценок содержания воды в экспериментальных расплавах. Содержания воды в расплавах водонасыщенных экспериментов оценивались по модели (Duan, 2014) [68].

4.2. Характеристика калибровочной выборки.

В окончательном виде выборка экспериментальных данных включала 392 пары составов, которые принадлежат 43 экспериментальным исследованиям. Характеристи-

Таблица 4-1. 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</u> <u>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</u> <u>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</u> <u>плавлению:</u> 6 BAS {85}; 1 HAV {288}; <u>Водосодержащие эксп.:</u> 5 BAS {279,308};	<u>Эксперименты по</u> <u>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</u> <u>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 фигурных скобках указаны источники в соответствии с базой данных INFOREX (Ariskin et al., 1996) [41]: {19} – (Ringwood, 1976) [176], {28} – (Grove, Bryan, 1983) [94], {30} – (Tormey et al., 1987) [208], {35} – (Takahashi, 1986) [202], {49} – (Falloon, Green, 1987) [75], {73} – (Barnes, 1986) [47], {74} – (Fisk, Bence, 1980) [81], {76} – (Murck, Campbell, 1986) [149], {80} – (Thy, 1991) [204], {81} – (Thy et al., 1991) [207], {85} – (Kinzler, Grove, 1992) [113], {91} – (Bartels et al., 1991) [49], {93} – (Roeder, Reynolds, 1991) [180], {97} – (Forsythe, Fisk, 1994) [82], {98} – (Gaetani et al., 1994) [87], {117} – (Sisson, Grove, 1993a) [196], {118} – (Sisson, Grove, 1993b) [197], {158} – (Baker, Stolper, 1994) [43], {175} – (Bertka, Holloway, 1994a,b) [52,53], {181} – (Longhi, 1995) [129], {191} – (Wagner et al., 1995) [212], {194} – (Thy, 1995a) [205], {197} – (Thy, 1995b) [206], {247} – (Kinzler, 1997) [112], {257} – (Moore, Carmichael, 1998) [144], {258} – (Falloon et al., 1999) [77], {262} – (Falloon et al., 1997) [76], {272} – (Robinson et al., 1998) [179], {279} – (Gaetani, Grove, 1998) [86], {288} – (Longhi et al., 1999) [133], {291} – (Falloon et al., 1999) [77], {292} – (Falloon, Danyushevsky, 2000) [74], {298} – (Pickering-Witter, Johnston, 2000) [173], {299} – (Falloon et al., 2001) [78], {308} – (Pichavant et al., 2002) [172], {309} – (Schwab, Johnston, 2001) [192], {323} – (Wasylenki et al., 2003) [216], {324} – (Laporte et al., 2004) [121], {325} – (Parman, Grove, 2004) [168], {333} – (Kohut, Nielsen, 2003) [117], {335} – (Villiger et al., 2004) [210], {380} – (Villiger et al., 2007) [211], {402} – (Feig et al., 2010) [80].

ка этой выборки, включая давление, температуру, составы экспериментальных систем и методики эксперимента, приведена в табл. 4-1. Вариации составов экспериментальных расплавов и шпинелидов представлены на диаграммах рис. 4-2. Диапазон составов расплавов, охарактеризованный экспериментальными данными, который может дать представление о границах применимости предлагаемых уравнений, выглядит следующим образом (мас.%): $\text{SiO}_2 - 43 \div 63$, $\text{TiO}_2 - 0.01 \div 4.5$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 9.5 \div 22.5$, $\text{FeO} - 3.3 \div 18.6$, $\text{MgO} - 3.0 \div 25.2$, $\text{CaO} - 4.0 \div 16.3$, $\text{Na}_2\text{O} - 0.1 \div 4.9$, $\text{K}_2\text{O} - 0 \div 2.6$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0 \div 0.7$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0 \div 1.48$, $\text{H}_2\text{O} - 0 \div 8.23$.

При калибровке отдельных регрессионных уравнений объем выборки мог значительно уменьшаться. Так, для минимизации аналитических погрешностей при расчете констант равновесия в «хромитовом» уравнении, на содержания хрома в экспериментальных 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, величина которых приведена в табл. 4-2.

4.3. Форма эмпирических уравнений.

Принципиально подход к описанию равновесия шпинелид - расплав остался неизменным. Общий вид регрессионного уравнения для каждой из пяти реакций:

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

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) [22].

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

наименьших квадратов 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.

Таблица 4-2. 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.

Учитывая предыдущие наработки по калибровке уравнений первой версии программы SPINMELT, для описания состава использовались следующие константы:

$K_1 = \frac{(a_{FeCr2O4})_{Sp}}{(a_{FeCr2O4})_L}$ - константа реакции образования хромитового минала¹;

$K_2 = \ln a_{Al}^{Sp} = \ln e^{X_{Al}^{Sp}} = X_{Al}^{Sp}$ - мольная концентрация ионов Al^{3+} в хромшпинелиде;

$K_3 = \frac{X_{Mg}^{Sp}/X_{Fe^{2+}}^{Sp}}{X_{Mg}^L/X_{Fe^{2+}}^L}$ - 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:

¹ Активность компонентов в расплаве рассчитывалась в соответствии с моделью (Nielsen, Dungan, 1983).

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

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

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

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

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

Регрессионные коэффициенты этих уравнений и их статистики приведены в табл.4-2. Основываясь на стехиометрии идеального шестикомпонентного раствора шпинелида (Sack, 1982) [184] можно записать ряд стехиометрических соотношений, описывающих распределение катионов по октаэдрическим (ОСТ) и тетраэдрическим (ТЕТ) позициям:

$$\frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}} = K_3 \frac{X_{Mg}^L}{X_{Fe^{2+}}^L} \quad (6) \quad X_{Fe^{2+}}^{OCT} = (X_{Fe^{3+}}^{OCT} + X_{Ti}^{OCT}) / \left(\frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}} + 1 \right) \quad (13)$$

$$X_{Ti}^{Sp} = K_5 X_{Ti}^L \quad (7) \quad X_{Mg}^{OCT} = \frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}} X_{Fe^{2+}}^{OCT} \quad (14)$$

$$X_{Fe^{2+}}^{Sp} = \left(\frac{1}{3} - X_{Ti}^{Sp} \right) / \left(\frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}} + 1 \right) \quad (8) \quad X_{Fe^{2+}}^{TET} = (1 - 2X_{Fe^{3+}}^{OCT}) / \left(\frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}} + 1 \right) \quad (15)$$

$$X_{Fe^{3+}}^{OCT} = \frac{3}{4} K_4 X_{Fe^{2+}}^{Sp} \quad (9) \quad X_{Mg}^{TET} = \frac{X_{Mg}^{Sp}}{X_{Fe^{2+}}^{Sp}} X_{Fe^{2+}}^{TET} \quad (16)$$

$$X_{Ti}^{OCT} = \frac{3}{2} X_{Ti}^{Sp} \quad (10) \quad X_{Fe^{3+}}^{TET} = 2X_{Fe^{3+}}^{OCT} \quad (17)$$

$$X_{Al}^{OCT} = \frac{3}{2} K_2 \quad (11) \quad K_1 = (X_{Fe^{2+}}^{TET} (X_{Cr}^{OCT})^2) / (a_{Fe^{2+}}^L (a_{Cr}^L)^2) \quad (18)$$

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

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

4.4. Алгоритм расчета равновесия шпинелид-расплав

Алгоритм основан на методе простой итерации и состоит из двух итерационных циклов, из которых один вложен в другой. Его принципиальная блок-схема представлена на рис. 4-3 и состоит из 14 элементов. В качестве исходных данных вводится информация о составе расплава, окислительно-восстановительном потенциа-

ле системы, общем давлении и начальной прогнозной температуре T_{pr1} , которая составляет 1500 К [блок I]. В начале внешнего итерационного цикла для этой температуры рассчитывается отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в расплаве и соответствующие структурно-химические параметры расплава [бл. II]. Эти параметры вместе с прогнозной температурой T_{pr1} используются во внутреннем итерационном цикле [бл. IV-IX], в котором проводится расчет состава шпинелида. При входе во внутренний цикл, по уравнениям (2) – (5) вычисляются прогнозные значения констант K_2, K_3, K_4, K_5 [бл. IV], что обеспечивает оценки содержаний Al, Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} и Ti в шпинели. Использование стехиометрических соотношений катионного баланса в шпинелиде (6) – (18), позволяет вычислить мольную долю Cr и соответствующее прогножное значение константы K_1 [бл. V]. Подстановка значения K_1 в уравнение



Рис 4-3. Принципиальная блок-схема алгоритма расчета равновесия шпинелид-расплав модели SPINMELT-2.0.

(1) дает возможность вычислить новое значение температуры T_{pr2} [бл. VI]. На следующем шаге итерации новой прогнозной температурой становится значение, промежуточное между T_{pr1} и T_{pr2} . Итерационные вычисления продолжаются до тех пор, пока разница между значениями, вычисляемыми в двух последовательных расчетах прогнозных температур, не станет ниже заданного порога ε . При выполнении этого условия, новой прогнозной температуре присваивается значение T_{pr2} и происходит

обращение к внешнему итерационному циклу [бл.Х]. Здесь вновь сопоставляются значения прогнозных оценок температуры T_{pr1} и T_{pr2} , используемых во внешнем и внутренних циклах [бл.ХI]. Если их различия не превышают ϵ , то задача считается решенной. Если пороговое ϵ превышено, то прогнозируемому значению температуры T_{pr1} внешнего цикла присваивается промежуточное значение температуры между T_{pr1} и T_{pr2} [бл.ХIII]. Оно используется для пересчета параметров расплава [бл.II], которые опять передаются во внутренний цикл.

Первоначально модель SPINMELT-2.0 была алгоритмически реализована в виде одноименной консольной фортран-программы. Исполняемым модулем является файл spinmelt2.exe, для работы которого необходимо наличие в той же директории файла oxybuf.dat. Этот файл данных содержит параметры ряда кислородных буферов, которые могут быть использованы при вводе информации об окислительно-восстановительном потенциале системы². Редокс-условия могут быть выражены не только значением lgf_{O_2} , но и в виде сдвига в лог. ед. относительно вышеуказанных 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.

4.5. Опции программы SPINMELT-2.0

Опции программы дают возможность (1) тестировать модель, (2) оценивать ликвидусные параметры шпинелида 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 (кбар), температуре (°C), фугитивности кислорода, составах расплава и шпинелида (мас.%). Файл вывода «spintest.out» содержит как исходные

² Буферы: IW - железо-вюстит, WM – вюстит-магнетит, MH – магнетит-гематит, QFM – фаялит-кварц-магнетит, IQF - железо-кварц-магнетит (Myers,Eugster,1983) [150], IM – железо-магнетит, NNO – никель-бунзенит (Huebner,1971) [102], СОС – графит-угарный газ (Jakobsson,Oskarsson,1994) [107], WCO – буфер WC - W - WO₂ (Taylor,Foley, 1989) [203].

экспериментальные (exp), так и расчетные (calc) температуру и компоненты шпинелида (ат.%), а также разницу между ними ($\Delta = \text{exp} - \text{calc}$). Кроме того, в файле приводятся экспериментальные и модельные отношения (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 параметры ликвидусного равновесия (P , T , $\lg f_{\text{O}_2}$, ΔQFM) и состав ликвидусного шпинелида в ат.% и мас.%, а также параметры шпинелида $mg\#$ ($\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$), Al/R_3 , Cr/R_3 и Fe_3/R_3 (R_3 – 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 $\text{QFM}-3$ с шагом $+0.01$ лог. ед. до тех пор, пока рассчитанная температура не попадет в ε -окрестность (0.5°C) значения независимо оцененной температуры. В файле ввода «spinmelt.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

Материалы данной главы опубликованы (Николаев и др., 2018а, b; Николаев, 2023) [18,19,17].

5.1. *Тестирование новой модели*

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 в табл. 5-1 и на рис. 5-1, 5-2.

5.1.1. *Тестирование на всем массиве в целом*

Тестирование на всем массиве в целом показало, что среднее отклонение по температуре составляет 23°C. Состав шпинели модель воспроизводит с погрешностью, которая колеблется от 3 ат.% для Cr и Al до 0.7-0.8 ат.% для Mg, Fe²⁺ и Fe³⁺ и 0.1 ат.% для Ti. При расчете отношений катионов отклонение не превышают 50 отн.% для Fe³⁺/Fe²⁺, а для Cr/Al и Mg/Fe²⁺ составляет 19 и 12 отн.%, соответственно. Эти показатели представляют некоторые интегральные характеристики модели. При этом необходимо учитывать, что при их расчете вклад экспериментов, проведенных при разных давлениях пропорционален объемам соответствующих выборок.

5.1.2. *Тестирование на подвыборках для 0.001, 2-9, 10, 12 и 15 кбар*

Такой способ тестирования дает представление о точности, с которой модель воспроизводит эксперименты, выполненные при разных давлениях. В целом, с ростом давления наблюдается рост погрешности по температуре с 16° для экспериментов при 1 атм до 50° для 15 кбар. Составы шпинелида воспроизводятся с ошибками, которые практически не зависят от давления и определяются шириной диапазона составов конкретной подвыборки. Так структура подвыборки экспериментов при 10 кбар, по объему уступающая только массиву 1-атмосферных опытов, характеризуется более узким диапазоном условий и составов расплавов и, как следствие, имеет

Таблица 5-1. Результаты тестирования модели SPINMELT-2.0

Р,кбар	п	Мет рика	Т°С	Mg	Fe ²⁺	Al	Cr	Fe ³⁺	Ti	Cr/Al	Mg/Fe ²⁺	Fe ³⁺ /Fe ²⁺
				ат.%	ат.%	ат.%	ат.%	ат.%	ат.%	отн.%	отн.%	отн.%
0.001 - 15	219	Δ	-1.5	-0.18	0.20	-0.37	0.38	-0.05	0.02	-0.5	-3.4	-29.2
		Δ	23.4	0.74	0.77	2.56	2.73	0.69	0.10	19.2	11.5	47.0
0.001	137	Δ	3.9	-0.12	0.14	-0.09	0.10	-0.07	0.03	-2.2	-1.8	-20.7
		Δ	16.4	0.85	0.88	2.52	2.80	0.86	0.14	18.9	11.5	38.8
2 – 9	7	Δ	-22.6	-0.42	0.49	-0.90	0.45	0.31	0.07	2.7	-9.4	-4.6
		Δ	36.1	0.89	0.93	1.94	1.91	0.73	0.08	15.4	17.3	20.0
10	60	Δ	-16.4	-0.26	0.27	-0.67	0.68	-0.03	0.01	1.6	-6.2	-38.7
		Δ	32.9	0.46	0.47	2.70	2.67	0.31	0.02	19.7	9.9	55.1
12	6	Δ	10.3	0.46	-0.46	-1.49	1.06	0.44	0.00	-3.7	9.1	9.7
		Δ	32.5	0.80	0.81	3.13	2.72	0.67	0.02	31.2	16.2	43.4
15	9/7*	Δ	24.2	-0.76	0.77	-1.60	2.15	-0.57	0.01	10.2	-14.3	-140.1/ -36.9*
		Δ	49.6	0.78	0.80	2.20	2.63	0.63	0.03	15.3	14.7	141.7/ 39.1*
Al2O3O≥16 мас.%												
0.001 - 15	77	Δ	-11.3	-0.49	0.51	-1.36	1.38	-0.06	0.02	5.5	-8.5	-53.3
		Δ	26.8	0.71	0.74	2.70	2.84	0.56	0.05	20.4	12.7	71.4
0.001	31	Δ	-6.5	-0.86	0.90	-1.85	2.04	-0.27	0.04	10.4	-12.0	-50.5
		Δ	15.7	0.95	0.99	2.82	3.36	0.82	0.10	18.6	13.3	65.3
2 – 9	2	Δ	-56.4	-1.06	1.18	-2.13	0.79	1.10	0.12	10.4	-23.8	-3.4
		Δ	56.4	1.63	1.67	2.13	0.79	1.10	0.12	10.4	32.4	15.6
10	37	Δ	-16.0	-0.25	0.26	-1.15	1.11	0.03	0.01	04.0	-6.3	-41.9
		Δ	31.6	0.45	0.46	2.79	2.72	0.33	0.02	21.5	10.3	60.9
12	4	Δ	5.0	0.72	-0.72	0.04	-0.48	0.45	0.00	-18.5	14.2	25.6
		Δ	28.0	0.81	0.82	2.43	2.02	0.51	0.02	33.8	16.3	27.1
15	3/1*	Δ	5.4	-0.78	0.80	-0.31	0.77	-0.48	0.01	4.1	-19.3	-361.4/ -81.9*
		Δ	61.9	0.78	0.80	1.03	1.46	0.48	0.02	13.5	19.3	361.4/ 81.9*
MgO≥12 мас.%												
0.001 - 15	84	Δ	-4.5	0.18	-0.21	0.64	-0.67	0.09	-0.03	-7.1	1.5	-24.5
		Δ	25.9	0.68	0.69	2.32	2.53	0.59	0.06	17.7	11.0	46.9
0.001	51	Δ	4.3	0.49	-0.54	1.32	-1.39	0.17	-0.05	-12.0	6.8	-8.0
		Δ	17.5	0.78	0.79	2.07	2.38	0.73	0.08	17.0	11.0	33.3
2 – 9	3	Δ	-2.2	0.30	-0.26	0.82	-0.97	0.08	0.04	-9.2	4.9	9.6
		Δ	20.3	0.42	0.44	1.62	2.43	0.82	0.07	20.4	7.8	17.9
10	24	Δ	-30.1	-0.32	0.32	0.23	-0.21	-0.02	0.00	-3.4	-7.2	-24.2
		Δ	41.2	0.46	0.46	2.56	2.48	0.23	0.02	17.6	10.0	40.5
12	2	Δ	20.8	-0.08	0.07	-4.55	4.14	0.43	-0.01	26.0	-1.1	-22.2
		Δ	41.6	0.78	0.80	4.55	4.14	0.99	0.02	26.0	16.0	76.0
15	4/2*	Δ	23.9	-0.72	0.71	-3.13	3.56	-0.41	-0.02	18.8	-15.5	-262.6/ -24.1*
		Δ	38.8	0.78	0.79	3.45	3.97	0.54	0.02	21.2	16.3	266.4/ 31.6*
FeO ^{tot} ≥12 мас.%												
0.001, 15	32	Δ	8.8	-0.57	0.56	-1.98	2.07	-0.07	-0.01	12.6	-7.4	-17.2
		Δ	22.2	0.94	0.94	2.74	2.99	0.88	0.15	18.4	12.1	26.7
0.001	27	Δ	3.9	-0.57	0.56	-2.26	2.25	0.03	-0.01	14.0	-7.4	-16.0
		Δ	17.6	1.01	0.99	3.05	3.26	0.91	0.16	20.2	12.9	26.6
15	5	Δ	35.3	-0.56	0.57	-0.46	1.07	-0.62	0.00	5.2	-7.3	-24.2
		Δ	47.3	0.61	0.63	1.11	1.52	0.72	0.05	8.7	8.0	27.2

