

УДК 552.11

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ РАСПЛАВ–ШПИНЕЛЬ–ОЛИВИН С УЧАСТИЕМ ВОДНОГО ФЛЮИДА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

© 2016 Г.П. Пономарев, М.Ю. Пузанков

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН
684006 Петропавловск-Камчатский; e-mail: ponomarev@kscnet.ru*

Представлены выявленные закономерности межфазных распределений элементов в системе расплав–шпинель–оливин в широком диапазоне условий, полученные по результатам обработки экспериментальных данных. 78 созданных уравнений позволяют оценивать равновесность этих фаз в природных парагенезисах и, исходя из этого, рассчитывать равновесные значения температуры, давления и содержания ряда элементов и их соотношения в расплаве.

Ключевые слова: эксперимент, равновесие, расплав, флюид, шпинель, оливин.

ВВЕДЕНИЕ

Минералы групп шпинели и оливина практически постоянно присутствуют в большинстве видов пород основного–ультраосновного составов различного генезиса. В вулканитах, сложенных такими породами, судя по их структурно-текстурным особенностям, эти минералы кристаллизуются, как правило, одними из первых. Причем, парагенезис этих минеральных фаз в вулканитах зачастую представлен включениями мелких (0.001–0.1 мм) кристаллов шпинели в более крупные ойкокристаллы оливина, что указывает на квазиравновесность составов этих фаз. Информативным, благодаря сохранности составов минералов, этот парагенезис, как правило, является для вулканитов кайнозойского возраста из-за преимущественной ограниченности и неполноты (фациальной и объемной) их метаморфических преобразований. Хотя в коматитах, встречающихся в подавляющем большинстве случаев в докембрийских зеленокаменных поясах, этот парагенезис может сохраняться благодаря неполноте вторичных преобразований и сохранению локальных равновесий. Сохранность этого парагенезиса в вулканитах различной формационной принадлежности в широком возрастном диапазоне делает его крайне важным для выявления физико-химических условий начала кристаллизации, содержащих их расплавов.

Оливин может быть и ксеногенной фазой в вулканитах, что также может служить критерием генезиса породы.

К настоящему времени накопилось значительное число экспериментальных данных по плавлению и кристаллизации широкого спектра по составам пород и расплавов. Это позволило создать на их основе, в частности для систем расплав–оливин, расплав–шпинель ряд уравнений, описывающих связи равновесного межфазового распределения элементов в зависимости от температуры и давления. Эти результаты, включая и другие парагенезисы, достаточно подробно рассмотрены в работах (Арискин, Бармина, 2000; Пономарев, Пузанков, 2012; Putirka, 2008). Для системы расплав–шпинель в настоящее время имеется только одна работа (Пономарев, Пузанков, 2012). Тогда как для систем расплав–магнетит, или расплав–магнетит–ильменит опубликовано значительное количество работ, рассмотренных в монографии (Арискин, Бармина, 2000).

В петрологической практике, для парагенезиса расплав–шпинель–оливин, достаточно часто используются уравнения для расчетов фугитивности кислорода и температуры в «сухих» условиях, предложенные в работе (Ballhaus et al., 1991). Тестирование этих уравнений в условиях атмосферного давления для оксигарметра и условиях повышенного давления для геотермометра показало ограниченность их применения (Пономарев, Пузанков, 2012).

В последнее время благодаря развитию методик локального рентгено-спектрального анализа стало возможным исследовать содержания ряда элементов в минеральных фазах с точностью до 3-го и 4-го знака после запятой. Благодаря этому появились несколько экспериментальных геотермометров, использующих или межфазное распределение алюминия в системе расплав–шпинель–оливин, откалиброванных в условиях атмосферного давления (Coogan et al., 2014; Wan et al., 2008), или содержания кальция и магния в оливине, выросшего из расплава в условиях атмосферного давления (Shejwalkar, Coogan, 2013). Однако использование этих уравнений ограничено условиями их калибровки.

Целью данной работы было создание ряда уравнений, связывающих составы фаз в системах расплав–шпинель, расплав–оливин, расплав–шпинель–оливин с участием флюидной составляющей при повышенных давлениях. Расчеты по этим уравнениям, в первую очередь, могут быть использованы для выявления условий генерации и эволюции островодужных магм основного состава. Другой задачей было рассмотрение особенностей коэффициентов распределения ряда породообразующих элементов в системе расплав–оливин с участием флюида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБРАБОТКА

Привлеченные для расчетов экспериментальные данные представлены двумя группами выборок.

Первая группа выборок состоит из результатов экспериментов, собранных из базы данных ИНФОРЭКС (Арискин, Бармина, 2000) по состоянию на 2011 г. Массив экспериментов с участием флюидов, в этой базе данных разделен ее создателями на водонасыщенные — (F), и недосыщенные — (V), без указания доли воды в расплаве. Это разделение выполнено с помощью уравнения, позволяющего рассчитать растворимость воды в расплаве в зависимости от его состава и P-T условий (Альмеев, Арискин, 1996; Арискин, Бармина, 2000). Калибровка этого уравнения была выполнена на массиве данных в диапазонах температур 800–1200°C и давлений 0.2–9 кбар (Альмеев, Арискин, 1996). Сформированные нами выборки из этой базы данных количественно выглядят следующим образом: ~50–70 точек (система расплав–шпинель); ~310–330 точек (расплав–оливин); 77 точек (система расплав–шпинель–оливин, объединяющая F + V выборки из-за их малости). P-T условия проведенных собранных экспериментов: ~0.5–40 кбар, ~800–1400°C. Эта форма данных (разделение на F и V без количественных

сведений о содержаниях воды в расплаве) не позволила нам в созданных уравнениях прямо учесть влияние воды на рассчитываемые величины. Что послужило причиной для создания второй группы выборок.