Примечание. При расчете показателей Δ и $|\Delta|$ для отношений катионов в шпинелиде усреднялась величина 100(эксп - расч)/эксп; * - расчет проводился по исключению двух опытов (см. объяснение в тексте)

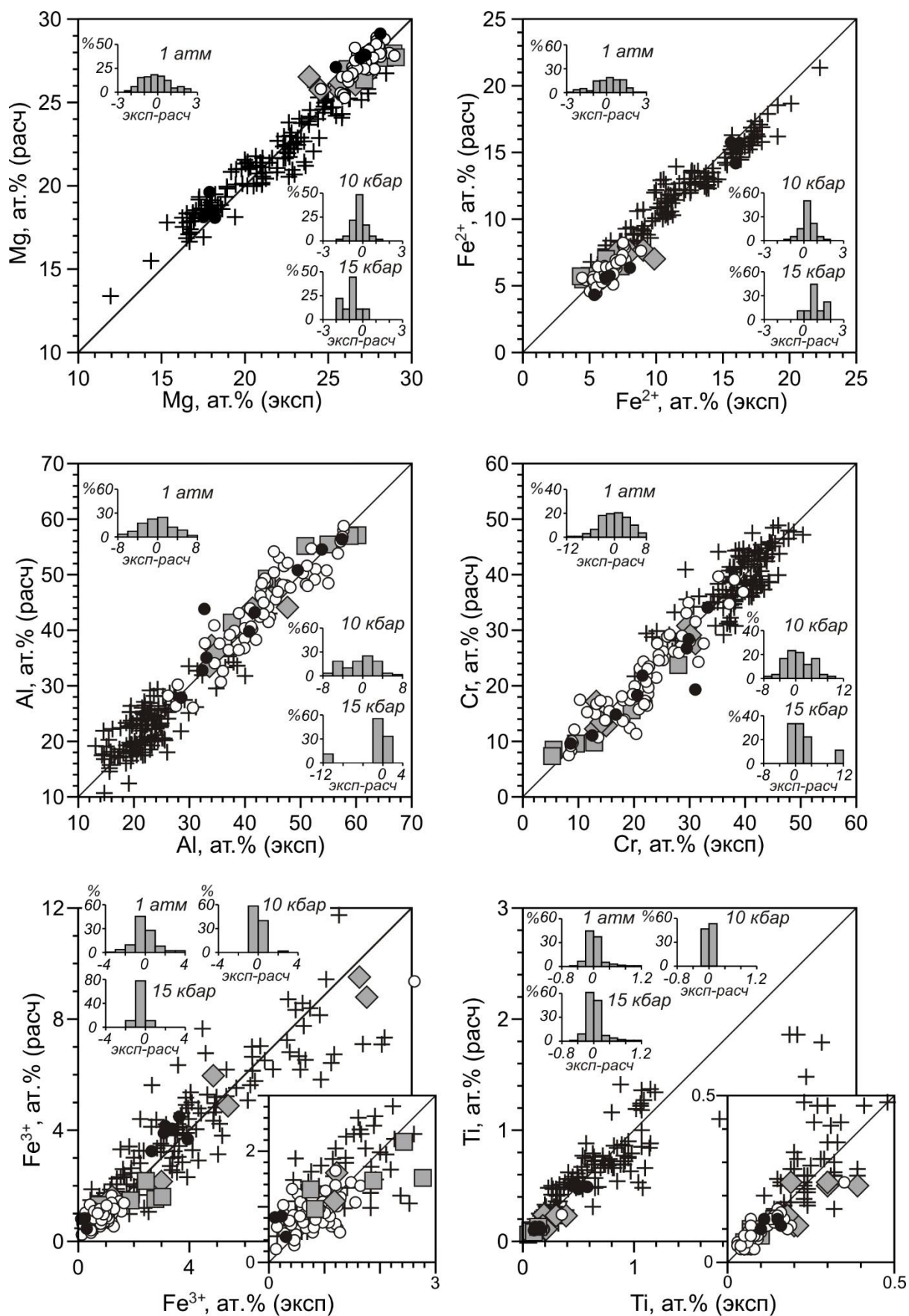


Рис 5-1. Результаты тестирования программы SPINMELT-2.0.

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.

Гистограммы демонстрируют распределение отклонений $\Delta = (\text{эксп}) - (\text{расч})$.

На врезках изображены фрагменты соответствующих графиков в большем масштабе.

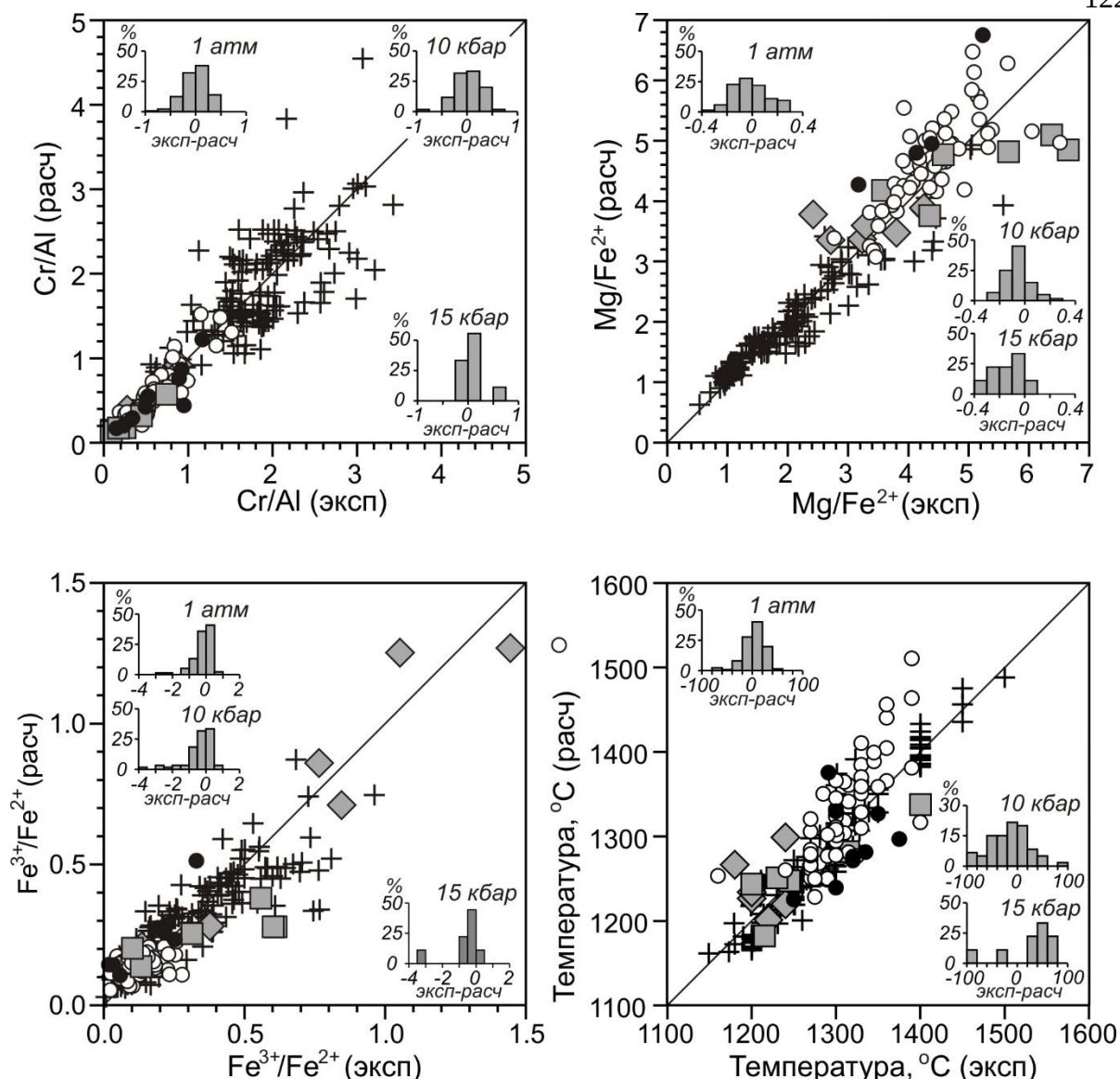


Рис 5-2. Сравнение экспериментальных значений отношений катионов в составе шпинелида и его ликвидусной температуры с результатами расчета по программе SPINMELT-2.0.

Условные обозначения см. на рис. 5-1

наименьшие погрешности по большинству элементов, наилучшие тестовые характеристики.

Выборка экспериментов, проведенных при 15 кбар, содержит два опыта, имеющие шпинелид с низким содержанием Fe^{3+} . Несмотря на то, что для катионов отклонение расчетных значений от экспериментальных не превышает средних значений по выборке, отклонение показателя $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ получается очень сильным. Так как подвыборка экспериментов при 15 кбар мала, эти два эксперимента сильно сдвигают показатель среднего отклонения. Поэтому, дополнительно, в табл. 5-1 для показателя $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ приведен повторный расчет среднего отклонения после исключения этих двух точек, который хорошо согласуется с другими подвыборками.

5.1.3. Тестирование модели на разных по составу экспериментальных подвыборках.

Кроме того, была проведена дополнительная оценка точности модели на краевых частях выборки, соответствующих петрологически значимым областям базальтовой системы: высокоглинозёмистым, высокомагнезиальным и высокожелезистым расплавам. Для этого из тестового массива были выделены три подвыборки с содержаниями в расплаве Al_2O_3 не менее 16, MgO не менее 12 и FeO^{tot} не менее 12 мас.%. Высокоглинозёмистые и высокомагнезиальные расплавы представлены опытами, проведенными при давлении 0.001, 10 и 15 кбар, а высокожелезистые – при 0.001 и 15 кбар. Анализ этих расчетов показал, что наблюдается только незначительное ухудшение статистических показателей.

5.1.4. Тестирование программы SPINMELT-2.0 в режиме оксидометра

Тестирование проводилось на той же выборке из 219 экспериментов и по той же методике, что и общее тестирование модели. Кроме того, тестирование проводилось на подвыборках, составленных из экспериментов при 1 атм, 2-9, 10, 12 и 15 кбар. При тестировании рассчитывалось среднее отклонение расчетной величины от экспериментальной ($\Delta = \lg f_{\text{O}_2}^{\text{exp}} - \lg f_{\text{O}_2}^{\text{calc}}$), которое отражает величину систематической ошибки, и среднее абсолютного отклонения ($|\Delta| = |\lg f_{\text{O}_2}^{\text{exp}} - \lg f_{\text{O}_2}^{\text{calc}}|$).

Рис. 5-3. Результаты тестирования программы SPINMELT-2.0 при её использовании в качестве оксидометра (опция 3)

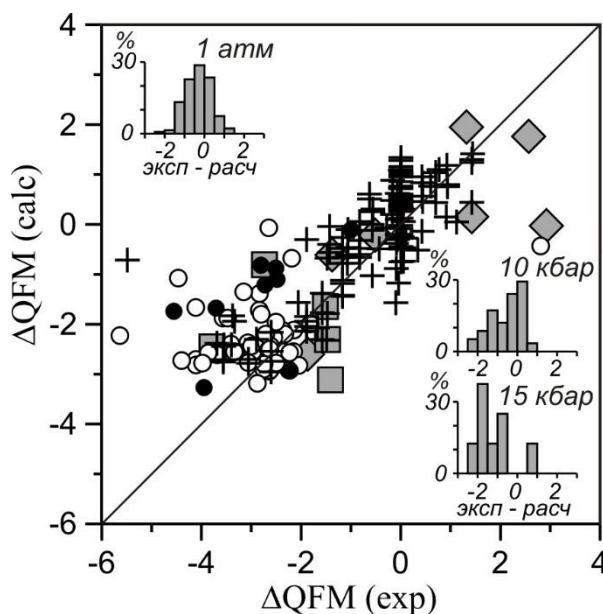
Условные обозначения: кресты – эксперименты при 1 атм, серые ромбы – при 2-9 кбар, белые кружки – при 10 кбар, серые квадраты – при 12 кбар, черные кружки – при 15 кбар.

Гистограммы демонстрируют распределение отклонений $\Delta = (\text{эксп}) - (\text{расч})$.

Таблица 5-2. Результаты тестирования модели SPINMELT-2.0 в качестве оксидометра (опция 3)

P, кбар	n	Δ	$ \Delta $
0.001-15	219	-0.39	0.72
0.001	137	-0.32	0.59
2-9	7	0.58	1.06
10	60	-0.53	0.81
12	5	-0.12	1.19
15	9	-1.36	1.52

Примечание. n – объем выборки, Δ – среднее отклонение расчетной величины от экспериментальной (эксп - расч), $|\Delta|$ – среднее абсолютное отклонение (|эксп - расч|).



$\lg f_{O_2}^{calc}$) для характеристики точности расчета. Результаты тестирования приведены в табл. 5-2 и на рис. 5-3. Они демонстрируют, что точность оксигарометра различна для разных подвыборок и зависит от их объёма. Так для подвыборки 1-атмосферных экспериментов точность сопоставима с точностью твердофазовых оливин-шпинелевых оксигарометров как (Ballhaus et al., 1991) [45] так и вновь созданного. В случае высокobarных опытов преобладают более значительные положительные отклонения от экспериментальных значений случае высокobarных опытов преобладают более значительные положительные отклонения от экспериментальных значений.

5.2. Топология модельной системы шпинелид – расплав.

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 модельные составы равновесного хромшпинелида. В качестве базового был выбран состав примитивного толеитового базальта 34L65-1 (Силантьев и др., 2015) [27] (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 расплава исследовано влияние давления, содержаний хрома и воды в расплаве. Влияние вариаций основных петрогенных 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.%.

5.2.1. Влияние f_{O_2} , давления, хрома и воды

на ликвидусные температуру и состав хромшпинелида

Влияние этих параметров на положение ликвидусной поверхности демонстрируют результаты модельных расчетов, проведенные для сухих условий при содержании Cr_2O_3 в расплаве 0.1 мас.%, и представленные на рис. 5-4а и 5-5а,б. Изменение окислительно-восстановительных условий от QFM-3 до QFM+2 при давлении 1 атм приводит к увеличению температуры ликвидуса на 177°C (от 1160 до 1337°C). При этом вариации состава ликвидусного шпинелида изменяются незначительно: отношения $Cr/(Al+Cr)$ и $\#mg/(Fe^{2+}+Mg)$ возрастают в пределах 4-5% (от 0.43 до 0.47 и от 0.74 до

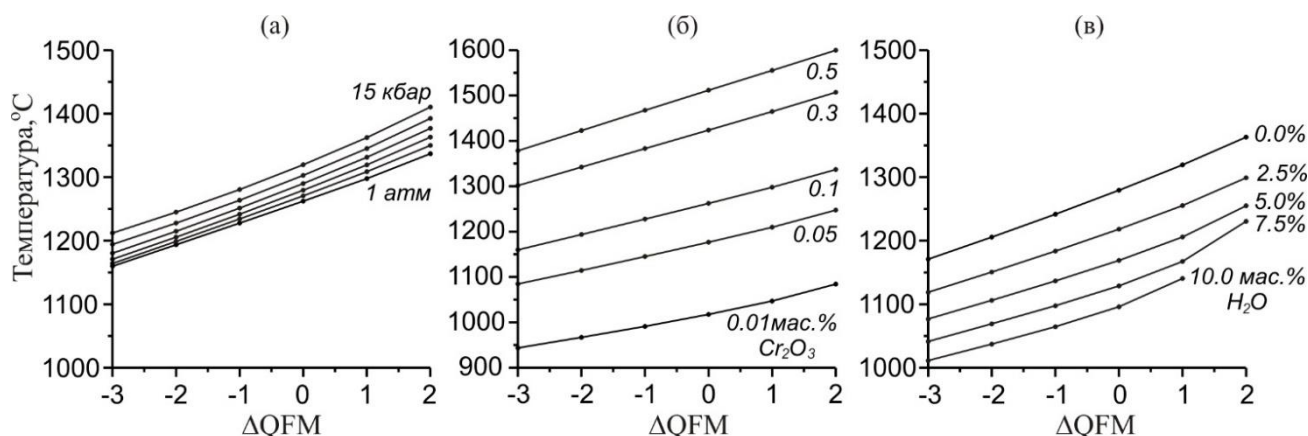


Рис. 5-4. Влияние f_{O_2} , давления (а), содержаний Cr (б) и воды (в) в расплаве на ликвидусную температуру шпинелида на примере толеитового базальта 34L65-1. Значения параметров, которые при расчетах приняты постоянными, указаны в тексте.

0.79, соответственно). Изменение состава происходит в основном за счет увеличения доли Fe^{3+} , из-за чего отношение $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ изменяется от 0.10 до 0.46.

Давление незначительно повышает температуру ликвидуса шпинелида, но сильно сдвигает отношение Cr/Al, что также демонстрируют рис. 5-4а и 5-5а,б. Так при увеличении давления от 1 атм до 15 кбар, наблюдается повышение температуры ликвидуса на $58^{\circ}C$, т.е. величина dT/dP составляет около $4^{\circ}C/кбар$. Одновременно с этим происходит значительное увеличение глинозёмистости шпинелида (Cr/(Al+Cr) уменьшается с 0.47 до 0.22) на фоне незначительного увеличения магнезиальности от 0.77 до 0.80.