Вторая группа выборок создана из экспериментов с известными содержаниями воды в расплаве, опубликованных после 2011 г. Были собраны и систематизированы экспериментальные результаты, представленные следующими данными: составы фаз, P-T условия, вес.% воды в расплаве. Источником послужили публикации в периодической печати в 2012–2015 гг.: Almeev et al., 2013; Condamine and Medard, 2014; Filiberto et al., 2012; Liu et al., 2014; Melekhova et al., 2015; Nandedkar et al., 2014; Novella and Frost, 2014; Parat et al., 2014; Shea and Hammer, 2013; Stamper et al., 2014; Weaver et al., 2013. Выборки, сформированные по этим данным, содержат: 64 точки (система расплав–шпинель); 115 точек (система расплав–оливин); 59 точек (система расплав–шпинель–оливин). Диапазон P-T условий: ~0.1–20 кбар; ~900–1400°C; содержания воды в расплаве ~0.1–11 вес.%.

Все используемые для создания уравнений составы фаз (шпинель, оливин, стекло) были пересчитаны на атомные количества в процентах для дальнейших расчетов. Для шпинели предварительно были рассчитаны содержания FeO и Fe₂O₃ по стехиометрии. Вычисляемые результаты содержания элемента получаются также в виде атомных количеств в процентах. Для содержаний же воды в расплаве (стекле), как и в виде членов, входящих в уравнения, используются ее концентрации в виде весовых процентов.

На основе собранных данных были созданы группы эмпирических уравнений, рассчитанных методом наименьших квадратов, с использованием программы FASTVIEW (автор В.В. Ананьев) Для каждого из созданных и приведенных далее уравнений представлен также ряд характеризующих его статистических величин: R — коэффициент корреляции; σ — величина среднеквадратичной ошибки, вычисленная повторно, после отбрасывания из массива ее индивидуальных значений, превышающих величину 3σ (численное значение σ , полученное после первого ее расчета); N — первоначальное число анализов в массиве; N1 — число оставшихся анализов после отбрасывания индивидуальных значений среднеквадратичной ошибки превышающих 3σ ; χ^2 — критерий согласия Пирсона (Новицкий, Зограф, 1991), демонстрирующий в нашем случае вероятностное соответствие распределения квадратичной ошибки закону нормального распределения. Рассчитываемые величины обозначаются следующими символами: T — °C; P — кбар; содержания элементов

(их символы) в расплаве, шпинели и оливин в атом.%; вычисляемые содержания H_2O_m — вес.%; фугитивность кислорода — $lg f_{O_2}$, K_d — отношение Fe/Mg в системе оливин/расплав. В числе задач данной работы было, по возможности, получить максимальное число уравнений (вариантов), позволяющих рассчитывать несколько числовых значений искомого параметра системы.

Численные значения давления, используемые в формулах приведены в килобарах. Это связано с широким использованием этой единицы измерения в современной петрологической литературе.

ПОЛУЧЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Система расплав–шпинель

I. Уравнения, полученные по данным с «недо- насыщенными» флюидом расплавами. Для расчетов были использованы 67 точек (N). Отобранные эксперименты проводились при следующих условиях: давление 2–20 кбар; температура 925–1350°C. Далее представлены полученные зависимости. Во всех уравнениях двухвалентное железо обозначено как Fe, окисное — (Fe³⁺).

Расчет температуры

$$T = 5.85Z1 + 1173.8; \quad (1)$$

где $Z1 = 2Mg_m - Ti_{sp} - Fe_{sp} - Al_m + Na_m$; диапазон значений 925–1350°C; N1 — 65; R — 0.91; $\sigma = 40^\circ C$; $\chi^2 = 0.98$.

$$T = 17.46Z1 + 868.8; \quad (2)$$

где $Z1 = Mg_{sp} + Cr_{sp}/6 - Al_m/2 + Fe_{2m} - Ca_m/2$; диапазон значений 925–1350°C; N1 — 65; R — 0.9; $\sigma = 42.5^\circ C$; $\chi^2 = 0.23$.

$$T = 10.04Z1 + 775.3; \quad (3)$$

где $Z1 = Mg_{sp} + Cr_{sp}/7 + Fe_m + Mg_m + (Na + K)_m/2 - 3Ti_m - Ca_m/2$; диапазон значений 925–1350°C; N1 — 65; R — 0.91; $\sigma = 41^\circ C$; $\chi^2 = 0.09$.

Расчет давления

$$P = -0.58Z1 + 17.26; \quad (4)$$

$Z1 = Fe_{sp} - Al_{sp}/5 - 7Ti_m + Al_m/2 + Ca_m/2 + (Na + K)_m/2$; диапазон значений 2–20 кбар; N1 — 67; R — (–0.77); $\sigma = 2.6$ кб; $\chi^2 = 0.54$.

Расчет содержания кремния в расплаве

$$Si_m = -0.83Z1 + 81.89; \quad (5)$$

где $Z1 = Mg_{sp} + (Fe^{3+})_{sp}/3 + 2Ti_{sp} + Ca_m + Fe_m$; диапазон значений 42–69.5 атом.%; N1 — 66; R — (–0.97); $\sigma = 1.46$ атом.%; $\chi^2 = 0.78$.