Влияние содержания хрома в расплаве на ликвидусные параметры шпинелида можно продемонстрировать серией расчетов, приведённых для сухих условий и давлении 1 атм, (рис. 3б и 4). Эти данные показывают, что в условиях QFM, увеличение содержания хрома в расплаве с 0.01 до 0.5 мас.% Cr_2O_3 приводит к увеличению температуры ликвидуса на $495^{\circ}C$ (с 1017 до $1512^{\circ}C$). Столь значительный рост ликвидусной температуры сопровождается большими изменениями хром-алюминиевого отношения Cr/(Al+Cr) с 0.29 до 0.60, но незначительным увеличением $\#mg$ с 0.73 до 0.69 и понижением отношения $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ с 0.29 до 0.21.

Влияние содержания воды в расплаве моделировалось на интервале 0-10 мас.% при давлении 6 кбар и содержании Cr_2O_3 в расплаве 0.1 мас.%. Результаты расчетов представлены на рис. 5-4в и 5-5д,е. В редокс условиях, соответствующих буферу QFM, температура ликвидуса понижается на $184^{\circ}C$ с $1280^{\circ}C$ в сухой системе до

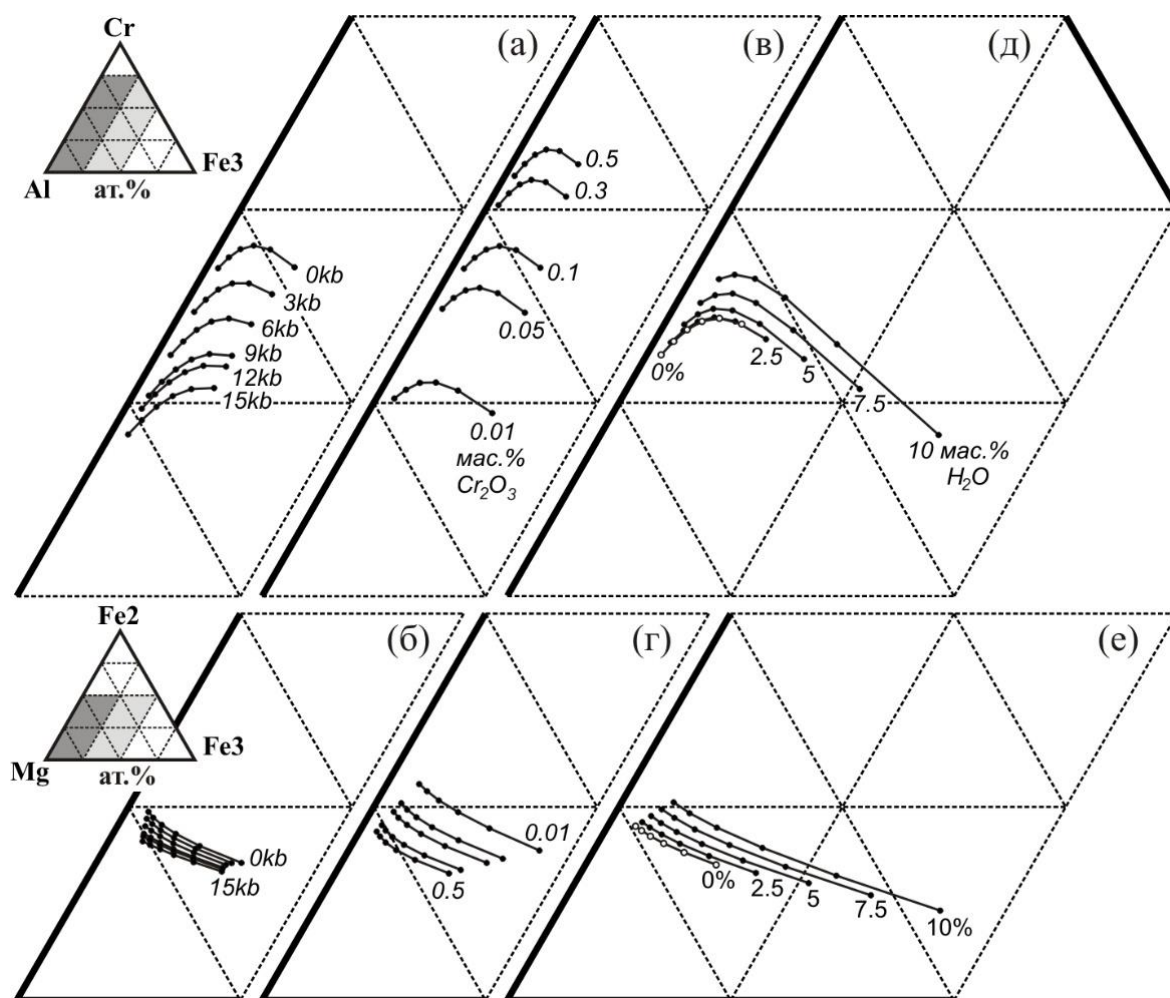


Рис. 5-5. Влияние f_{O_2} , давления (а,б), содержаний Cr (в,з) и воды (д,е) в расплаве на состав ликвидусного хромшпинелида на примере толеитового базальта 34L65-1. На изолиниях крайние левые точки соответствуют буферу QFM-3, крайние правые - QFM+2; по f_{O_2} расчет велся с шагом в 1 лог.ед. Значения параметров, которые при расчетах приняты постоянными, указаны в тексте.

1096°C при содержании 10% воды. На составе шпинелида влияние воды отражается увеличением отношения $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ с 0.26 до 0.48.

5.2.2. Влияние петрогенных компонентов расплава на ликвидус хромшпинелида

Влияние петрогенных компонентов расплава было исследовано с помощью серии расчетов проводившихся для сухих условий, при давлении 1 атм и содержании Cr_2O_3 в расплаве - 0.1 мас.%. (рис. 5-6 и 5-7). Анализ результатов вычислений показывает, что при изменении состава расплава вариации состава шпинелида и температуры его кристаллизации носят, в большинстве случаев, нелинейный характер.

Вариации кремнекислотности не сильно влияют на эти характеристики, сказываясь главным образом, на Cr/Al отношении. При увеличении SiO_2 на 2 мас.% температура падает на 10-20°C, отношение Cr/(Al+Cr) увеличивается на 0.03-0.04 при

понижении показателя $\#mg$ на 0.01-0.02.

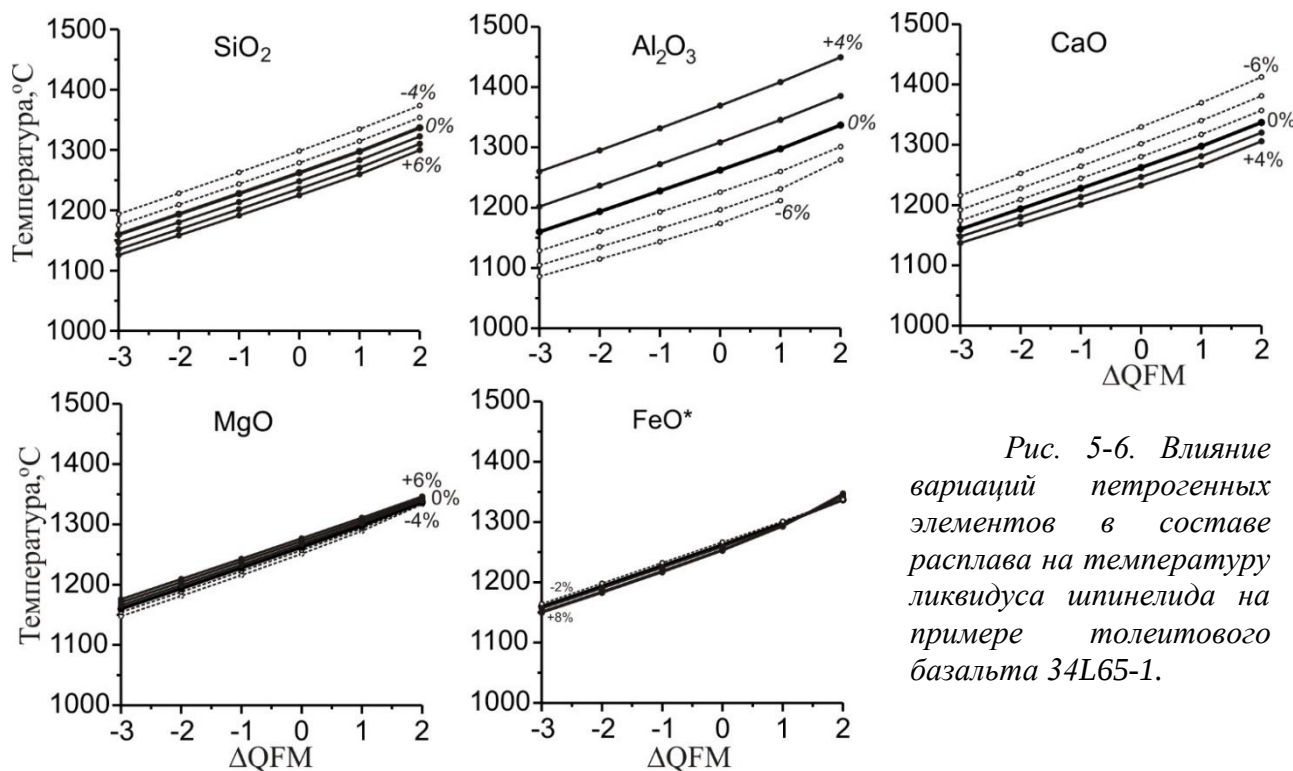


Рис. 5-6. Влияние вариаций петрогенных элементов в составе расплава на температуру ликвидуса шпинелида на примере толеитового базальта 34L65-1.

Содержание глинозёма в расплаве, как минералообразующего компонента, является мощным фактором. При увеличении глинозёмистости расплава, шпинель кристаллизуется при более высокой температуре, становится более глинозёмистой и магнезиальной. Увеличение содержаний Al_2O_3 в расплаве на 2 мас.% приводит к росту температуры ликвидуса на 30-60°C, уменьшению показателя $Cr/(Al+Cr)$ на 0.10, при этом 0.03-0.04 увеличивается значение $\#mg$.

Увеличение содержаний CaO в расплаве подобно кремнезёму в такой же степени и в том же направлении влияет на температуру модельного ликвидуса, но слабо влияет на состав хромшпинелида, приводя к практически незначимым увеличению железистости и хромистости.

Вариации содержания магния в расплаве приводит к незначительным изменениям температуры, но существенным сдвигам в составе равновесного шпинелида. Увеличение магнезиальности расплава делает шпинель более высокотемпературной, магнезиальной и глинозёмистой. Добавление 2 мас.% MgO повышает температуру ликвидуса на 5°C, понижает показатель $Cr/(Al+Cr)$ на 0.02, и увеличивает показатель $\#mg$ на 0.02-0.05.

Изменения содержания общего железа в расплаве характеризуется слабым воздействием на температуру ликвидуса и распределение Al и Cr в шпинелиде, но сильно влияют на соотношения ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} . Так увеличение в системе суммарного железа на 2 мас.% приводит к незначительному (на 3-5°C) понижению температуры ликвидуса, слабому на 1-2 ат.% увеличению мольной концентрации Fe^{3+} в шпинелиде и практически неизменному соотношению Cr и Al, при этом показатель $\#mg$ уменьшается на 0.03-0.05.

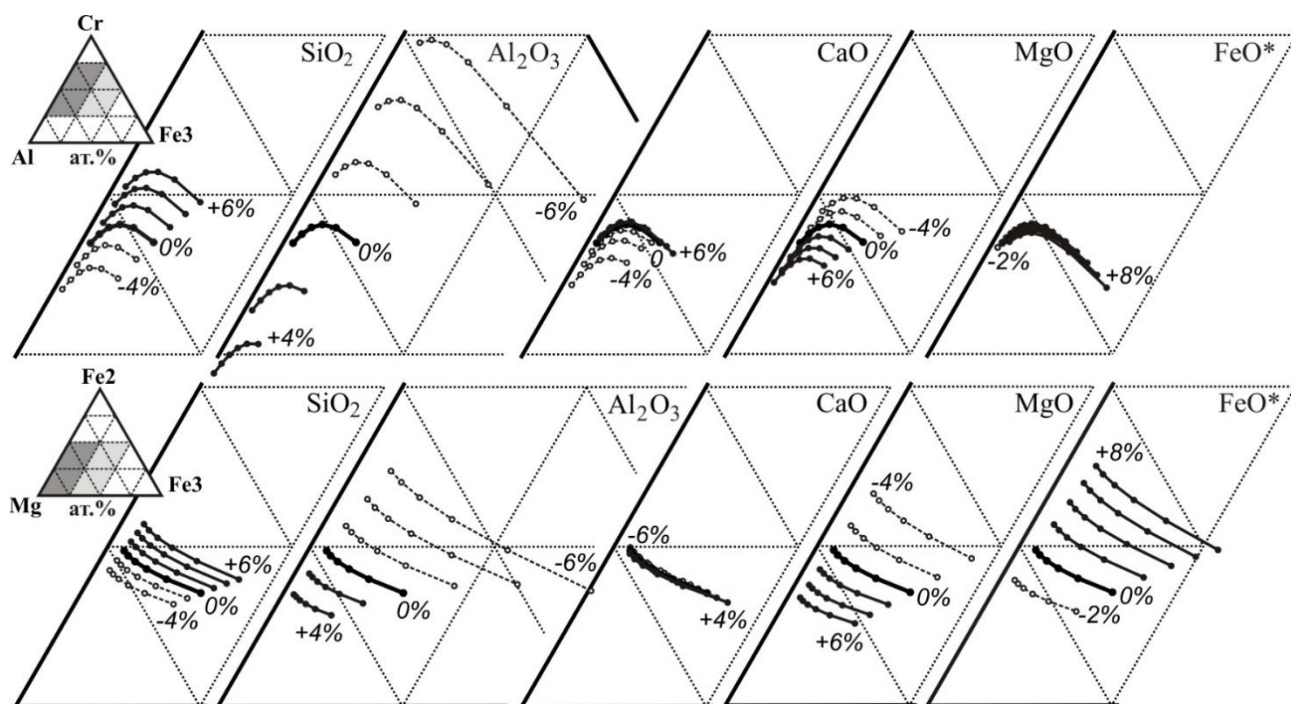


Рис. 5-7. Влияние вариаций компонентов расплава на состав ликвидусного хромшпинелида на примере толеитового базальта 34L65-1. Изоплеты проведены с шагом 2 мас.%; на них крайние левые точки соответствуют буферу QFM-3, крайние правые - QFM+2; по f_{O_2} расчет велся с шагом в 1 лог.ед.

5.2.3. О влиянии различных факторов на ликвидусную поверхность шпинелида.

К основным петрологически значимым параметрам шпинелида в магматических системах относятся температура кристаллизации и три отношения, характеризующие его состав: Cr/Al, Mg/ Fe^{2+} и Fe^{3+}/Fe^{2+} . Моделирование топологии ликвидусной поверхности хромита и влияния на нее давления, окислительного потенциала, основных петрогенных компонентов расплава (включая содержания хрома и воды) позволяет выделить главные факторы, влияющие на эти характеристики.

Главные факторы, повышающие температуру ликвидуса шпинелида, это - окислительный потенциал расплава, содержания в нем хрома и глинозёма. Вода сильно понижает ликвидусную температуру. Так добавление к расплаву 1 мас.% этого

компонента вызывает снижение температуры на 25°C. Одновременно с этим надо отметить, что, в отличие от темноцветных силикатных минералов, для хромшпинелида наблюдается слабая зависимость его ликвидусной температуры от содержаний в расплаве железа и магния, а при их комплементарных вариациях от показателя $\#mg$. Так увеличение $\#mg$ на 0.1 приводит к росту ликвидусной температуры на 7-8°C. Давление незначительно сказывается на его ликвидусной температуре, увеличивая её на 4°C/кбар.

Отношение Cr/Al в хромите сильно зависит от давления и содержаний хрома и глинозёма в расплаве. Причем давление и глинозём воздействуют противонаправленно относительно хрома. Это может создавать неопределённость в оценке вклада этих параметров в состав наблюдаемого в природных образцах шпинелида.

Влияние воды и окислительного потенциала проявляется однонаправлено: возрастание этих параметров способствует увеличению Fe^{3+}/Fe^{2+} , т.е. общей окисленности шпинелида. Это также может приводить к неоднозначности в определении роли этих факторов на параметры кристаллизующегося шпинелида.

Отношение Mg/Fe^{2+} в шпинелиде слабо зависит от вышеперечисленных факторов, включая давление и фугитивность кислорода. Оно определяется отношением концентраций MgO и FeO^* в расплаве, а также от содержания в нем глинозёма. В случае отсутствия сильного фракционирования магматической системы по глинозёму, этот параметр служит хорошим показателем равновесного соответствия состава шпинелидов, наблюдаемых в природе, и модельного состава расплава, принимаемого за родоначальный.

5.3. *Верификация модели*

Верификация модели проведена на основе принципа кислотно-основного взаимодействия Коржинского, т.к. он не учитывался при ее формулировке.

5.3.1. *Принцип кислотно-основного взаимодействия Коржинского*

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) [10]. Изменение кислотно-основных свойств магматической системы сказывается на составе кристаллизующихся

твердых растворов (Коржинский, 1960) [11]. При увеличении кислотности системы с сохранением ее состава и температуры минералы-растворы и равновесный им расплав обогащаются самым основным минералом и обедняются самым кислотным, что компенсируется степенью закристаллизованности системы. В случае повышения основности системы будет наблюдаться обратный эффект. В многокомпонентных растворах минералы, обладающие промежуточными значениями этого показателя, будут реагировать в соответствии со степенью их близости к крайним членам.

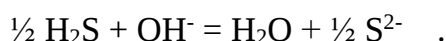
5.3.2. Оценка компонентов по параметру кислотность-основность

Для оценки кислотно-основных свойств химических элементов в магмах и определения их места в ряду кислотности-щелочности Д.С. Коржинским использовался потенциал ионизации атомов. А.А. Маракушев, логично предполагая, что во всех природных системах в той или иной степени присутствует вода, распространил формалистику описания кислотно-основного взаимодействия в водных растворах на магматические системы. Он предложил в качестве унифицированной шкалы использовать сродство к протону (протонный эквивалент), т.е. свободную энергию реакции гидратации компонента ΔG°_T в пересчете на один протон (Маракушев, 1976а) [12].

При оценке основности оксидов общий вид этих реакций может быть представлен выражением:



В основе характеристики основности бескислородных соединений лежит реакция типа:



Для расчетов привлекались стандартные термодинамические справочные данные (Наумов и др., 1971). Отсутствующие данные по величинам свободной энергии образования высокочargedных простых катионов в водных растворах (Si^{4+} , Ti^{4+} , P^{5+}) были получены путем экстраполяции данных по гидратным ионам $\text{M}(\text{OH})_m^{\pm}$ (Маракушев, 1976а) [12].

Для линейной экстраполяции величины ΔG°_T в область высоких температур использовалось уравнение (Маракушев, 1978) [14]:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} = \Delta G^\circ_{298} \left(\frac{T}{298} \right) + \Delta H^\circ_{298} \left(1 - \frac{T}{298} \right) ,$$

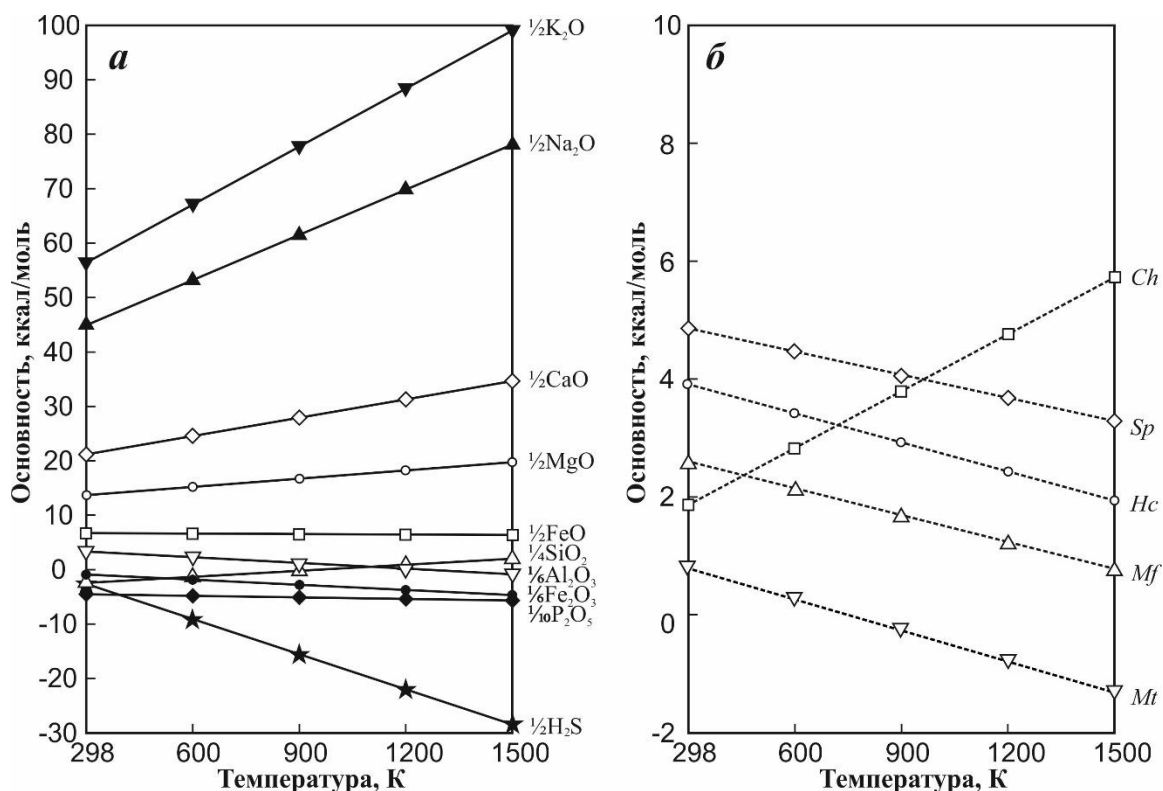
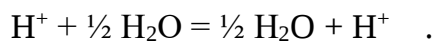


Рис. 5-8. Вариации показателя сродства к протону петрогенных компонентов (а) и минералов шпинелида (б) в зависимости от температуры.

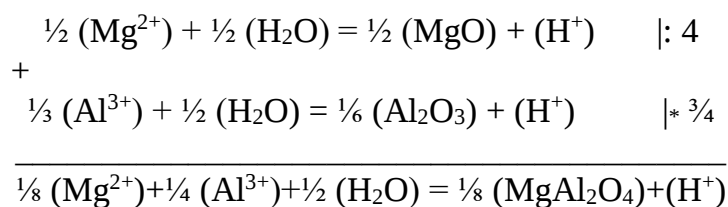
Обозначения: Sp-шпинель, Hc-герцинит, Ch-хромит, Mt-магнетит, Mf-магнезиоферрит

которое постулирует постоянство энтальпии реакции (ΔH°_{298}) и равенство нулю приращения теплоемкости ($\Delta C_p = 0$). В зависимости от соотношения величин ΔG°_{298} и ΔH°_{298} график в координатах T К - ΔG°_T будет иметь разный наклон, демонстрируя изменение кислотности-основности компонента при разной температуре.

Результаты расчетов, приведенные в табл.5-3 и на рис 5-8а, позволяют выстроить компоненты расплава в ряд по мере увеличения основных свойств при температуре 1200°C: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}$. Полученные величины образуют единую шкалу кислотности-основности для заданной температуры, в которой за ноль принята ΔG°_T формальной реакции гидратации протона (Маракушев, 19766) [13]:



Для оценки основности минералов породообразующих минералов рассчитывались их реакции гидратации, которые получались путем сложения в необходимой пропорции реакций гидратации составляющих ионов, например, реакция для шпинелевого минерала:



Расчеты для других мишалов проводились аналогично, и их результаты приведены в табл.5-3 и рис. 5-8б. Размах вариаций показателей кислотности-основности у мишалов на порядок ниже, чем у породообразующих оксидов. Это наглядное проявление эффекта кислотно-основного взаимодействия оксидов в процессе образования более сложных соединений, который тем значительнее, чем больше различие окислов по основности. Результаты расчетов позволяют получить ряд увеличения основности для мишалов хромшпинелида для температуры 1200°C: $Mt \rightarrow Mf \rightarrow Hc \rightarrow Sp \rightarrow Ch$.

Таблица 5-3. Свободные энергии (ΔG°_T) и энтальпии (ΔH°_{298}) реакций гидратации, характеризующие кислотно-основные свойства петрогенных компонентов и мишалов хромшпинелида

Компонент	Реакция	ΔH°_{298} (ккал/моль)	ΔG°_T (ккал/моль)	
			298K	1500K
SiO ₂	$\frac{1}{4} \text{Si}^{4+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{4} \text{SiO}_2 + \text{H}^+$	-3.360	-2.277	2.1
TiO ₂	$\frac{1}{4} \text{Ti}^{4+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{4} \text{TiO}_2 + \text{H}^+$	-3.192	-2.097	2.3
Al ₂ O ₃	$\frac{1}{3} \text{Al}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{6} \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}^+$	4.365	3.325	-0.9
FeO	$\frac{1}{2} \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2} \text{FeO} + \text{H}^+$	6.798	6.697	6.3
Fe ₂ O ₃	$\frac{1}{3} \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{6} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}^+$	0.058	-0.881	-4.7
MnO	$\frac{1}{2} \text{Mn}^{2+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2} \text{MnO} + \text{H}^+$	9.183	11.558	21.1
MgO	$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2} \text{MgO} + \text{H}^+$	12.178	13.679	19.7
CaO	$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2} \text{CaO} + \text{H}^+$	17.853	21.192	34.7
Na ₂ O	$\text{Na}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O} + \text{H}^+$	36.667	44.909	78.1
K ₂ O	$\text{K}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{2} \text{K}_2\text{O} + \text{H}^+$	45.801	56.388	99.1
P ₂ O ₅	$\frac{1}{5} \text{P}^{5+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{10} \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}^+$	-4.260	-4.537	-5.7
Cr ₂ O ₃	$\frac{1}{3} \text{Cr}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}^+$	0.315	1.364	5.6
H ₂ S	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{S}^{\text{gas}} + \text{OH}^- = \frac{1}{2} \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}}$	3.589	-2.780	-28.5
Sp	$\frac{1}{8} \text{Mg}^{2+} + \frac{1}{4} \text{Al}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8} \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$	5.281	4.883	3.3
Hc	$\frac{1}{8} \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4} \text{Al}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8} \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$	4.407	3.916	1.9
Ch	$\frac{1}{8} \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4} \text{Cr}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8} \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$	0.887	1.848	5.7
Mt	$\frac{1}{8} \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4} \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8} \text{FeFe}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$	1.327	0.803	-1.3
Mf	$\frac{1}{8} \text{Mg}^{2+} + \frac{1}{4} \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \frac{1}{8} \text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{H}^+$	3.086	2.627	0.8

Примечание. Sp - шпинель, Hc - герцинит, Ch - хромит, Mt - магнетит, Mf - магнезиоферрит

5.3.3. Кислотно-основное взаимодействие при кристаллизации шпинелида

Кислотно-основное взаимодействие главных компонентов базальтового расплава по своему эффекту относится к факторам второго порядка, которые могут микшироваться влиянием других более мощных факторов как фугитивность кислорода или температура. При расчете параметров ликвидуса шпинелида при сдвиге состава расплава исключить их влияние нельзя. Проследить проявление кислотно-основного взаимодействия при кристаллизации шпинелида можно на компонентах, не входящих в его состав: диоксиде кремния и оксиде кальция. Приведенные выше расчеты (табл. 5-3, рис. 5-8а) показывают, что для 1200°C кремнезем является кислотным компонентом, и увеличение его концентрации уменьшает основность расплава. Напротив, добавление в расплав сильно основного CaO будет повышать основность системы. При той же температуре среди миналов шпинелида самым основным является хромит, а самым кислотным магнетит (рис. 5-8б).

Как указывалось выше, добавление как кислотного, так и основного компонента в систему расширяет поле кристаллизации среднего по кислотно-основным свойствам. Это выражается в понижении ликвидусной температуры шпинелида, как при добавлении в расплав SiO₂, так и при добавлении CaO (рис. 5-6), то есть наблюдаемая картина хорошо укладывается в теоретические представления.

На увеличение кислотности системы при добавлении в расплав SiO₂ твердый раствор шпинелида должен ответить обогащением своего состава хромитом как самым основным миналом, что отразится в увеличении содержаний хрома и двухвалентного железа. На треугольной диаграмме в координатах Al-Cr-Fe³⁺ это должно отразиться в смещении изоплет в сторону ее хромитового угла, а на диаграмме Mg-Fe²⁺-Fe³⁺ - в сторону двухвалентного железа. Расположение изоплет на рис. 5-7 согласуется с принципом кислотно-основного взаимодействия.

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. Монотонные повышение концентраций Fe³⁺, Mg и уменьшение содержаний Fe²⁺ в шпинелиде демонстрирует табл.5-4. Вариации содержаний хрома,

также приведенные в табл. 5-4, демонстрируют более сложную закономерность. В сильно окисленных условиях (QFM+2) с ростом кальция в расплаве происходит монотонное обеднение шпинелида хромом. При QFM и выше изменения концентраций Cr проходят через экстремум, а ниже QFM наблюдается незначительный рост хромистости шпинелида с увеличением содержания кальция. Причины такого наклона ликвидусной поверхности, вероятно, связана с наложением других факторов в восстановительной области. В данном случае, скорее важен сам факт наличия тренда падения хромистости шпинелида с ростом содержания кальция в расплаве. Как видно, влияние на состав шпинелида от увеличения содержания CaO в расплаве противоположно эффектам от кремнезема.

Таким образом, полученные модельные тенденции соответствуют фундаментальному принципу Коржинского, а модель можно считать прошедшей верификацию.

Таблица 5-4. Содержания Fe^{3+} , Cr, Fe^{2+} и Mg в модельном шпинелиде в зависимости от содержания CaO в расплаве и фугитивности кислорода.

CaO, мас.%	ΔCa	QFM-3	QFM-2	QFM-1	QFM	QFM+1	QFM+2
Fe^{3+} (ат.%) в модельном шпинелиде							
11.77	0	0.88	1.21	1.72	2.54	3.94	6.51
13.77	+2	0.91	1.27	1.82	2.73	4.33	7.33
15.77	+4	0.94	1.32	1.93	2.95	4.77	8.28
Cr (ат.%) в модельном шпинелиде							
11.77	0	28.05	28.99	29.71	30.03	29.69	28.19
13.77	+2	28.56	29.48	30.10	30.29	29.72	27.78
15.77	+4	28.84	29.71	30.23	30.28	29.45	27.03
Fe^{2+} (ат.%) в модельном шпинелиде							
11.77	0	8.41	8.22	8.01	7.77	7.47	7.11
13.77	+2	8.34	8.14	7.92	7.66	7.35	6.96
15.77	+4	8.26	8.06	7.83	7.56	7.23	6.81
Mg (ат.%) в модельном шпинелиде							
11.77	0	25.21	25.38	25.57	25.80	26.08	26.43
13.77	+2	25.29	25.46	25.66	25.91	26.20	26.58
15.77	+4	25.36	25.55	25.76	26.02	26.33	26.73

Примечание. ΔCa – величина добавки CaO (мас.%) к базовому расплаву.

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА МЕТОДИЧЕСКИХ ПРИЁМОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДЕЛИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Материалы данной главы опубликованы (Николаев и др., 2018b; Николаев и др., 2019; Николаев, 2023) [19,20,17].

В качестве природных объектов для отработки методических приемов использования модели удобны молодые вулканиты, как обладающие минимальной термической историей на субсолидусном этапе 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.

6.1. Реконструкция условий кристаллизации хромшпинелида в лавах вулкана Горелый

Вулкан Горелый находится в 75 км к ЮЗ от г. Петропавловск-Камчатский и расположен в пределах Южно-Камчатской грабен-синклинали на восточной периферии депрессии Толмачев дол. Он представляет сложный вулканический центр с широким спектром дифференциатов: от высокомагнезиальных известково-щелочных базальтов до риолитов. В его основе находится плиоцен-реннеплейстоценовый щитовой вулкан диаметром ~30 км (т.н. Старый Горелый). Вершина вулкана осложнена среднеплейстоценовой кальдерой диаметром 10-13 км. Дно кальдеры залито лавами пяти слившихся позднеплейстоценовых конусов (т.н. Новый Горелый).

Исследованиями (Gavrilenko et al., 2016) [91] было установлено, что на первом этапе (Ст. Горелый) ведущим механизмом дифференциации была фракционная кристаллизация. На втором этапе (Нов. Горелый) разнообразие продуктов извержений определялось процессами смешения различных дифференциатов, причем, зачастую, породы этого этапа характеризуются отсутствием равновесия между расплавом и содержащимися в нем вкрапленниками. В результате комплексного петролого-геохимического анализа полученных данных Гавриленко с соавт. получили оценки ряда петрологических параметров. Давление при формировании родоначальных расплавов составляло 11 кбар. Содержание воды в расплаве оценивается в ~3 мас.%. Окислительно-восстановительный потенциал принят QFM+1.5. Температура оливин -

шпинелевой котектики определялась по геотермометру (Wan et al., 2008) [215] и составляет 1162 - 1177°C (поскольку этот геотермометр откалиброван на данных 1-атм экспериментов, то эти оценки надо полагать заниженными).

Моделирование равновесия шпинелид - расплав проводилось для двух образцов (Gavrilenko et al., 2016) [91], представляющих оба этапа становления вулкана, для которых кроме валовых составов пород охарактеризованы составы интрателлурических вкрапленников оливина и кристаллических включений шпинелида в них. Высокомагнезиальный базальт OG-160 характеризует магматическую систему влк. Ст. Горелый, а андезито-базальт OG-66 является продуктом извержения влк. Нов. Горелый. Рассчитывались ликвидусные температура и состав шпинелида для давлений 1 бар, 3, 6, 9, 12 и 15 кбар при различных окислительно-восстановительных условиях от QFM-3 до QFM+2 с шагом в 0.5 лог.ед. Содержание воды в расплаве вслед за (Gavrilenko et al., 2016) [91] принято равным 3 мас.%. Результаты моделирования приведены на рис.6-1.

Расчетные изобары для состава OG-160 приведены на рис.6-1а,б. 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 6-1а). Эти параметры позволяют оценить для хромшпинелида ликвидусную температуру, которая находится в интервале 1185-1250 °C (рис. 6-1б).

Аналогичные расчеты были проведены для состава OG-66 (рис. 6-1в). Здесь обращает внимание заметно более высокая магнезиальность природного шпинелида, которая указывает на сильную неравновесность с расплавом по отношению Mg и Fe²⁺. Этот факт согласуется с отсутствием равновесия расплава с другой котектической фазой – оливином, вмещающим зерна шпинелида. Сопоставление природных составов оливина с теоретическими, рассчитанными исходя из $(Mg/Fe)_{Ol}/(Mg/Fe)_{Melt} = 0.3$, показано на рис 6-1г .

6.2. Реконструкция состава родоначального расплава вулкана Плоский Толбачик

Вулкан Плоский Толбачик расположен в ~340 км к СВ от г. Петропавловск - Камчатский в пределах Центально-Камчатской депрессии в ЮЗ части Ключевского дола, являясь самым южным действующим вулканом как Ключевской группы, так и

всей депрессии в целом. Плоский Толбачик вместе с потухшим вулканом Острый Толбачик возникли в позднем плейстоцене на месте более древнего щитового вулкана диаметром ~22 км.