Расчет содержания магния в расплаве

$$Mg_m = 0.89Z1 + 4.94; \quad (6)$$

где $Z1 = Mg_{sp} + Cr_{sp}/5.5 + 3Ti_{sp} - Al_m$; диапазон значений 1.22–23 атом.%; N1 — 67; R — 0.95; $\sigma = 1.58$ атом.%; $\chi^2 = 1.09$.

$$Mg_m = -8.29Z1 + 34.12; \quad (7)$$

где $Z1 = Ln(Al_{sp}/8 - Mg_{sp} + Si_m/2 + 2(Na + K)_m)$; диапазон значений 1.22–23 атом.%; N1 — 65; R — (–0.97); $\sigma = 1.16$ атом.%; $\chi^2 = 0.97$.

Расчет равновесия расплава

$$Mg_m = -0.64Z1 + 69.76; \quad (8)$$

где $Z1 = Si_m + 2Al_m + 7Ti_m$; диапазон значений 1.22–23 атом.%; N1 — 66; R — (–0.97); $\sigma = 1.26$ атом.%; $\chi^2 = 0.29$.

II. Уравнения, полученные по экспериментальным данным с «насыщенными» флюидом расплавами. Были использованы 46 точек (N). Отобранные эксперименты проводились при следующих условиях: давление 1–15 кбар; температура 970–1380°C.

Расчет температуры

$$T = -9.84Z1 + 1627.8; \quad (9)$$

где $Z1 = Fe_{sp} + 2Mn_{sp} + 2Al_m$; диапазон значений 970–1380°C; N1 — 45; R — (–0.97); $\sigma = 29.6^\circ C$; $\chi^2 = 0.1$.

$$T = 17.11Z1 + 421.8; \quad (10)$$

где $Z1 = (Mg_{sp} - 2Mn_{sp})/3 + Mg_m + Si_m/2$; диапазон значений 970–1380°C; N1 — 45; R — 0.96; $\sigma = 37.2^\circ C$; $\chi^2 = 1.14$.

Расчет содержания алюминия в расплаве

$$Al_m = -0.88Z1 + 27.09; \quad (11)$$

где $Z1 = ((12Cr_{sp})/(Si_m - Mg_{sp}/2)) + (Al_{sp}/(10(Fe^{3+})_{sp}))$; диапазон значений 8.4–22.4 атом.%; N1 — 46; R — (–0.94); $\sigma = 1.62$ атом.%; $\chi^2 = 1.65$.

Расчет содержания магния в расплаве

$$Mg_m = 9.72Z1 - 0.75; \quad (12)$$

где $Z1 = (Mg_{sp} - Ti_{sp} - Mn_{sp})/Al_m$; диапазон значений 1.5–25.1 атом.%; N1 — 46; R — 0.98; $\sigma = 1.42$ атом.%; $\chi^2 = 0.68$.

Расчет равновесия в расплаве

$$Mg_m = -0.56Z1 + 59.67; \quad (13)$$

где $Z1 = Si_m + 2Al_m + 5Ti_m$; диапазон значений 1.5–25.1 атом.%; N1 — 45; R — (–0.98); $\sigma = 1.28$ атом.%; $\chi^2 = 5.77$.

III. Уравнения, полученные по экспериментальным результатам с известными содержаниями воды в расплаве. Было использовано 64 точек (N). Отобранные эксперименты проводились при следующих условиях: давление 2–17 кбар; температура 1025–1400°C, содержания воды в расплаве 0.4–10 вес.%.

Расчет температуры

$$T = -23.09 Z1 + 1494.4; \quad (14)$$

где $Z1 = Al_m + Fe_{sp}/4 + (H_2O)_m/4 + 2.3(Mg_m/Al_m) - 0.4Ca_m - 1.5Ti_m + Fe_m/6 - P/5 - 0.5(Al/Na)_m$; диапазон значений 1025–1400°C; N1 — 61; R — (–0.92); $\sigma = 37^\circ C$; $\chi^2 = 0.35$.

Расчет давления

$$P = 0.11Z1 - 13.08; \quad (15)$$

где $Z1 = Al_{sp} + 9(Al_{sp}/Al_m) - Si_m/2 - Al_m + Fe + Mg_m/3 - Ca_m/3 + 2(Na+K)_m + T/9 + 4H_2O_m + 0.4(Mg_m(Na + K)_m) + (Fe^{3+})_{sp}/5$; диапазон значений 4–17 кбар; N1 — 60; R — 0.76; $\sigma = 1.44$ кбар; $\chi^2 = 3.33$.

Расчет содержания алюминия в расплаве

$$Al_m = -0.28Z1 + 29.86; \quad (16),$$

где $Z1 = Mg_m - Al_{sp}/4 + T/30 - 3Ti_{sp}$;
диапазон значений 11–23.5 атом.%; $R = (-0.97)$;
 $N1 = 61$; $\sigma = 0.79$; $\chi^2 = 0.75$.

$$Al_m = -0.24Z1 + 24.71; \quad (17),$$

где $Z1 = Mg_m - Al_{sp}/4 - (Na + K)_m/3 - H_2O_m + T/30 - Si_m/5$;

диапазон значений 11–23.5 атом.%; $N1 = 61$;
 $R = (-0.96)$; $\sigma = 0.74$; $\chi^2 = 1.63$.

Расчет содержания магния в расплаве

$$Mg_m = -16.03Z1 + 62.92; \quad (18),$$

где $Z1 = Ln(Si_m - Cr_{sp}/4 + 2Ti_{sp} - T/50 + (Na + K)_m/2)$;
диапазон значений 2–29.5 атом.%; $N1 = 61$;
 $R = (-0.96)$; $\sigma = 1.6$; $\chi^2 = 0.41$.

$$Mg_m = -15.48Z1 + 65.45 \quad (19);$$

где $Z1 = Ln(3(Na + 0.5K)_m + Al_{sp}/3 + 5Ti_{sp} + Fe_{sp} + 0.4Fe_m - P)$;

диапазон значений 2–29.5 атом.%; $N1 = 61$;
 $R = (-0.95)$; $\sigma = 1.94$; $\chi^2 = 1.08$.