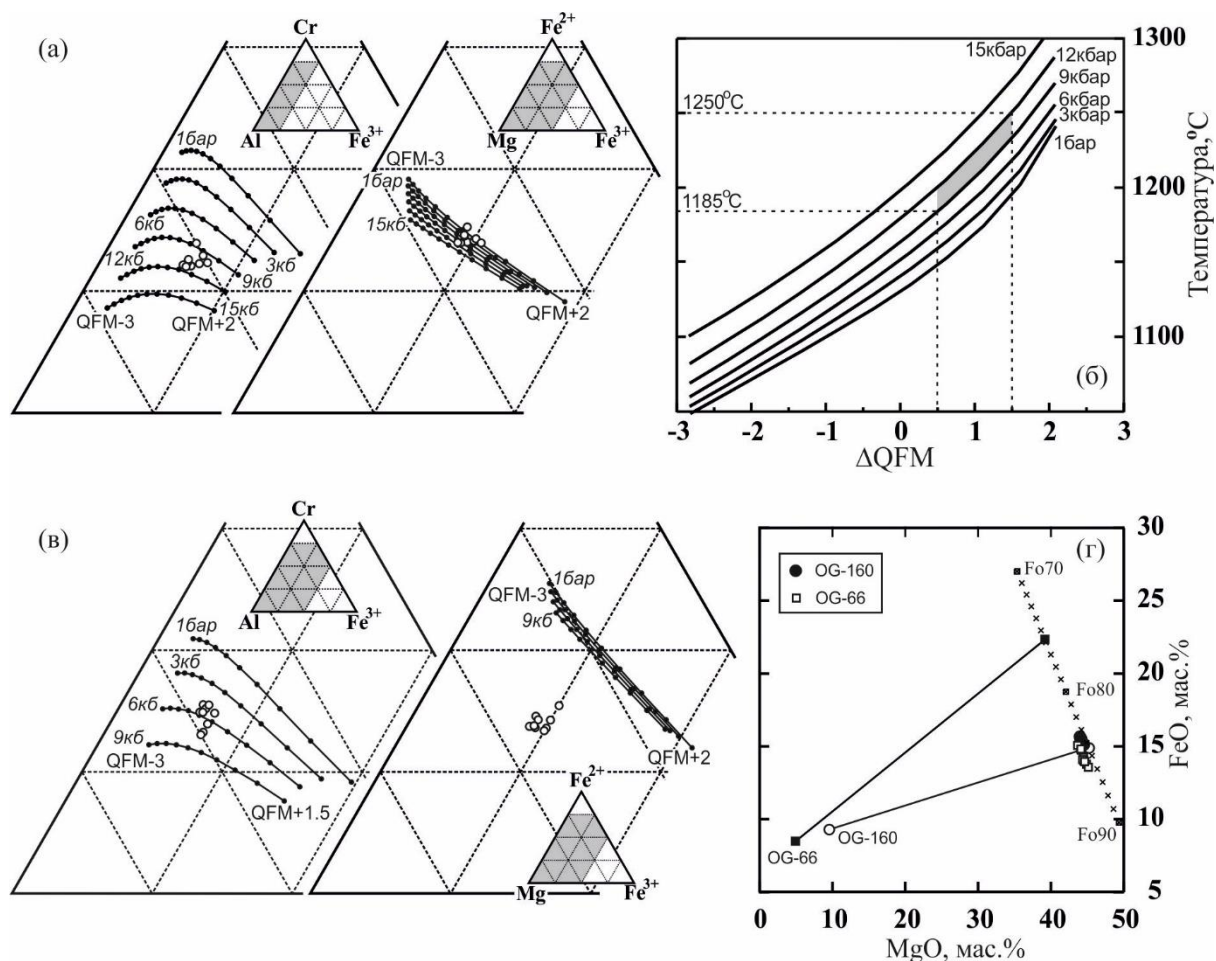


Рис. 6-1 Результаты моделирования кристаллизации шпинелида в лавах вулкана Горелый.

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.

в - сравнение наблюдаемых составов шпинели с расчетными для андезито-базальта OG-66 (Нов. Горелый); незалитые кружки – составы шпинелида, наблюдаемые в природе.

г - составы интрателлурических вкрапленников оливина в лавах вулкана Горелый.

В голоценовой истории вулканической активности вулкана Плоский Толбачик выделено два периода (Braitseva et al., 1983) [55]: I – ранний, от ~10000 до 1700 лет назад, и II – поздний от 1700 лет назад до настоящего времени. Для первого характерен преимущественно эффузивный вулканизм, представленный главным образом высококалиевыми высокоглиноземистыми базальтами. Второй – в значительной степени эксплозивный с широким развитием высокомагнезиальных базальтов. Исследованием геохимических характеристик вулканитов Толбачика (Portnyagin et al., 2015) [174]

продемонстрировано, что их разнообразие может быть объяснено в рамках процессов фракционирования исходной высокомагнезиальной умеренно-калиевой магмы и смешения продуктов её фракционирования на различных этапах эволюции. В результате этой и последующей работы (Миронов, Портнягин, 2018) [15] были оценены петрологические параметры примитивных расплавов: содержание воды составляло 4 мас.%, полученные оценки давления варьируют в интервале от 5 до 8 кбар, окислительно-восстановительные условия кристаллизации, определенные разными методами, укладываются в интервал от 0.8 до 1.8 лог.ед выше буфера QFM. Этими исследователями определен состав интрателлурических вкрапленников оливина (Fo_{88-89}) и шпинелида.

Для моделирования условий кристаллизации шпинелида был выбран состав афирового высокомагнезиального базальта K01-25 (Portnyagin et al., 2015) [174], отобранного на шлаковом конусе Песчаные горки. Результаты расчета параметров ликвидусной поверхности шпинелида для этого состава приведены на диаграммах на рис 6-2а,б. Незалитым кружком показан средний состав природных шпинелидов, который по данным Миронова и Портнягина (Миронов, Портнягин, 2018) [15],

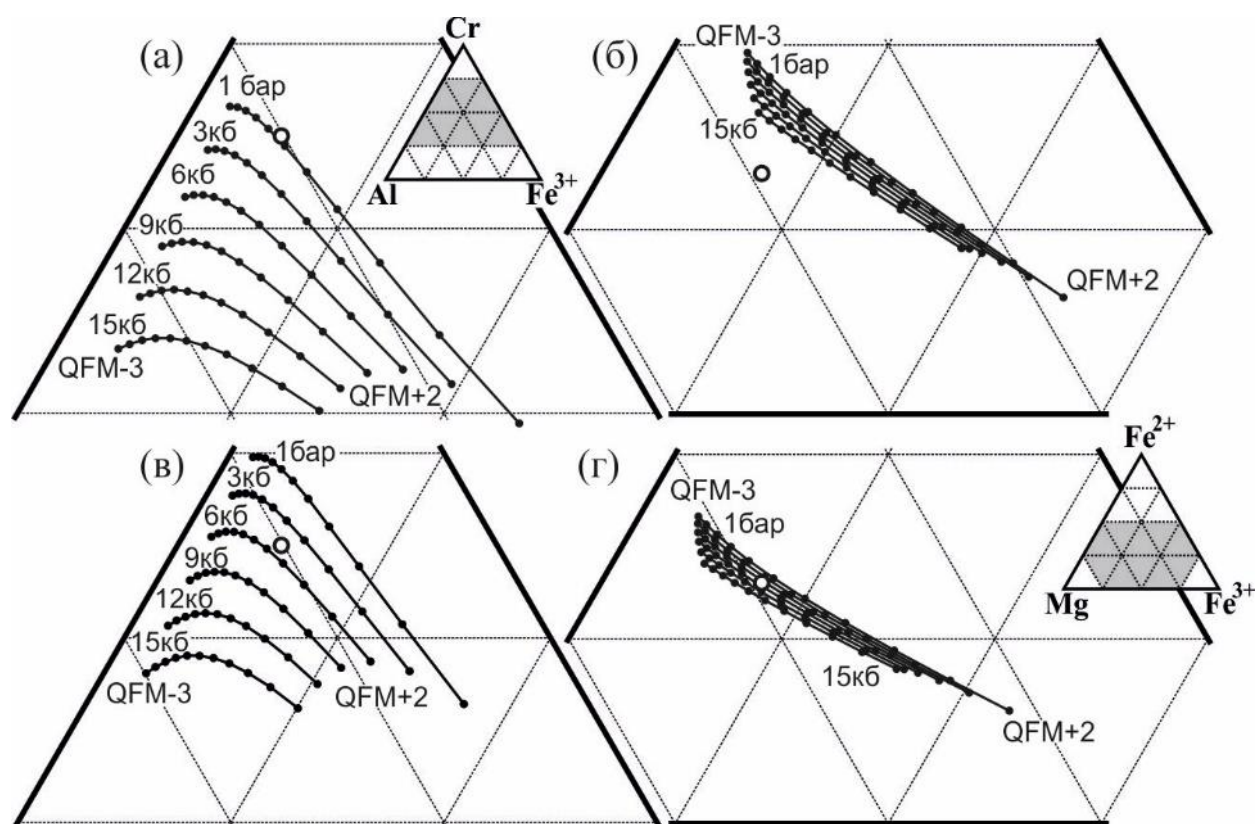


Рис. 6-2 Результаты моделирования кристаллизации шпинелида в лавах вулкана Толбачик: а, б - для состава K01-25, в, г - для модифицированного модельного состава. Незалитый кружок – средний состав интрателлурических вкрапленников шпинелида.

характерен для высокомагнезиальных базальтов вулкана. Как видно его состав находится вне равновесия с исследуемым базальтом. Наблюдаемые в природе хромшпинелиды значительно более магнезиальны относительно модельных, а по Cr/Al отношению они соответствуют кристаллизовавшимся при 1 атм. Это может свидетельствовать о том, что выбранный расплав представляет продукт фракционирования еще более примитивного расплава, равновесию с которым отвечали наблюдаемые интрателлурические вкрапленники оливина с включениями шпинелида.

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 [29,201]). Таким образом, к составу K01-25 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) [7]. Оптимальный состав включает 85 мас.% K01-25 и 15 мас.% котектической смеси. Полученный состав и все его составляющие приведены в табл. 6-1.

Результаты моделирования этого нового состава показаны на графиках рис. 6-2в,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. Полученные оценки сопоставимы с параметрами, полученными в предшествующих исследованиях. Необходимо отметить, что проведенные расчеты не претендуют на окончательное решение проблемы исходной магмы влк. Толбачик. Для этого необходимы дополнительные исследования фазовых равновесий по другим минеральным фазам и их взаимного согласования. Думается, что эти расчеты представляют эффективный инструмент поиска и реконструкции подобных составов.

Таблица 6-1. Состав модифицированного расплава вулкана Толбачик и его составляющие (мас. %).

№п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	H ₂ O
1	50.85	0.88	13.50	8.99	0.17	10.60	11.31	2.31	0.72	0.18	0.07	0.16
2	40.69	0.00	0.00	10.71	0.18	48.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00
3	0.05	0.94	12.71	23.44	0.23	12.47	0.00	0.00	0.00	0.00	46.83	0.00
4	40.08	0.01	0.19	10.90	0.18	48.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.79	0.00
5	49.24	0.75	11.50	9.28	0.17	16.22	9.61	1.96	0.61	0.15	0.18	0.14

Примечания. 1- высокомагнезиальный базальт K01-25 (Portnyagin et al., 2015) [174], 2- средний состав интрателлурических вкрапленников оливина (Fo₈₉) (Миронов, Портнягин, 2018) [15], 3- средний состав кристаллических включений шпинелида в интрателлурических вкрапленниках оливина (Миронов, Портнягин, 2018) [15], 4- смесь оливина и шпинелида в ктектических пропорциях (0.985 Fo₈₉+0.015 Sp), 5- модифицированный состав расплава (0.85 K01-25 + 0.15 ктектической смеси).

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.

6.3. Тестирование применимости ^{Al-in}-Ol-Sp геотермометра к низко- и высокобарным магматическим системам

^{Al-in}-OL-SP геотермометр, предложенный (Wan et al., 2008) [215] и незначительно модифицированный (Coogan et al., 2014) [60], основан на температурной зависимости распределения алюминия между оливином и шпинелью (см. Гл. 1, раздел 1.1.1.1.).

Тестирование геотермометра на калибровочной выборке, проведенное разработчиками, 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, требует проверки 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) [173], которые были направлены на решение другой петрологической задачи и для этого явно недостаточны. Как установлено в данном исследовании, давление – это главный фактор, влияющий на вариации Cr/Al в шпинелидах.

Низкая скорость диффузии Al в оливине представляет дополнительную сложность для достижения равновесия в относительно кратковременных высокобарных

целом представляет возрастающую последовательность значений, но не является монотонным на всем интервале, и имеет прирост температуры заведомо ниже $4^\circ/\text{кбар}$, который характерен для оливина и шпинелида.

Таблица 6-3 Результаты тестирования OL-SP геотермометра (Coogan et al., 2014)

P, кб	$Y_{\text{Cr}}^{\text{SP}}$	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{SP}}$	$T^\circ\text{C}^{\text{SPINMELT}}$	$D^{\text{OL-L}}$	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{OL}}$	$T^\circ\text{C}^{\text{Al-in-OL}}$	ΔT^*
Коматиит о. Горгоны (#1)							
0	0.652	18.64	1387.7	0.0068	0.086	1401.9	0
3	0.605	21.49	1393.9	0.0071	0.090	1388.9	-13.0
6	0.556	24.47	1398.9	0.0074	0.094	1378.4	-23.5
9	0.507	27.55	1403.5	0.0077	0.097	1370.7	-31.2
12	0.457	30.71	1408.5	0.0080	0.102	1365.8	-36.1
15	0.408	33.91	1414.6	0.0083	0.106	1363.9	-38.0
Примитивный расплав влк. Горелый (#2)							
0	0.471	27.98	1209.8	0.0037	0.059	1259.8	0
3	0.418	31.29	1218.5	0.0040	0.062	1259.4	-0.5
6	0.364	34.67	1228.1	0.0042	0.066	1261.6	1.8
9	0.310	38.06	1239.7	0.0045	0.070	1267.2	7.4
12	0.259	41.34	1254.0	0.0048	0.076	1276.5	16.7
15	0.210	44.51	1273.1	0.0053	0.083	1290.9	31.1
Примитивный расплав влк. Толбачик (#3)							
0	0.689	9.82	1289.7	0.0050	0.078	1538.3	0
3	0.638	11.46	1296.0	0.0052	0.082	1521.2	-17.0
6	0.586	13.14	1301.0	0.0054	0.085	1508.7	-29.6
9	0.532	14.82	1305.7	0.0056	0.089	1500.9	-37.4
12	0.478	16.49	1310.7	0.0059	0.092	1497.5	-40.8
15	0.424	18.14	1316.9	0.0062	0.097	1498.3	-40.0

Примечания. * - разница между расчетами по (Coogan et al., 2014) [60] при текущем давлении и при 1 атм.

Таким образом, в результате проведенного ограниченного тестирования установлено:

1. существуют серьезные основания предполагать, что, даже в случае атмосферного давления, на части природных составов геотермометр (Coogan et al., 2014) [60] систематически завышает температуру равновесия ($50-250^\circ$). По-видимому, это связано с ограниченностью калибровочной выборки, составленной из искусственных смесей.

2. Актуально систематическое тестирование на экспериментальных данных по широкому спектру природных составов, и, в случае необходимости, новая калибровка, которая неизбежно усложнит форму зависимости.

3. На данном этапе следует с большой осторожностью распространять имеющуюся калибровку на высокobarные, а тем более мантийные равновесия.

6.4. *Оценка влияния сульфидной серы на кристаллизацию хромшпинелида в базальтах нормальной щелочности*

Представление о влиянии серы на кристаллизацию шпинелида можно получить благодаря экспериментальной работе Саттари с соавт. (Sattari et al., 2002) [190]. Целью этого исследования было определение коэффициентов распределения платиноидов между шпинелидом, силикатным и сульфидным расплавами при температуре 1330°C и давлении 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) [180], на примере которого исследовалось влияние на равновесие хромшпинелид - расплав вариаций фугитивности кислорода и содержания хрома в системе при температуре 1200 - 1300°C и давлении в 1 атм и 10кбар. Сопоставление результатов этих исследований позволяет провести сравнение кристаллизации шпинелида из идентичного расплава как в свободной от серы, так и в сульфидонасыщенной системах. Из выборки 26 опытов (24 при 1 атм и 2 при 10 кбар) при дальнейшем сравнительном анализе были исключены 3 сильно окисленных 1-атм эксперимента ($f_{O_2} > NNO$) и один высокobarный опыт продолжительностью менее 24 часов, как возможно неравновесный.

В силу того, что опыты проводились при различных температурах, 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 проведенные по модели равновесия шпинелид – расплав SPINMELT-2.1, 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. 6-3 в виде серии гистограмм. Эксперименты, не содержащие серу, воспроизводятся моделью с практически симметричным разбросом, который незначительно превосходит её заявленную точность. Напротив, опыты с серонасыщенными расплавами демонстрируют система-

тические 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 теоретическим анализом на основе кислотно-основного взаимодействия Коржинского: появление в системе сильно кислотного компонента (серы) влечет увеличение содержания наиболее основного минала твердого раствора шпинелида (хромита) и его обеднение наиболее кислотным миналом (магнетитом).