Расчет содержания воды в расплаве

$$H_2O_m = -0.33Z1 + 23.98; \quad (20),$$

где $Z1 = T/24 - 0.8Fe_{sp} + 3Ti_m + 0.7Al_m + (Na + 2K)_m/2 + 2Ti_{sp} + 0.6Fe_m - 0.4P - Al_m/(Na + K)_m + Mg_m/5 + 11(Ca/Si)_m - 0.1(Fe^{3+})_{sp}$;

диапазон значений 0.4–10 вес.%; $N1 = 61$;
 $R = (-0.82)$; $\sigma = 1.12$; $\chi^2 = 1.74$.

Расчет равновесия в расплаве

$$Mg_m = -1.5Z1 + 41.41; \quad (21),$$

где $Z1 = Al_m - H_2O_m/4 + (Na + K)_m/3$;
диапазон значений 2–29.5 атом.%; $N1 = 63$;
 $R = (-0.96)$; $\sigma = 1.57$; $\chi^2 = 0.15$.

Расчет температуры по составу расплава

$$T = -13.3Z1 + 1068.6; \quad (22),$$

где $Z1 = Al_m + 0.9H_2O_m - Mg_m + 0.6(Mg/(Na + K + Ti))_m - Si_m/3 + 0.3(Ca/(Na + K))_m - P/3$;

диапазон значений 1025–1400°C; $N1 = 60$;
 $R = (-0.92)$; $\sigma = 38.4^\circ C$; $\chi^2 = 1.22$.

Система расплав–оливин

Выбранные экспериментальные результаты для этой системы представлены 3 группами данных.

I. Уравнения, полученные по экспериментальным данным с «недосыщенными» флюидами расплавами. Было использовано 310 точек (N). Отобранные эксперименты проводились при следующих условиях: давление 0.1–35 кбар; температура 693–1600°C.

Расчет температуры

$$T = 10.63Z1 + 791.2; \quad (23),$$

где $Z1 = (90Mg_m)/Mg_{ol} + Mg_{ol}/3 - Al_m/3 + 8Ca_{ol} + 3Ti_m$;
диапазон значений 693–1600°C; $N1 = 301$;
 $R = 0.95$; $\sigma = 40^\circ C$; $\chi^2 = 4.51$.

$$T = -0.79Z1 + 1822; \quad (24),$$

где $Z1 = 8Fe_{ol} + 8Si_m + 19Al_m + 7(Na + K)_m - (110Fe_m)/Fe_{ol} - 9Ti_m + 7Ca_m$;

диапазон значений 693–1600°C; $N1 = 305$;
 $R = 0.92$; $\sigma = 53^\circ C$; $\chi^2 = 4.17$.

Расчет содержания алюминия в расплаве

$$Al_m = -0.56Z1 + 12.82; \quad (25),$$

где $Z1 = Mg_m + Fe_m/2 - Mg_{ol}/2 + 6Ca_{ol} + 3Ti_m$;
диапазон значений 5.24–25.1; $N1 = 309$;
 $R = (-0.87)$; $\sigma = 1.79$; $\chi^2 = 3.05$.

$$Al_m = -0.48Z1 + 28.61; \quad (26),$$

где $Z1 = Mg_m + Fe_m/2 - Mg_{ol}/2 + 6Ca_{ol} + 3Ti_m + Si_m/4 + T/60$;

диапазон значений 5.24–25.1; $N1 = 306$;
 $R = (-0.91)$; $\sigma = 1.42$; $\chi^2 = 1.75$.

Расчет содержания Fe в расплаве

$$Fe_m = -0.18Z1 + 19.25; \quad (27),$$

где $Z1 = 1.1Si_m - Fe_{ol} - 3.1Ti_m + Al_m - 17(Fe/Mg)_{ol} + P/3 + 2.1Na_m + 1.1K_m + T/300 + f_{O_2}/5 + 0.5(Mg/Ca)_m$;

диапазон значений 1.91–9.76 атом.%; $N1 = 301$;
 $R = (-0.83)$; $\sigma = 0.79$ атом.%; $\chi^2 = 2.08$.

Расчет содержания магния в расплаве

$$Mg_m = 0.44Z1 - 18.41; \quad (28),$$

где $Z1 = T/15 - 1.1Al_m - (1.2Na + K)_m + Mg_{ol}/3 - 3Ti_m$;
диапазон значений 0.35–37.5 атом.%; $N1 = 303$;
 $R = 0.96$; $\sigma = 1.84$ атом.%; $\chi^2 = 3$.

$$Mg_m = 0.44Z1 + 17.4; \quad (29),$$

где $Z1 = Mg_{ol} - 6Ca_{ol} - Si_m/4 - 2Ti_m - 2.8Al_m - 0.6(Na + K)_m$;

диапазон значений 0.35–37.5 атом.%; $N1 = 305$;
 $R = 0.95$; $\sigma = 2.25$ атом.%; $\chi^2 = 2.28$.

Расчет величины Kd для Fe/Mg отношения оливин/расплав

$$K_d = -0.73Z1 + 0.72 \quad (30),$$

где $Z1 = (Si_m/2.1 + 0.8Mg_{ol} + 2Fe_m - Mg_m - Al_m/2 + Ca_m/4.5 - Na_m/3)/100$

диапазон значений 0.12–0.5; $N1 = 304$; $R = (-0.74)$;
 $\sigma = 0.034$; $\chi^2 = 2.24$.

Расчет температуры по составу расплава

$$T = 15.16Z1 + 1120.5; \quad (31),$$

где $Z1 = Mg_m - Si_m/12 - Al_m/3 + (Na + K)_m/4$;

диапазон значений 940–1600°C; $N1 = 299$;
 $R = 0.95$; $\sigma = 39.8^\circ C$; $\chi^2 = 3.64$.

Расчет давления по составу расплава

$$P = -0.68Z1 + 42.16; \quad (32),$$

где $Z1 = Si_m + Al_m/3 - Mg_m + 4Ca_{ol} - 6Ti_m + Fe_m/2 + Ca_m$;

диапазон значений 0.1–35 кбар; $N1 = 300$;
 $R = (-0.91)$; $\sigma = 3.3$ кбар; $\chi^2 = 2.67$.

Расчет содержания магния в расплаве

$$Mg_m = -1.25Z1 + 62.57; \quad (33),$$

где $Z1 = Si_m/3 + Al_m + Fe_m/2.5 + (Na + K)_m/2 + 2Ti_m$;

диапазон значений 0.35–37.5 атом.%; $N1 = 306$;
 $R = (-0.95)$; $\sigma = 2.16$ атом.%; $\chi^2 = 3.41$.

$$Mg_m = -1.79Z1 + 52.95; \quad (34),$$

где $Z1 = Si_m/3 + Ti_m + Fe_m/3 + (Na + K)_m/2 + Ca_m/3 - P/4$;

диапазон значений 0.41–37.5 атом.%; $N1 = 303$;
 $R = (-0.94)$; $\sigma = 2.37$ атом.%; $\chi^2 = 3.14$.

II. Уравнения, полученные по экспериментальным данным с «насыщенными» флюидами расплавами. Было использовано 333 точки (N). Отобранные эксперименты проводились при следующих условиях: давление 0.2–125 кбар; температура 825–1320°C.

Расчет температуры

$$T = 2.75Z1 + 754.4; \quad (35),$$

где $Z1 = (100Mg_m)/Mg_{ol} + 1.9Mg_{ol} + 14Ca_{ol} - 1.7Al_m + 2.5Ca_m - 0.2(Si_m - 4(Na + K)_m) + 7Ti_m$;
диапазон значений 825–1320°C; N1 — 329; R — 0.89; $\sigma = 35^\circ\text{C}$; $\chi^2 = 2.21$.

$$T = -0.64Z1 + 1392.7; \quad (36),$$

где $Z1 = 4Fe_{ol} + 6Si_m + 5Al_m + 7(Na + K)_m - (60Fe_m)/Fe_{ol} - 1.4Mg_m - 11Ti_m - 9f_{o_2}$;
диапазон значений 825–1320°C; N1 — 330; R — (-0.88); $\sigma = 35.9^\circ\text{C}$; $\chi^2 = 0.52$.

$$T = -0.59Z1 + 1447.7; \quad (37),$$

где $Z1 = 8Fe_{ol} + 7Si_m + 11Al_m + 4(Na + K)_m - (50Fe_m)/Fe_{ol} - 3Ti_m$;
диапазон значений 825–1320°C; N1 — 330; R — (-0.87); $\sigma = 36.9^\circ\text{C}$; $\chi^2 = 1.68$.

$$T = 28.18Z1 + 849.1; \quad (38),$$

где $Z1 = \text{Ln}(9700Mg_m) - Si_m/9 - Ti_m/3 - Al_m/4 + Fe_m/6 + Mg_{ol}/8 + Ca_{ol} + f_{o_2}/8$;
диапазон значений 875–1320°C; N1 — 317; R — 0.89; $\sigma = 33.2^\circ\text{C}$; $\chi^2 = 1.92$.

Расчет значения фугитивности кислорода

$$\lg f_{o_2} = 0.45Z1 - 12.24; \quad (39),$$

где $Z1 = \text{Exp}((Si_m/4.5 - Ti_m/2 - Al_m/4 + Fe_m/2 - Mg_m/4 + (Na + K)_m/5 - Fe_{ol} + 7Ca_{ol} + T/50)/10)$;
диапазон значений (-13.85)–(-3.73) логарифмические ед.; N1 — 305; R — 0.88; $\sigma = 0.95$ логарифмические ед. $\chi^2 = 3.87$.

Расчет содержания алюминия в расплаве

$$Al_m = -0.51Z1 + 36.07; \quad (40),$$

где $Z1 = Mg_m - Mg_{ol}/6 + Fe_m + P/25 + Si_m/2 + (Na + K)_m/2 - 3Ca_{ol} + Ti_m$;
диапазон значений 4.37–26.3; N1 — 327; R — (-0.91); $\sigma = 1.21$; $\chi^2 = 1.37$.

$$Al_m = -0.54Z1 + 40.84; \quad (41),$$

где $Z1 = Si_m/2 + Mg_m + Fe_m/2 + (Na + K)_m/3 - Mg_{ol}/5 + T/80$;
диапазон значений 4.37–26.3; N1 — 328; R — (-0.89); $\sigma = 1.3$; $\chi^2 = 1.39$.

Расчет содержания Fe в расплаве

$$Fe_m = -0.2Z1 + 15.61; \quad (42),$$

где $Z1 = Si_m - 0.7Fe_{ol} - 8Ti_m + Al_m/2 + 0.6(Na + K)_m$;
диапазон значений 0.36–13.3 атом.%; N1 — 325; R — (-0.95); $\sigma = 0.75$ атом.%; $\chi^2 = 3.92$.