Продемонстрировать установленный эффект серы можно на примере крупного Cu-Ni-PGE месторождения Сакатти (Brownscombe et al., 2015) [57], обнаруженного в пределах Центрально-Лапландского зеленокаменного пояса, в его центральной структуре Колари-

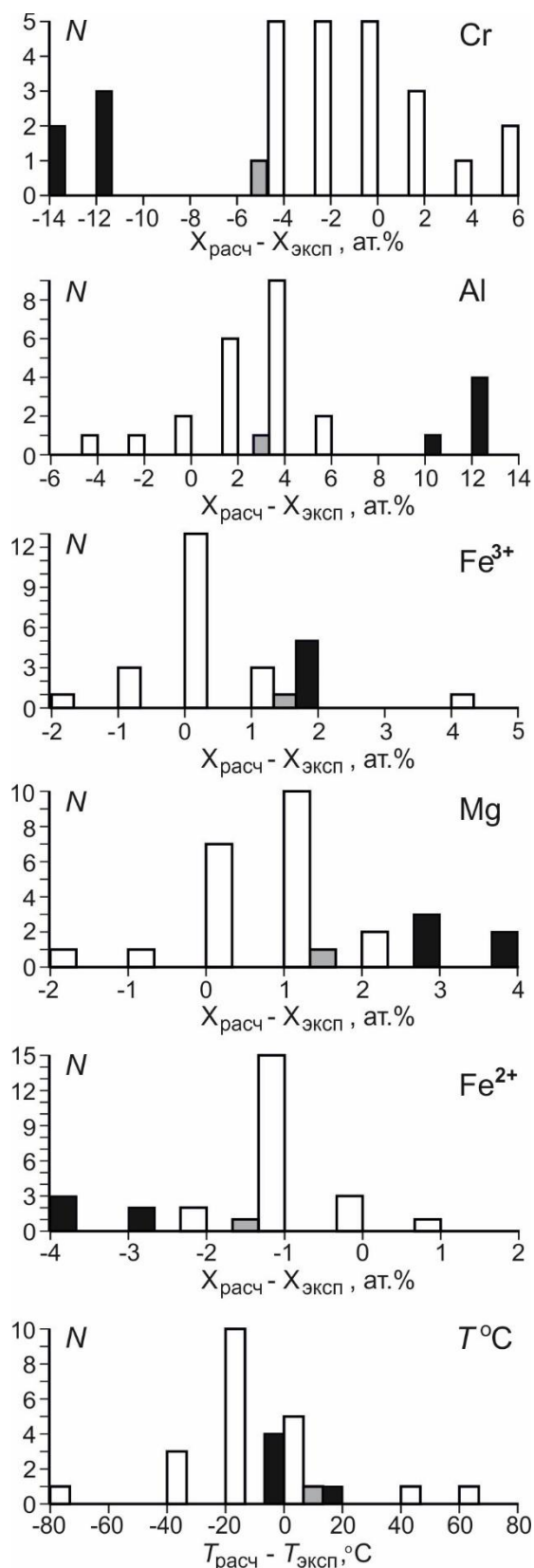


Рис. 6-3. Влияние сульфидонасыщенных условий на кристаллизацию шпинелида на примере экспериментального исследования базальта 401. Эксперименты свободные от серы (Roeder, Reynolds, 1991) [180]: белое - эксперименты при 1 атм, серое - при 10 кбар; серонасыщенные опыты (Sattari et al., 2002) [190] при 10 кбар - черное. Гистограммы демонстрируют систематические различия экспериментальных и расчетных параметров шпинелида, полученных при моделировании равновесия шпинелид-расплав с помощью программы SPINMELT-2.1

Киттиля-Соданкюля (Сев. Финляндия), среди метапелитов и кварцитов палеопротерозойского возраста. Оно представляет собой месторождение магматических сульфидов, приуроченное к слабо дифференцированному перидотитовому массиву, который погружается на СЗ с подтвержденной протяженностью погружения более 1100 м и максимальной мощностью свыше 400 м. Интрузивное тело сложено орто-мезо-адкумулятами, представленными дунитами и гарцбургитами. Рудная минерализация приурочена к нижней части тела и представлена как вкрапленными сульфидами, так и несколькими массивными сульфидными линзами, мощность которых может достигать 25 м. Верхняя часть тела сложена неминерализованными гарцбургитами. Вариации состава хромшпинелида по разрезу интрузива по данным (Silventoinen, 2020) [195], основанным на образцах керна скв. 17MOS8168 показаны на рис. 6-4. Хромшпинелиды нижней части разреза, содержащей сульфидную минерализацию, обладают более

высокими значениями хромистости и меньшей окисленностью железа относительно шпинелидов верхней не минерализованной части разреза (рис. 6-4а). Широкие вариации Mg/Fe^{2+} шпинелидов, в целом, и приуроченность наиболее магнезиальных

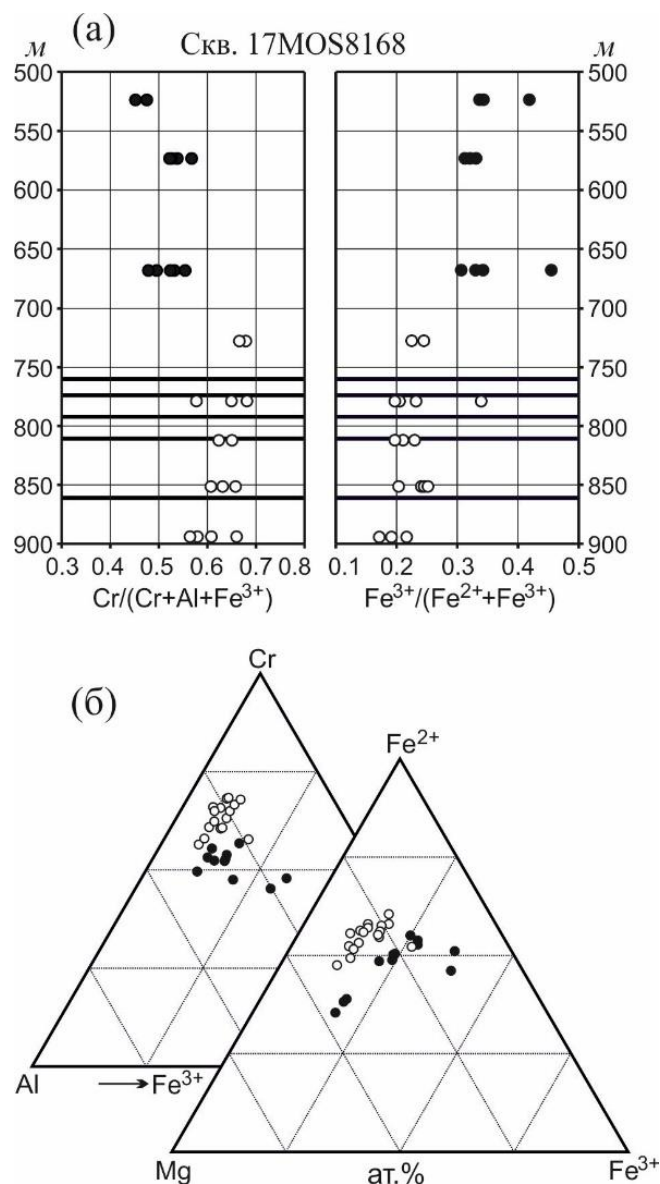


Рис. 6-4. Вариации состава хромита на Cu-Ni-PGE месторождении Сакатти (Финляндия) в керне скв. 17MOS8168 по данным (Silventoinen, 2020) [195]: (а) по разрезу, вскрытому скважиной; черными жирными линиями отмечены горизонты массивных сульфидных руд (вне масштаба); (б) те же составы на тройных диаграммах состава Al-Cr-Fe³⁺ и Mg-Fe²⁺-Fe³⁺; белые кружки – хромиты из разреза, содержащего сульфидную минерализацию, черные – хромиты неминерализованной части разреза.

индивидов к верхней не минерализованной части разреза, говорят о потере первичномагматических значений при близсолидусном переуравновешивании (рис. 6-4б). Однако, различия двух групп составов в соответствии с теоретическими прогнозами и экспериментальными данными достаточно показательны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы создана новая версия модели равновесия шпинелид-расплав SPINMELT-2.0. В ее основе лежит широкая экспериментальная база, включающая эксперименты над земными, лунными породами и их синтетическими аналогами в широком диапазоне фугитивности кислорода ($QFM-3 \div QFM+2$) и давления (до 15 кбар). Впервые модель учитывает влияние воды на кристаллизацию шпинелида. В пределах калибровочной выборки экспериментальных данных, по точности SPINMELT-2.0 превосходит все предшествующие аналоги.

На основе полученной модели, впервые систематически исследована топология ликвидусной поверхности шпинелида, выявлены факторы, влияющие на его кристаллизацию: содержание хрома, воды и сульфидной серы в расплаве, фугитивность кислорода, давление, вариации петрогенных компонентов расплава. Установлено, что воздействие этих факторов разно- и часто противонаправлено. Это приводит к выводу о том, что один и тот же состав шпинелида может быть результатом влияния различных факторов, а исследование только лишь состава ферриалюмохромита не может привести к корректным петрологическим выводам.

Методика исследования природных равновесий с участием шпинелида видится как взаимное согласование результатов модельных расчетов с информацией о составах равновесных расплавов и условий их кристаллизации, полученными независимыми петрологическими методами. Представления о направлении воздействия различных факторов на кристаллизацию шпинелида позволяет осознанно корректировать параметры исследуемой системы, до получения максимально реалистичной петрологической картины объекта. Это особенно продуктивно при исследованиях вулканитов, как не имеющих долгой термической истории.

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.

Таким образом, получен мощный инструмент, для решения широкого спектра петрологических задач, учитывающих равновесие хромшпинелид – расплав.

Для оценки окислительно-восстановительного потенциала высокобарных 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.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анфилов В. Н., Быков В. Н., Осипов А. А. Силикатные расплавы // М.: Наука/Интерпериодика. 2005. 357 С.
2. Арискин А.А., Бармина Г.С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм // М.: Наука/Интерпериодика. 2000. 363 с.
3. Арискин А.А., Бычков К.А., Николаев Г.С., Бармина Г.С. Обновленный КОМАГМАТ-5: Моделирование эффектов выделения сульфидов при кристаллизации алюмохромистой шпинели // Петрология. 2023. Т.31. №5. С. 552-569.
4. Арискин А.А., Николаев Г.С. Распределение Fe^{3+} и Fe^{2+} между хромшпинелидом и базальтовым расплавом в зависимости от состава, температуры и летучести кислорода // Геохимия. 1995. №8. С. 1131-1139.
5. Арискин А.А., Мешалкин С.С., Альмеев Р.Р., Бармина Г.С., Николаев Г.С. Информационно-поисковая система ИНФОРЭКС: анализ и обработка экспериментальных данных по фазовым равновесиям изверженных пород // Петрология. 1997. Т. 5. №1. С. 32-41.
6. Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., Бычков Д.А. Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды – расплав: Метод вывода и верификация // Вестник Московского Университета. 2016. Сер. 4 Геология. №4. С. 30-39.
7. Базилевский А.Т. Эксперименты в системах, состоящих из оливина, энстатита и хромшпинелида // Геология рудных месторождений. 1968. №6. С. 101-105.
8. Вотяков С.Л., Чащухин И.С., Уймин С.Г., Быков В.Н. Окситеробарометрия хромитоносных ультрамафитов (на примере Урала) I. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы оливин-хромшпинелевой геотермометрии // Геохимия. 1998. Т.36. №8. С. 791-802.
9. Гуренко А.А., Соболев А.В., Кононкова Н.Н. Петрология первичного расплава рифтогенных толеитов полуострова Рейльянес, Исландия // Геохимия. 1990. №8. С. 1137-1150.
10. Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий // Доклады АН СССР. 1959. Т.128. №2. С. 383-386.
11. Коржинский Д.С. Кислотность – щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов // в кн. Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР. 1960. С. 21 – 30.
12. Маракушев А.А. Кислотно-щелочные свойства безводных силикатов и алюмосиликатов. Записки Всероссийского Минералогического Общества. 1976а. Сер. 2. Т. 105. №5. С. 562-579.
13. Маракушев А.А. Метод термодинамического расчета показателей основности горных пород и минералов. Бюллетень Московского Общества Испытателей Природы. 1967b. Отд. Геологический. Т. LI. №1. С. 5-25.
14. Маракушев А.А. Термодинамический расчет показателей основности химических элементов и простых окислов. // в кн. Очерки физико-химической петрологии, Вып. VII, (отв. ред.: Жариков В.А., Федькин В.В.), М.: Наука. 1978. С. 41-82.
15. Миронов Н.Л., Портнягин М.В. Связь окислительно-восстановительных условий плавления мантии и содержаний меди и серы в первичных магмах на примере

- Толбачинского дола (Камчатка) и хребта Хуан-де-Фука (Тихий океан) // Петрология. 2018. Т. 26. №2. С. 140-162.
16. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат. 1971. 240 С.
 17. Николаев Г.С. Влияние сульфидной серы на кристаллизацию магм нормальной щелочности (пролегомены) // Геохимия. 2023. Т. 68. №1. С. 27-47.
 18. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. SPINMELT-2.0: Численное моделирование равновесия шпинелид – расплав в базальтовых системах при давлениях до 15 кбар. I. Формулировка, калибровка и тестирование модели // Геохимия. 2018a. №1. С. 28-49.
 19. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. 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. 2018b. №2. С. 135-146.
 20. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. 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. 2019. С. 259-262.
 21. Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С., Назаров М.А., Альмеев Р.Р. Тестирование *Ol-OPx-Sp* оксибарометра Балльхауса-Берри-Грина и калибровка нового уравнения для оценки окислительного состояния расплавов, насыщенных оливином и шпинелидом // Геохимия. 2016. №4. С. 323-343.
 22. Николаев Г.С., Борисов А.А., Арискин А.А. Расчет соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в магматических расплавах: Тестирование и дополнительная калибровка эмпирических уравнений для различных петрохимических серий. Геохимия. 1996. №8. С. 713-722.
 23. Рябчиков И.Д. Потенциал кислорода высокомагнезиальных магм // Доклады Академии Наук. 2012. Т. 447. №6. С. 664-668.
 24. Рябчиков И.Д., Коваленко В.И., Ионов Д.А., Соловова И.П. Термодинамические параметры минеральных равновесий в гранат-шпинелевых лерцолитах Монголии // Геохимия. 1983. №7. С. 967-980.
 25. Рябчиков И.Д., Уханов А.В., Ишии Т. Окислительно-восстановительные равновесия в ультраосновных породах из верхней мантии Якутской кимберлитовой провинции // Геохимия. 1985. №8. С. 1110-1123.
 26. Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. Окислительно-восстановительный потенциал мантийных магматических систем. Петрология. 2010. Т. 18. №3. С. 1-14.
 27. Силантьев С.А., Бортников Н.С., Шатагин К.Н., Бычкова Я.В., Краснова Е.А., Бельтнев В.Е. Перидотит-базальтовая ассоциация САХ на 19°42'–19°59' с.ш.: оценка условий петрогенезиса и баланса вещества при гидротермальном преобразовании океанической коры // Петрология. 2015. Т. 23. №1. С. 1-23.
 28. Соболев А.В., Никогосян И.К. Петрология магматизма долгоживущих мантийных струй: Гавайские о-ва (Тихий океан) и о-в Реюньон (Индийский океан) // Петрология. 1994. Т. 2. №2. С. 131-168.
 29. Соболев А.В., Портнягин М.В., Дмитриев Л.В., Цамерян О.П., Данюшевский Л.В., Кононкова Н.Н., Шимизу Н., Робинсон П. Петрология

- ультрамафических лав и ассоциирующих пород массива Троодос, о-в Кипр // Петрология. 1993. Т. 1. №4. С. 379-412.
30. Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Уймин С.Г. Окситеробарометрия хромитоносных ультраафитов (на примере Урала) II. Состояние окисленности ультрамафитов и состав рудообразующих флюидов // Геохимия. 1998. Т. 36. №9. С. 877-885.
 31. Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Щапова Ю.Л. Кристаллохимия хромшпинели и окситеробарометрия ультрамафитов складчатых областей // Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН. 2007. 310 С.
 32. Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Пушкарев Е.В., Аникина Е.В., Миронов А.Б., Уймин С.Г. Окситеробарометрия ультрамафитов платиноносного пояса Урала // Геохимия. 2002. Т. 40. №8. С. 846-863.
 33. Agee C.B., Walker D. Aluminum partitioning between olivine and ultrabasic silicate liquid to 6 GPa // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1990. V. 105. P. 243-254.
 34. Akella J., Williams R.J., Mullins O. Solubility of Cr, Ti and Al in co-existing olivine, spinel and liquid at 1 atm // Proceedings of the 7th Lunar and Planetary Science Conference. 1976. V. 2. P. 1179-1194.
 35. Allan J.F., Sack R.O., Batiza R. Cr-rich spinels as petrogenetic indicators: MORB-type lavas from the Lamont seamount chain, eastern Pacific // American Mineralogist. 1988. V. 73. P. 741-753.
 36. Anastasiou P, Seifert F Solid solubility of Al_2O_3 in enstatite at high temperatures and 1-5 kb water pressure // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1972. V. 34. P. 272-287.
 37. Arai S. Characterization of spinel peridotites by olivine-spinel compositional relationships: review and interpretation // Chemical Geology. 1994. V. 113. Iss. 3-4. P. 191-204.
 38. Arai S., Kadoshima K., Morishita T. Widespread arc-related melting in the mantle section of the northern Oman ophiolite as inferred from detrital chromian spinels. Journal of the Geological Society of London. 2006. V. 163. Iss. 5. P. 869-879.
 39. Ariskin A.A., Barmina G.S. COMAGMAT: Development of a Magma Crystallization Model and Its Petrological Applications. Geochemistry International. 2004. V. 42. Suppl. 1. P. S1-S157.
 40. Ariskin A.A., Nikolaev G.S. An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibrium in mafic igneous systems at atmospheric pressure: I. Chromian spinels // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1996. V. 123. P. 282-292.
 41. Ariskin A.A., Barmina G.S., Meshalkin S.S., Nikolaev G.S., Almeev R.R. INFOREX-3.0: A database on experimental phase equilibria in igneous rocks and synthetic systems. II. Data description and petrological applications // Computers and Geosciences. 1996. V. 22. P. 1073-1082.
 42. Ariskin A.A., Petaev M.I., Borisov A.A., Barmina G.S. METEOMOD: A numerical model for the calculation of melting-crystallization relationships in meteoritic igneous systems // Meteoritics & Planetary Science. 1997. V. 32. P. 123-133.
 43. Baker M.B., Stolper E.M. Determining the composition of high-pressure mantle melts using the diamond aggregates // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. V. 58. Iss. 13. P. 2811-2827.
 44. Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. Oxygen fugacity controls in the Earth's upper mantle // Nature. 1990. V. 349. P. 437-440.

45. Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1991. V. 107. Iss. 1. P. 27-40.
46. Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. Erratum // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1994. V. 118. Iss. 1. P. 109.
47. Barnes S.J. The distribution of chromium among orthopyroxene, spinel and silicate liquid at atmospheric pressure // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986. V. 50. Iss. 9. P. 1889-1909.
48. Barnes S.J., Roeder P.L. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks // *Journal of Petrology*. 2001. V. 42. Iss. 12. P. 2279-2302.
49. Bartels K.S., Kinzler R.J., Grove T.L. High pressure phase relations of primitive high-alumina basalts from Medicine Lake volcano, northern California // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1991. V. 108. Iss. 3. P. 253-270.
50. Beattie P. Olivine-melt and orthopyroxene-melt equilibria // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1993. V. 115. P. 103-111.
51. Berger E., Frot G., Lehmann J., Marion C., Vannier M. (1982) Un géothermomètre potentiel très sensible reposant sur la teneur en silicium des spinelles de paragenèses à olivine // *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris*. 1982. V. 294. Série II. P. 733-736.
52. Bertka C.M., Holloway J.R. Anhydrous partial melting of an iron-rich mantle: I. Subsolidus phase assemblages and partial melting phase relations at 10 to 30 kbar // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1994a. V. 115. P. 313-322.
53. Bertka C.M., Holloway J.R. Anhydrous partial melting of an iron-rich mantle: II. Primary melt compositions at 15 kbar // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1994b. V. 115. P. 323-330.
54. Borisov A.A., Ariskin A.A. Fe and Ni solubility in silicate melts equilibrated with metal // 27th Lunar and Planetary Science Conference (abstract). Lunar and Planetary Institute, Houston, Texas, USA. 1996. P. 133-134.
55. Braitseva O.A., Melekestsev I.V., Ponomareva V.V. Age divisions of the Holocene volcanic formations of the Tolbachik Valley. In: Fedotov S.P., Markhinin Ye.K. (Eds.) *The Great Tolbachik Fissure Eruption: geological and geophysical data 1975 – 1976*. Cambridge Earth Science Series. Cambridge: Cambridge University Press. 1983. P. 83-95.
56. Brey G.P., Köhler T. Geothermobarometry in four-phase lherzolites: II. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers // *Journal of Petrology*. 1990. V. 31. P. 1353-1378.
57. Brownscombe W., Ihlenfeld C., Coppard J., Hartshorne C., Klatt S., Siikaluoma J. K., Herrington R. J. The Sakatti Cu-Ni-PGE sulfide deposit in Northern Finland // In *Mineral deposits of Finland*, (Eds. Maier W., Lahtinen R., O'Brien H.). Amsterdam: Elsevier. 2015. P. 211-252.
58. Carmichael I.S.E., Nicholls J., Smith A.L. Silica activity in igneous rocks // *American Mineralogist*. 1970. V. 55. P. 246-262.
59. Chatterjee N.D., Terhart L. Thermodynamic calculation of peridotite phase relations in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, with some geological applications // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1985. V. 89. P. 273-284.

60. Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. Aluminum-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces // *Chemical Geology*. 2014. V. 368. P. 1-10.
61. Danckwerth PA, Newton RC Experimental determination of the spinel peridotite to garnet peridotite reaction in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ in the range 900°C to 1,100°C and Al_2O_3 isopleths of enstatite in the spinel field // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1978. V. 66. P. 189-201.
62. Danyushevsky L.V., Plechov P. Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes // *Geochemistry Geophysics Geosystems*. 2011. V. 12. Q07021.
63. Davis F.A., Cottrell E, Birner S.K., Warren J.M., Lopez O.G. Revisiting the electron microprobe method of spinel-olivine-orthopyroxene oxybarometry applied to spinel peridotites // *American Mineralogist*. 2017. V. 102. P. 421-435.
64. Delano J.W. Chemistry and liquidus phase relations of Apollo 15 red glass: implications for the deep lunar interior // *Proceedings of the 11th Lunar and Planetary Science Conference*. 1980. V. 1. P. 251-288.
65. Dick H.J.B, Bullen T.D. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpin-type peridotites and spatially associated lavas // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1984. V. 86. Iss. 1. P. 54-76.
66. Dietrich V.J., Gansser A., Sommerauer J., Cameron W.E. Palaeogene komatiites from Gorgona Island, East Pacific - A primary magna for ocean floor basalts? // *Geochemical Journal*. 1981. V. 15. P. 141-161.
67. Draper D.S., Johnston A.D. Experimental generation of arc-like high-alumina basalt from anhydrous, primitive olivine tholeiite: An experimental study from 1 atm to 20 kbar // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1992. V. 112. Iss. 4. P. 501-519.
68. Duan X. A general model for predicting the solubility behavior of $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ fluids in silicate melts over a wide range of pressure, temperature and compositions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2014. V. 125. P. 582-609.
69. Engi M. The solid solution behaviour of olivine in the temperature range from 500K-1500K // *Geological Society of America Abstracts with Programs*. 1980. V. 12. P. 421.
70. Engi M. Equilibria involving Al—Cr spinel: Mg-Fe exchange with olivine. Experiments, Thermodynamic analysis, and consequences for geothermometry // *American Journal of Science*. 1983. V. 283A. P. 29-71.
71. Engi M., Evans B.W. A Re-Evaluation of the Olivine-Spinel Geothermometer: Discussion // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1980. V. 73. P. 201-203.
72. Evans B.W., Frost B.R. Chrome-spinel in progressive metamorphism – a preliminary analysis // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1975. V. 39. P. 959-972.
73. Fabriès J. Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1979. V. 69. P. 329-336.
74. Falloon T.J., Danyushevsky L.V. Melting of refractory mantle at 1.5, 2 and 2.5 GPa under anhydrous and H_2O -undersaturated conditions: Implications for the petrogenesis of high-Ca boninites and the influence of subduction components on mantle melting // *Journal of Petrology*. 2000. V. 41. P. 257-283.
75. Falloon T.J., Green D.H. Anhydrous partial melting of MORB pyrolite and other peridotite compositions at 10 kbar: implications for the origin of primitive MORB glasses // *Mineralogy and Petrology*. 1987. V. 37. Iss. 3-4. P. 181-219.

76. Falloon T.J., Green D.H., O'Neill H.St.C., Hibberson W.O. (1997) Experimental tests of low degree peridotite partial melt compositions: implications for the nature of anhydrous near-solidus peridotite melts at 1 GPa // *Earth and Planetary Science Letters*. 1997. V. 152. Iss. 1-4. P. 149-162.
77. Falloon T.J., Green D.H., Jacques A.L., Hawkins J.W. Refractory magmas in Back-Arc basin settings - experimental constraints on the petrogenesis of a Lau Basin example // *Journal of Petrology*. 1999. V. 40. Iss. 2. P. 255-277.
78. Falloon T.J., Danyushevsky L.V., Green D.H. Peridotite melting at 1 GPa: Reversal experiments on partial melt compositions produced by peridotite - basalt sandwich experiments // *Journal of Petrology*. 2001. V. 42. Iss. 12. P. 2363-2390.
79. Fedortchouk Y., Canil D. Intensive variables in kimberlite magmas, Lac de Gras, Canada and implications for diamond survival // *Journal of Petrology*. 2004. V. 45. P. 1725-1745.
80. Feig S.T., Koepke J., Snow J.E. Effect of oxygen fugacity and water on phase equilibria of a hydrous tholeiitic basalt // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2010. V. 160. Iss. 4. P. 551-568.
81. Fisk M.R., Bence A.E. Experimental crystallization of chrome spinel in FAMOUS Basalt 527-1-1 // *Earth and Planetary Science Letters*. 1980. V. 48. Iss. 1. P. 111-123.
82. Forsythe L.M., Fisk M.R. Comparison of experimentally crystallized and natural spinels from leg 135 // *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. 1994. V. 135. P. 585-594.
83. Fujii T Solubility of Al_2O_3 in enstatite coexisting with forsterite and spinel // *Carnegie Institution of Washington*. 1976. Year book. 75. P. 566-571.
84. Fujii T. Fe-Mg partitioning between olivine and spinel // *Carnegie Institution of Washington*. 1977. Year book. 76. P. 563-569.
85. Fujii T, Scarfe C.M. Equilibration experiments on natural peridotite and basalt: a recalibration of the olivine-spinel geothermometer. (abstr.) // *EOS, Transaction of the Amer. Geophysics Union*. 1982. V. 63. Iss. 18. P. 471.
86. Gaetani G.A., Grove T.L. The influence of water on melting of mantle peridotite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1998. V. 131. P. 323-346.
87. Gaetani G.A., Grove T.L., Bryan W.B. Experimental phase relations of basaltic andesite from hole 839B under hydrous and anhydrous conditions // *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results Results*. 1994. V. 135. P. 557-563.
88. Ganguly J., Ghose S. Aluminous orthopyroxene: Order-disorder, thermodynamic properties, and petrologic implications // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1979. V. 69. P. 375-385.
89. Gasparik T. Two-pyroxene thermobarometry with new experimental data in the system $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1984. V. 87. P. 87-97.
90. Gasparik T., Newton R.C. The reversed alumina contents of orthopyroxene in equilibrium with spinel and forsterite in the system $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1984, V. 85. P. 186-196.
91. Gavrilenko M., Ozerov A., Kyle Ph.R., Carr M.J., Nikulin A., Vidito Ch., Danyushevsky L. Abrupt transition from fractional crystallization to magma mixing at Gorely volcano (Kamchatka) after caldera collapse // *Bulletin of Volcanology*. 2016. V. 78. Iss. 7. #47.

92. Ghiorso M.S., Sack R.O. Chemical mass transfer in magmatic process IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1995. V. 119. P. 197-212.
93. Ghiorso M.S., Hirschmann M.M., Reiners P.W., Kress V.C.(iii) The pMELTS: A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa // *Geochemistry Geophysics Geosystems*. 2002. V. 3. Iss. 5.
94. Grove T.L., Bryan W.B. Fractionation of pyroxene-phyric morb at low pressure: an experimental study // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1983. V. 84. Iss. 4. P. 293-309.
95. Gudfinnsson G.H., Presnall D.C. Melting behaviour of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO at 0.7-2.8 GPa // *Journal of Petrology*. 2000. V. 41. Iss. 8. P. 1241-1269.
96. Gualda, G. A. R., Ghiorso, M. S. MELTS Excel: A Microsoft Excel-based MELTS interface for research and teaching of magma properties and evolution // *Geochemistry Geophysics Geosystems*. 2015. V. 16. Iss. 1. P. 315–324.
97. Guggenheim E.A. *Thermodynamics*. Amsterdam: North Holland. 1967.
98. Harmon, L. J., Cowlyn, J., Gualda, G. A. R., Ghiorso, M. S. Phase-equilibrium geobarometers for silicic rocks based on rhyolite-MELTS. Part 4: Plagioclase, orthopyroxene, clinopyroxene, glass geobarometer, and application to Mt. Ruapehu, New Zealand // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2018. V. 173. Iss. 1. #7.
99. Herzberg C.T. Pyroxene geothermometry and geobarometry: experimental and thermodynamic evaluation of some subsolidus phase relations involving pyroxenes in the system CaO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂ // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1978. V. 42. P. 945-957.
100. Herzberg C.T., Chapman N.A. Clinopyroxene geothermometry of spinel-lherzolites // *American Mineralogist*. 1976. V. 61. P. 626-637.
101. Holloway J.R., Pan V., Gudmundsson G. High-pressure fluid-absent melting experiments in the presence of graphite: oxygen fugacity, ferric/ferrous ratio and dissolved CO₂ // *European Journal of Mineralogy*. 1992. V. 4. P. 105-114.
102. Huebner J.S. Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures // in *Research techniques for high pressure and high temperatures*, (ed Ulmer G.C.). Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1971. P. 123-177.
103. Irvine T.N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part I. Theory // *Canadian Journal of Earth Science*. 1965. V. 2. Iss. 6. P. 648-672.
104. Irvine, T. N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part 2. Petrologic implications // *Canadian Journal of Earth Science*. 1967. V. 4. P. 71-103.
105. Irving A.I., Merrill R.B., Singleton D.E. Experimental partitioning of rare earth elements and scandium among armalcolite, ilmenite, olivine and mare basalt liquid // *Proceedings of the 9th Lunar and Planetary Science Conference*. 1978. V. 1. P. 601-612.
106. Jackson E.D. Chemical variation in coexisting chromite and olivine in the chromitite zones of the Stillwater complex // In: *Magmatic Ore Deposits* (Wilson H.D.B., ed.) *Economic Geology Monograph*. 1969. V. 4. P. 41-71.

107. Jakobsson S., Oskarsson N. The system C-O in equilibrium with graphite at high pressure and temperature: An experimental study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V. 58. Iss. 1. P. 9-17.
108. Jenkins D.M., Newton R.C. Experimental determination of the spinel peridotite to garnet peridotite inversion at 900° and 1,000°C in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, and at 900° with natural garnet and olivine // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1979. V. 68. P. 407-419.
109. Jurewicz A.J.G., Mittlefehldt D.W., Jones J.H. Experimental partial melting of the Allende (CV) and Murchison (CM) chondrites and the origin of asteroidal basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. V. 57. Iss. 9. P. 2123-2139.
110. Kamenetsky V.S., Crawford A.J., Meffre S. Factor controlling chemistry of magmatic spinel: an empirical study of associated olivine, Cr-spinel and melt inclusion from primitive rocks // *Journal of Petrology*. 2001. V. 42. Iss. 4. P. 655-671.
111. Kilinc A., Carmichael I.S.E., Rivers M.L., Sack R.O. The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1983. V. 83. P. 136-140.
112. Kinzler R.J. Melting of mantle peridotite at pressures approaching the spinel to garnet transition: Application to mid-ocean ridge basalt petrogenesis // *Journal of Geophysical Research*. 1997. V. 102. Iss. B1. P. 853-874.
113. Kinzler R.J., Grove T.L. Primary magmas of mid-ocean ridge basalts: I. Experiments and methods // *Journal of Geophysical Research*. 1992. V. 97. Iss. B5. P. 6885-6906.
114. Klemme St. The influence of Cr on the garnet-spinel transition in the Earth's mantle: experiments in the system MgO-Cr₂O₃-SiO₂ and thermodynamic modelling // *Lithos*. 2004. V. 77. P. 639-646.
115. Klemme St., O'Neill H.St.C The effect of Cr on the solubility of Al in orthopyroxene: experiments and thermodynamic modelling // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2000a. V. 140. P. 84-98.
116. Klemme St., O'Neill H.St.C. The near-solidus transition from garnet lherzolite to spinel lherzolite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2000b. V. 138. P. 237-248.
117. Kohut E.J., Nielsen R.L. Low-pressure phase equilibria of anhydrous anorthite-bearing mafic magmas // *Geochemistry Geophysics Geosystems*. 2003. V. 4. Iss. 7.
118. Kushiro I., Yoder H.S., Jr. The reactions between forsterite and anorthite at high pressures // *Carnegie Institution of Washington*. 1965. Year book. 64. P. 89-94.
119. Kushiro I., Yoder H.S., Jr. Anorthite-forsterite and anorthite-enstatite reactions and their bearing on the basalt-eclogite transformation // *Journal of Petrology*. 1966. V. 7. Iss. 3. P. 337-362.
120. Lane D.L., Ganguly J. (1980) Al₂O₃ Solubility in Orthopyroxene in the System MgO-Al₂O₃-SiO₂ A Reevaluation, and Mantle Geotherm // *Journal of Geophysical Research*. 1980. V. 85. Iss. B12. P. 6963-6972.
121. Laporte D., Toplis M.J., Seyler M., Devidal J.-L. A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of melting: application to partial melting of depleted peridotite // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2004. V. 146. P. 463-484.
122. Lehmann J. Diffusion between olivine and spinel: application to geothermometry // *Earth and Planetary Science Letters*. 1983. V. 64. P. 123-138.
123. Li Jianping Evolution chimique des phases solides dans la fusion partielle et la rééquilibration de subsolidus des péridotites naturelles: études expérimentale et

- application // Unpub. Thesis, Uni. Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France. 1991. 205 P.
124. Li Jianping, Kornprobst J., Vielzeuf D., Fabriès J. An improved experimental calibration of the olivine-spinel geothermometer // *Chinese Journal of Geochemistry*. 1995. V. 14. Iss. 1. P. 68-77.
 125. Liermann H-P. Thermodynamics and kinetics of Fe^{2+} -Mg exchange between orthopyroxene and spinel: Experimental calibrations and applications. Ph.D. dissertation, University of Arizona, Tucson, Arizona, USA. 2000. 244 P.
 126. Liermann H.P., Ganguly J. (1999) Orthopyroxene-Spinel Cosmo-Geothermometer: Experimental Calibration and Applications to Meteorites // 30th Lunar and Planetary Science Conference (abstract). Lunar and Planetary Institute, Houston, Texas, USA. 1999. #1765.
 127. Liermann H.P., Ganguly J. Fe^{2+} -Mg fractionation between orthopyroxene and spinel: experimental calibration in the system $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, and applications // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2003. V. 145. P. 217-227.; Erratum: 2007. V. 154. P. 491.
 128. Lindsley D.H., Dixon S.A. Diopside-enstatite equilibria at 850°C to 1,400°C, 5 to 35 kbar // *American Journal of Science*. 1976. V. 276. P. 1282-1301.
 129. Longhi J. Liquidus equilibria of some primary lunar and terrestrial melts in the garnet stability field // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. V. 59. Iss. 11. P. 2375-2386.
 130. Longhi J. A new view of lunar ferroan anorthosites: postmagma ocean petrogenesis. *Journal of Geophysical Research*. 2003. V. 108. Iss. E8. #5083.
 131. Longhi J., Baker M.B. (1999) The spinel/garnet transition in CMAS // EOS (Suppl). AGU Spring Meeting. 1999. V. 80. P. 379.
 132. Longhi J., Pan V. The parent magmas of the SNC meteorites // *Proceedings of the 19th Lunar and Planetary Science Conference*. 1989. P. 451-464.
 133. Longhi J., Auwera J.V., Fram M.S., Duchesne J.-C. Some phase equilibrium constraints on the origin of proterozoic (massif) anorthosites and related rocks // *Journal of Petrology*. 1999. V. 40. Iss. 2. P. 339-362.
 134. MacGregor I.D. The reaction $4 \text{Enstatite} + \text{Spinel} \leftrightarrow \text{Forsterite} + \text{Pyrope}$ // *Carnegie Institution of Washington*. 1964. Year book. 63. P. 157.
 135. MacGregor I.D. Stability fields of spinel and garnet peridotites in the synthetic system $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Carnegie Institution of Washington*. 1965. Year book. 64. P. 126-134.
 136. MacGregor I.D. The effect of CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 and Al_2O_3 on the stability of spinel and garnet peridotites // *Physics of the Earth Planetary Interiors*. 1970. V. 3. P. 372-377.
 137. MacGregor I.D. The System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: Solubility of Al_2O_3 in Enstatite for Spinel and Garnet Peridotite Compositions // *American Mineralogist*. 1974. V. 59. P. 110-119.
 138. Mattioli G.S., Wood B.J. Magnetite activities across the $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ spinel join, with application to thermobarometric estimates of upper mantle oxygen fugacity // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1988. V. 98. P. 148-162.
 139. Maurel C., Maurel P. Étude expérimentale de la distribution de l'aluminium entre bain silicate basique et spinelle chromifère. Implications pétrogenétiques: teneur en chrome des spinelles // *Bulletin de Minéralogie*. 1982. V. 105. P. 197-202.