Расчет содержания магния в расплаве

$$Mg_m = 0.14Z1 + 4.93; \quad (43),$$

где $Z1 = T/9 - 6Al_m - 2(3Na + K)_m + 7(Mn + Ca)_{ol} + Mg_{ol} - 4Ti_m$;
диапазон значений 0.32–39.9 атом.%; N1 — 327; R — 0.88; $\sigma = 2.49$ атом.%; $\chi^2 = 5.47$.

Расчет величины Kd для Fe/Mg отношения оливин/расплав

$$K_d = -0.87Z1 + 1.31; \quad (44),$$

где $Z1 = (Si_m/2 + Mg_{ol} - 7Ca_{ol} + Fe_m + 3Ti_m - Mg_m/4 + Al_m + (Na + K)_m/2 + T/70)/100$;
диапазон значений 0.1–0.54; N1 — 317; R — (-0.79); $\sigma = 0.044$; $\chi^2 = 2.49$.

Расчет температуры по составу расплава

$$T = 45.02Z1 + 944.4; \quad (45),$$

где $Z1 = \text{Ln}(9700Mg_m) - Si_m/15 - Ti_m/3 - Al_m/5 + \lg f_{o_2}/7$;
диапазон значений 875–1320°C; N1 — 319; R — 0.87; $\sigma = 35.8^\circ\text{C}$; $\chi^2 = 1.93$.

Расчет содержания магния в расплаве

$$Mg_m = -1.19Z1 + 57.19; \quad (46),$$

где $Z1 = Si_m/3 + Al_m + (Na + K)_m/2 + 3Ti_m$;
диапазон значений 0.32–39.9 атом.%; N1 — 324; R — (-0.96); $\sigma = 1.41$ атом.%; $\chi^2 = 6.83$.

III. *Уравнения, полученные по экспериментальным данным с известными содержаниями воды в расплаве.* Выборка содержит 115 точек. Отобранные эксперименты проводились при следующих условиях: давление 0.1–18 кбар; температура 890–1400°C; содержание воды в расплаве 0.4–12.8 вес.%.
Было использовано несколько вариантов этой выборки с ограничениями по давлению и содержанию воды.

Расчет температуры

$$T = 7.59Z1 + 960.3; \quad (47),$$

где $Z1 = ((90Mg_m)/Mg_{ol}) + Mg_{ol}/2 - H_2O_m + 7Ca_{ol} - 5Ti_m - Al_m + Ca_m/4$;
диапазон значений 890–1400°C; N — 115; N1 — 113; R — 0.91; $\sigma = 54.5^\circ\text{C}$; $\chi^2 = 0.89$.

$$T = -14.74Z1 + 2489.9; \quad (48),$$

где $Z1 = Si_m + Si_{ol} + Fe_{ol}/7 + 7Ca_{ol} - 4Ti_m + Al_m/2$;
диапазон значений 890–1400°C; N — 115; N1 — 114; R — (-0.91); $\sigma = 56.5^\circ\text{C}$; $\chi^2 = 0.98$.

$$T = 6.42Z1 + 805.7; \quad (49),$$

где $Z1 = ((90Mg_m)/Mg_{ol}) + Mg_{ol}/2 - H_2O_m + P + 6Ti_m - Al_m/2 + Ca_m$;
диапазон значений 890–1400°C; N — 109; N1 — 106; R — 0.93; $\sigma = 43.36^\circ\text{C}$; $\chi^2 = 1.82$.

$$T = -7.85Z1 + 1712.5 \quad (50),$$

где $Z1 = Si_m + Si_{ol} + 7Ca_{ol} + Al_m/3 - 4Ti - P/2 - Mg_m + Ca_m/4 - Fe_m/2$;
диапазон значений 890–1400°C; N — 109; N1 — 106; R — (-0.92); $\sigma = 48.28^\circ\text{C}$; $\chi^2 = 0.64$.

Для всех уравнений расчета температуры (47–50) диапазоны величин: давления — 0.1–18 кбар; содержания воды в расплаве 0.4–12.8 вес.%

Расчет давления

$$P = -0.67Z1 + 37.2; \quad (51),$$

где $Z1 = Si_m - Mg_{ol}/5 + 9Ca_{ol} - 0.9(Na + 0.9K)_m - T/40 - H_2O_m/3 + Ca_m/3 + Mg_m/5 + Si_{ol} + 4Ti_m$;
диапазон значений 1–18 кбар; N — 104; N1 — 103; R — (-0.87); $\sigma = 2.1$; $\chi^2 = 1.64$; диапазоны величин: температура — 890–1400°C; содержание воды в расплаве 0.4–10.8 вес.%.
Расчет содержания алюминия в расплаве

$$Al_m = -0.38Z1 + 15.37; \quad (52),$$

где $Z1 = Fe_m + Mg_m - Mg_{ol}/4 - Si_{ol}/4 + (Na + K)_m/3 - H_2O/4 - 5Ca_{ol}$;
диапазон значений 10.5–23.5; N — 109; N1 — 107; R — (-0.93); $\sigma = 1.1$; $\chi^2 = 0.55$; диапазоны величин: давление — 0.4–18 кбар; содержание воды в расплаве 0.4–11 вес.%; температура — 890–1400°C.

Расчет содержания магния в расплаве

$$Mg_m = -26.8Z1 + 110.23; \quad (53)$$

где $Z1 = \ln(Si_m + 0.8Al_m - Mg_{ol}/2 + (Na + K)_m/2 + Ca_m/2)$; диапазон значений 1.3–29.5; $N = 109$; $N1 = 105$; $R = (-0.98)$; $\sigma = 1.1$; $\chi^2 = 2.87$;

диапазоны величин: давление — 0.1–18 кбар; содержание воды в расплаве 0.4–11 вес.%; температура — 890–1400°C.

Расчет содержания воды в расплаве

$$H_2O_m = -0.14Z1 + 6.81; \quad (54)$$

где $Z1 = 11Ti_m + Fe_m - 5((Al + 2Ti)_m / (Na + K)_m) + 12(Mg_m / Mg_{ol}) + T/50 - 0.9((Na + K)_m / Mg_m)$; диапазон значений 0.4–11 вес.%; $N = 109$; $N1 = 101$; $R = (-0.78)$; $\sigma = 1.19$; $\chi^2 = 0.96$;

диапазоны величин: давление 0.1–18 кбар; температура 890–1400°C.

$$H_2O_m = -0.17Z1 + 7.68; \quad (55)$$

где $Z1 = 11Ti_m + Fe_m - 4((Al - 2Ti)_m / (Na + K)_m) + 12(Mg_m / Mg_{ol}) + T/50 - 0.8((Na + K)_m / Mg_m) - 0.02((Na_m + K_m + 20Ca_{ol})P)$;

диапазон значений 0.4–11 вес. %; $N = 109$; $N1 = 101$; $R = (-0.78)$; $\sigma = 1.2$; $\chi^2 = 1.33$;

диапазоны величин: давление 0.1–18 кбар; температура 890–1400°C.

Расчет содержания магния в расплаве по его составу

$$Mg_m = -1.3Z1 + 61.88; \quad (56)$$

где $Z1 = Al_m - H_2O_m/4 + (Na + K)_m/2 + Si_m/3 + Fe_m/2$; диапазон значений 1.3–29.5; $N = 114$; $N1 = 111$; $R = (-0.97)$; $\sigma = 1.45$; $\chi^2 = 2.86$; диапазоны величин: давление — 0.1–18 кбар; содержание воды в расплаве 0.1–11 вес.%; температуры — 890–1400°C.

Расчет температуры по составу расплава с учетом давления

$$T = -5.26Z1 + 1376.3; \quad (57)$$

где $Z1 = Si_m - Mg_m + Al_m + H_2O_m + 0.1((Si + Al)_m / (Na + K + 2Ti)_m) - 5(Fe_m / (Ca + Na + K)_m) - P/2$;

диапазон значений 890–1400°C; $N = 114$; $N1 = 108$; $R = (-0.93)$; $\sigma = 43.9^\circ C$; $\chi^2 = 1.2$; диапазоны величин: давление 0.1–18 кбар; содержание воды в расплаве 0.1–10.8 вес.%.

Расчет температуры по составу расплава без учета давления

$$T = -7.76Z1 + 1618.2; \quad (58)$$

где $Z1 = Si_m - 0.8Mg_m + Al_m + 1.3H_2O_m + 0.1((Si + Al)_m / (Na + K + 3Ti)_m) - 6(Fe_m / (Ca + Na + K)_m)$;

диапазон значений 890–1400°C; $N = 114$; $N1 = 110$; $R = (-0.91)$; $\sigma = 51.2^\circ C$; $\chi^2 = 1.52$;

диапазоны величин: давление 0.1–18 кбар; содержание воды в расплаве 0.1–10.8 вес.%.

Расчет давления по составу расплава

$$P = 0.29Z1 - 19.58; \quad (59)$$

где $Z1 = T/10 + 1.5(Na + K)_m + 0.7Al_m - 5(Si/Al)_m + H_2O_m/2 - Si_m/2 - Ca_m/2$;

диапазон значений 2–18 кбар; $N = 83$; $N1 = 80$; $R = (-0.79)$; $\sigma = 1.7$; $\chi^2 = 0.53$;

диапазоны величин: температура – 1000–1400°C; содержания воды в расплаве 0.4–11 вес.%.

Система расплав–шпинель–оливин

В отличие от предыдущих парагенезисов (расплав–шпинель и расплав–оливин) для этого парагенезиса созданы только две группы уравнений. Это связано с тем, что выборки экспериментов с участием флюидной фазы из базы данных «ИНФОРЭКС» представлены небольшим числом данных. В итоге был сформирован объединенный массив данных, состоящий из 77 точек, включающий в себя эксперименты с недосыщенными и насыщенными флюидом расплавами. Р–Т условия проведения экспериментов — давление 0.5–20 кбар, температура — 970–1460°C.

Массив экспериментальных данных с известными содержаниями флюида в расплаве содержит 59 точек. В связи с небольшим числом точек в массиве были созданы только уравнения для определения равновесности шпинель–оливинового парагенезиса. Условия проведения этих экспериментов: температура — 1025–1400°C; давление — 0.1–17 кбар; содержание воды в расплаве — 0.1–11 вес.%.

I. Уравнения, полученные по объединенному массиву данных, включающего эксперименты с недосыщенными и насыщенными флюидом расплавами.

Расчет температуры

$$T = -10.51Z1 + 1191.1; \quad (60)$$

где $Z1 = Fe_{sp} + Fe_{ol}/6 + Al_{sp}/9 - 2Ti_{sp} - Mg_m$; диапазон значений 970–1350°C; $N1 = 75$; $R = (-0.91)$; $\sigma = 37.3^\circ C$; $\chi^2 = 0.24$.

$$T = 6.85Z1 + 830.7; \quad (61)$$

где $Z1 = Mg_{sp} + Mg_{ol}/6 - Al_{sp}/10 + 1.8Mg_m - Fe_m/2$; диапазон значений 970–1350°C; $N1 = 75$; $R = 0.91$; $\sigma = 39^\circ C$; $\chi^2 = 0.48$.