140. Maurel C., Maurel P. (1984) Étude expérimentale de la distribution du fer ferrique entre spinelle chromifère et bain silicaté basique // *Bulletin de Minéralogie*. 1984. V. 107. P. 25-33.
141. Médard E., McCammon C.A. Barr J.A. Grove T.L. Oxygen fugacity, temperature reproducibility, and H₂O contents of nominally anhydrous piston-cylinder experiments using graphite capsules // *American Mineralogist*. 2008. V. 93. Iss. 11-12. P. 1838-1844.
142. Medaris L. G. Jr. Coexisting spinel and silicates in alpine peridotites of the granulite facies // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1975. V. 39. P. 947-953.
143. Milholland Ch.S., Presnall D.C. Liquidus phase relations in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system at 3.0 GPa: the aluminous pyroxene thermal divide and high-pressure fractionation of picritic and komatiitic magmas // *Journal of Petrology*. 1998. V.39. Iss. 1. P. 3-27.
144. Moore G., Carmichael I.S.E. The hydrous phase equilibria (to 3 kbar) of an andesite and basaltic andesite from western Mexico: constraints on water content and conditions of phenocryst growth // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1998. V. 130. Iss. 3-4. P. 304-319.
145. Mori T. Geothermometry of spinel lherzolites // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1977. V. 59. P. 261-279.
146. Mukherjee A., Viswanath T.A. On the thermal and redox history of the Yamato diogenite Y-74013 // *Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Earth and Planetary Sciences*. 1986. V. 95. Iss. 3. P. 381-395.
147. Mukherjee A., Viswanath T.A. (1987) Thermometry of diogenites // *Memoirs of National Institute of Polar Research*. Special issue. V. 46. P. 205-215.
148. Mukherjee A.B., Bulatov V., Kotelnikov A. New high P-T experimental results on orthopyroxene - chrome spinel equilibrium and a revised orthopyroxene-spinel cosmo thermometer // *Proceedings of the 20th Lunar and Planetary Science Conference*. 1990. P. 299-308.
149. Murck B.W., Campbell I.H. The effects of temperature, oxygen fugacity and melt composition on the behaviour of chromium in basic and ultrabasic melts // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. V. 50. Iss. 9. P. 1871-1887.
150. Myers J., Eugster H. The system Fe-Si-O: Oxygen buffer calibrations to 1 500 K // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1983. V. 82. P. 75-90.
151. Mysen B.O., Richet P. Silicate glasses and melts, properties and structure // Amsterdam: Elsevier. 2005. 544 P.
152. Nafziger R.H., Muan A. Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and orthopyroxenes in the system MgO-"FeO"-SiO₂. *American Mineralogist*. 1967. V. 52. P. 1364-1385.
153. Nell J., Wood B.J. Thermodynamic properties in a multicomponent solid solution involving cation disorder: Fe₃O₄-MgFe₂O₄-FeAl₂O₄-MgAl₂O₄ spinels // *American Mineralogist*. 1989. V. 74. P. 1000-1015.
154. Nell J., Wood B.J. High temperature electrical measurements and thermodynamic properties of Fe₃O₄-FeCr₂O₄-MgCr₂O₄-FeAl₂O₄ spinel // *American Mineralogist*. 1991. V. 76. P. 405-426.
155. Nicholls J. The Calculation of Mineral Compositions and Modes of Olivine-Two Pyroxene-Spinel Assemblages. Problems and Possibilities // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1977. V. 60, P. 119-142.

156. Nicholls J., Carmichael I.S.E., Stomer J.C., Jr Silica activity and P_{total} in igneous rocks // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1971. V. 33. P. 1-20.
157. Nielsen R.L., Dungan M.A. Low-pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic system // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1983. V. 84. P. 310-326.
158. Obata M. The solubility of Al_2O_3 in orthopyroxenes in spinel- and plagioclase peridotites and spinel pyroxenite // *American Mineralogist*. 1976. V. 61. P. 804-816.
159. O'Hara M.J., Richardson S.W., Wilson G. Garnet-peridotite stability and occurrence in crust and mantle // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1971. V. 32. P. 48-68.
160. Oka Y, Steinke P, Chatterjee ND Thermodynamic mixing properties of $\text{Mg}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ spinel crystalline solution at high temperatures and pressures // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1984. V. 87. P. 196-204.
161. O'Neill H. St. C. The transition between spinel lherzolite and garnet lherzolite, and its use as a geobarometer // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1981. V. 77. P. 185-194.
162. O'Neill H.St.C. The quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energies of formation of fayalite (Fe_2SiO_4) and magnetite (Fe_3O_4) // *American Mineralogist*. 1987. V. 72. P. 67-75.
163. O'Neill H. St. C., Navrotsky A. Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions // *American Mineralogist*. 1984. V. 69. P. 733-53.
164. O'Neill H.St.C., Ortez N., Arculus R.J., Wall V.J., Green. D.H. (1982) Oxygen fugacities from the assemblage olivine-orthopyroxene-spinel // *Terra Cognita* V. 2. E4. P. 228.
165. O'Neill H.St.C., Wall V.J. The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle // *Journal of Petrology*. 1987. V. 28. P. 1169-1191.
166. O'Neill H. St. C., Wood B. J. An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1979. V. 70. P. 59-70.
167. Ono A. Fe-Mg partitioning between spinel and olivine // *Journal of the Japanese Association of Mineralogy Petrology Economic Geology*. 1983. V. 78. P. 115-122.
168. Parman S.W., Grove T.L. Harzburgite melting with and without H_2O : experimental data and predictive modeling // *Journal of Geophysical Research*. 2004. V. 109. B02201.
169. Pearce J.A., Barker P.F., Edwards S.J., Parkinson I.J., Leat P.T. Geochemistry and tectonic significance of peridotites from the South Sandwich arc-basin system, South Atlantic // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2000. V. 139. Iss. 1. P. 36-53.
171. Pichavant M., Macdonald R. Crystallization of primitive basaltic magma at crustal pressures and genesis of the calc-alkaline igneous suite: experimental evidence from St Vincent, Lesser Antilles arc // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2007. V. 154. P. 535-558.
172. Pichavant M., Mysen B.O., MacDonald R. Source and H_2O content of high-MgO magmas in island arc settings: An experimental study of a primitive calc-alkaline basalt from St. Vincent, Lesser Antilles arc // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2002. V. 66. Iss. 12. P. 2193-2209.

173. Pickering-Witter J., Johnston A.D. The effects of variable bulk composition on the melting systematics of fertile peridotitic assemblages // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2000. V. 140. Iss. 2. P. 190-211.
174. Portnyagin M., Duggen S., Hauff F., Mironov N., Bindeman I., Thirlwall M., Hoernle K. Geochemistry of the Late Holocene rocks the Tolbachik volcanic field, Kamchatka: Quantitative modeling of subduction-related open magmatic systems // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2015. V. 307. P. 133-155.
175. Pustovetov A.A., Roeder R.L. Numerical modeling of major element distribution between chromian spinel and basaltic melt, with application to chromian spinel in MORBs // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2001. V. 142. Iss. 1. P. 58-71.
176. Ringwood A.E. Limits on the bulk composition of the Moon // *Icarus*. 1976. V. 28. Iss. 3. P. 325-349.
177. Rhodes J.M., Lofgren G.E., Smith D.P. One atmosphere melting experiments on ilmenite basalt 12008 // *Proceedings of the 10th Lunar and Planetary Science Conference*. 1979. V. 1. P. 407-422.
178. Robinson J.A.C., Wood B.J. The depth of the spinel to garnet transition at the peridotite solidus // *Earth and Planetary Science Letters*. 1998. V. 164. P. 277-284.
179. Robinson J.A.C., Wood B.J., Blundy J.D. The beginning of melting of fertile and depleted peridotite at 1.5 GPa // *Earth and Planetary Science Letters*. 1998. V. 155. Iss. 1-2. P. 97-111.
180. Roeder P.L., Reynolds I. Crystallization of chromite and chromium solubility in basaltic melts // *Journal of Petrology*. 1991. V. 32. Iss. 5. P. 909-934.
181. Roeder, P.L., Campbell, I.H., and Jamieson, H.E. A Re-Evaluation of the Olivine-Spinel Geothermometer // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1979. V. 68. P. 325-334.
182. Sachtleben Th., Seck H.A. Chemical Control of Al-Solubility in Orthopyroxene and Its Implications on Pyroxene Geothermometry // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1981. V. 78. P. 157-165.
183. Sack R.O. Some constraints on the thermodynamic mixing properties of Fe-Mg orthopyroxenes and olivines // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1980. V. 71. P. 257-269.
184. Sack R.O. Spinels as petrogenetic indicators: Activity-composition relations at low pressure // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1982. V. 79. P. 169-186.
185. Sack R.O., Carmichael I.S.E., Rivers M.L., Ghiorso M.S. Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1980. V. 75. P. 369-376.
186. Sack R.O., Walker D., Carmichael I.S.E. Experimental petrology of alkalic lavas: constraints on cotectics of multiple saturation in natural basic liquids // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1987. V. 96. Iss. 1. P. 1-23.
187. Sack R.O., Ghiorso M.S. Importance of considerations of mixing properties in establishing an internally consistent thermodynamic database: Thermochemistry of minerals in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{SiO}_2$ // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1989. V. 102. P. 41-68.
188. Sack R.O., Ghiorso M.S. An internally consistent model for the thermodynamic properties of Fe - Mg-titanomagnetite-aluminate spinels // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1991a. V. 106. P. 474-505.

189. Sack R.O., Ghiorso M.S. Chromian spinels as petrogenetic indicators: Thermodynamics and petrological applications // *American Mineralogist*. 1991b. V. 76. P. 827-847.
190. Sattari et al. Experimental Constraints on the Sulfide- and Chromite-Silicate Melt Partitioning Behavior of Rhenium and Platinum-Group Elements. // *Economic Geology*. 2002. V. 97. P. 385-398.
191. Saxena S. K., Eriksson G. Theoretical Computation of Mineral Assemblages in Pyrolite and Lherzolite // *Journal of Petrology*. 1983. V. 24. Iss. 4. P. 538-555.
192. Schwab B.E., Johnston A.D. Melting systematics of modally variable, compositionally intermediate peridotites and the effects of mineral fertility // *Journal of Petrology*. 2001. V. 42. Iss. 10. P. 1789-1811.
193. Schwessinger W.T., Muan A. Spinel-silicate equilibria in the system $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992. V. 75. Iss. 6. P. 1390-1398.
194. Schludt C.M., Roy D.M. Crystalline solution in the system $\text{MgO} - \text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ // *Journal of the American Ceramic Society*. 1965. V. 48. Iss. 5. P. 248-251.
195. Silventoinen S. Composition of chromite in the Sakatti Cu-Ni-PGE deposit, Central Lapland Greenstone Belt, Finland. Master's thesis. University of Helsinki, Faculty of Science, Department of Geosciences and Geography. 2020. 95 P.
196. Sisson T.W., Grove T.L. Experimental investigations of the role of H_2O in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1993a. V. 113. Iss. 2. P. 143-166.
197. Sisson T.W., Grove T.L. Temperatures and H_2O contents of low-MgO high-alumina basalts // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1993b. V. 113. Iss. 2. P. 167-184.
198. Smith D., Levy S. Petrology of the Green Knobs diatreme and implications for the upper mantle below the Colorado Plateau // *Earth and Planetary Science Letters*. 1976. V. 29. P. 107-125.
199. Smith, W. R., Missen, R. W. Chemical reaction equilibrium analysis. New York: Wiley-Interscience. 1982.
200. Smith D., Roden M.F. Geothermometry and kinetics in a two-spinel peridotite nodule, Colorado plateau // *American Mineralogist*. 1981. V. 66. P. 334-345.
201. Sobolev A.V., Danyushevsky L.V. Petrology and Geochemistry of Boninites from the North Termination of the Tonga Trench: Constraints on the Generation Conditions of Primary High-Ca Boninite Magmas // *Journal of Petrology*. 1994. V. 35. P. 1183-1211.
202. Takahashi E. Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14GPa: implications on the origin of peridotitic upper mantle // *Journal of Geophysical Research*. 1986. V. 91. Iss. B9. P. 9367-9382.
203. Taylor W.R., Foley S.F. Improved oxygen-buffering techniques for C – O – H fluid-saturated experiments at high pressure // *Journal of Geophysical Research*. 1989. V. 94. P. 4146-4158.
204. Thy P. High and low pressure phase equilibria of a mildly alkalic lava from the 1965 Surtsey eruption: Experimental results // *Lithos*. 1991. V. 26. P. 223-243.
205. Thy P. Low-pressure experimental constraints on the evolution of komatiites // *Journal of Petrology*. 1995a. V. 36. Iss. 6. P. 1529-1548.

206. Thy P. Experimental constraints on the evolution of transitional and mildly alkalic basalts: crystallization of spinel // *Lithos*. 1995b. V. 36. P. 103-114.
207. Thy P., Lofgren G.E., Imsland P. Melting relations and the evolution of the Jan Mayen magma system // *Journal of Petrology*. 1991. V. 32. Iss. 2. P. 303-332.
208. Tormey D.R., Grove T.L., Bryan W.B. Experimental petrology of normal MORB near the Kane Fracture Zone: 22-25°N, Mid-Atlantic Ridge // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1987. V. 96. Iss. 2. P. 121-139.
209. Vannier M. Modélisation de la solution spinelle naturelle // *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*. 1977. V. 100. P. 239-245.
210. Villiger S., Ulmer P., Muntener O., Thompson A.B. The liquid line of descent of anhydrous, mantle-derived, tholeiitic liquids by fractional and equilibrium crystallization - an experimental study at 1.0 GPa // *Journal of Petrology*. 2004. V. 45. Iss. 12. P. 2369-2388.
211. Villiger S., Ulmer P., Muntener O. Equilibrium and fractional crystallization experiments at 0.7 GPa: The effect of pressure on phase relations and liquid compositions of tholeiitic magmas // *Journal of Petrology*. 2007. V. 48. Iss. 1. P. 159-184.
212. Wagner T.P., Donnelly-Nolan J.M., Grove T.L. Evidence of hydrous differentiation and crystal accumulation in the low-MgO, high-Al₂O₃ Lake basalt from Medicine Lake volcano, California // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1995. V. 121. Iss. 2. P. 201-216.
213. Walker D., Longhi J., Lasaga A.C., Stolper E.M., Grove T.L., Hays J.F. Slowly cooled microkagabros 15555 and 15065 // *Proceedings of the 8th Lunar and Planetary Science Conference*. 1977. V. 2. P. 1521-1547.
214. Walter M., Katsura T., Kubo A., Shinmei T., Nishikawa O., Ito E., Leshner C., Funakoshi K. Spinel-garnet lherzolite transition in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ revisited: An in situ X-ray study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2002. V. 66. Iss. 12. P. 2109-2121.
215. Wan Z., Coogan L.A., Canil D. Experimental calibration of aluminum partitioning between olivine and spinel as a geothermometer // *American Mineralogist*. 2008. V. 93. P. 1142-1147.
216. Wasylenki L.E., Baker M.B., Kent A.J.R., Stolper E.M. Near-solidus melting of the shallow upper mantle: partial melting experiments on depleted peridotite // *Journal of Petrology*. 2003. V. 44. Iss. 7. P. 1163-1191.
217. Witt-Eickschen G., Seck H.A. Solubility of Ca and Al in orthopyroxene from spinel peridotite: an improved version of an empirical geothermometer // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1991. V. 106. P. 431-439.
218. Wohl K., 1953. Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems // *Chemical Engineering Progress*. 1953. V. 49. P. 218-19.
219. Wood, B.J., Banno, S. Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1973. V. 42. P. 109-124.
220. Wood B.J., Kleppa O.J. Thermochemistry of forsterite-fayalite olivine solutions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981. V. 45. P. 529-534.
221. Wood B.J., Nicholls J. The thermodynamic properties of reciprocal solid solutions // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1979. V. 66. P. 389-400.

222. Wood B.J., Virgo D. Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of lherzolite spinels by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. V. 53. P. 1277-1291.
223. Wood B.I., Bryndzia L.T., Johnson K.E. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation // *Science*. 1990. V. 248. Iss. 4. P. 337-345.
224. Woodland A., Kornprobst J., Wood B. Oxygen thermobarometry of orogenic lherzolite massifs // *Journal of Petrology*. 1992. V. 33. Iss. 1. P. 203-230.