Расчет давления

$$P = 0.28Z1 - 19.19; \quad (62)$$

где $Z1 = 4Ti_{sp} + Al_{sp}/2 - Fe_{sp}/3 - Fe_{ol}/2 - 6Ca_{ol} + 4Ti_m + Mg_m + T/17$;

диапазон значений 0.5–20 кбар; $N1 = 76$; $R = 0.88$; $\sigma = 2.3$ кбар; $\chi^2 = 1.33$.

Расчет значения фугитивности кислорода

$$\lg f_{O_2} = -0.5Z1 + 6.68; \quad (63)$$

где $Z1 = Al_m + Fe_{ol} + Mg_m/3 + 9Ca_{ol} - Ti_m - Fe_m/2 - (Fe^{3+})_{sp}/8$;

диапазон значений (–10.14)–(–2.53) логарифмических ед.; $N1 = 67$; $R = (-0.85)$; $\sigma = 0.91$ логарифмических ед.; $\chi^2 = 0.6$.

Расчет содержания алюминия в расплаве

$$Al_m = -0.34Z1 + 25.94; \quad (64)$$

где $Z1 = Mg_m + Cr_{sp}/3 - Fe_{ol}/2 + (Na + K)_m/2 + 2Ti_{sp} + P/4$; диапазон значений 11.5–23.3; $N1 = 77$; $R = (-0.9)$;

$\sigma = 0.89$; $\chi^2 = 0.77$.

$$Al_m = -0.34Z1 + 35.35; \quad (65)$$

где $Z1 = Mg_m + Cr_{sp}/4 - Fe_{ol}/4 + (Na + K)_m/3 + 4Ti_{sp} + T/40$;

диапазон значений 11.5–23.3; $N1 = 77$; $R = (-0.91)$; $\sigma = 0.85$; $\chi^2 = 0.59$.

Расчет содержания магния в расплаве

$$Mg_m = 0.61Z1 + 5.83; \quad (66),$$

где $Z1 = Mg_{sp} + 0.4Mg_{ol} - 1.5Al_m - Al_{sp}/7 - Ti_{sp} - 5Ca_{ol}$;
диапазон значений 2.9–23 атом.%; $N1 = 74$;
 $R = 0.93$; $\sigma = 1.68$ атом.%; $\chi^2 = 0.98$.

$$Mg_m = -25.94Z1 + 92.21; \quad (67),$$

где $Z1 = Ln(0.7Si_m + 0.2Al_{sp} - 0.6Mg_{sp} - 0.1Mg_{ol} + Ti_{sp} + 5Ca_{ol})$;
диапазон значений 2.9–23 атом.%; $N1 = 76$;
 $R = (-0.93)$; $\sigma = 1.76$ атом.%; $\chi^2 = 0.22$.

$$Ln(Mg_m) = 4.36Z1 - 1.85; \quad (68),$$

где $Z1 = (0.7Mg_{sp} + 1.6Mg_{ol} - 2.1(Na + K)_m - 7Ca_{ol} + 4Ti_{sp})/100$;
диапазон значений 2.9–23 атом.%; $N1 = 75$;
 $R = 0.96$; $\sigma = 1.13$ атом.%; $\chi^2 = 2.26$.

Равновесное распределение элементов между шпинелью и оливином

$$Fe_{ol} = 0.67Z1 - 3.7; \quad (69),$$

где $Z1 = Fe_{sp} + Al_{sp}/6 - Ti_{sp} + 3Ca_{ol}$;
диапазон значений 4.7–14.8 атом.%; $N1 = 76$;
 $R = 0.89$; $\sigma = 1.12$ атом.%; $\chi^2 = 1.68$.

$$Fe_{ol} = 0.57Z1 - 0.98; \quad (70),$$

где $Z1 = Fe_{sp} + Al_{sp}/6 - Ti_{sp} + 3Ca_{ol} - Mg_m/7$;
диапазон значений 4.6–14.8 атом.%; $N1 = 76$;
 $R = 0.89$; $\sigma = 1.12$ атом.%; $\chi^2 = 0.73$.

$$Mg_{ol} = 0.78Z1 + 44.66; \quad (71),$$

где $Z1 = Mg_{sp} - Al_{sp}/6 + Ti_{sp}$;
диапазон значений 51.8–61.2 атом.%; $N1 = 75$;
 $R = 0.92$; $\sigma = 0.93$ атом.%; $\chi^2 = 0.6$.

$$Mg_{ol} = 0.74Z1 + 46.05; \quad (72),$$

где $Z1 = Mg_{sp} - Al_{sp}/7 + Ti_{sp} - Fe_m/3$;
диапазон значений 51.8–61.2 атом.%; $N1 = 75$;
 $R = 0.92$; $\sigma = 0.91$ атом.%; $\chi^2 = 2.03$.

$$Mg_{ol} = 0.58Z1 + 49.08 \quad (73),$$

где $Z1 = Mg_{sp} - Al_{sp}/7 + Ti_{sp} - (Na + K)_m/3 - 3Ca_{ol}$;
диапазон значений 51.8–61.2 атом.%; $N1 = 75$;
 $R = 0.9$; $\sigma = 1.01$ атом.%; $\chi^2 = 0.33$.

Расчет равновесного содержания элементов в расплаве

$$Mg_m = -0.84Z1 + 70.36; \quad (74),$$

где $Z1 = Si_m + Al_m + 0.6(Na + K)_m$;
диапазон значений 3–23 атом.%; $N1 = 77$;
 $R = (-0.95)$; $\sigma = 1.5$ атом.%; $\chi^2 = 1.62$.

II. Уравнения, полученные по экспериментальным данным с известными содержаниями воды в расплаве. Выборка содержит 59 точек. Были созданы только уравнения для расчетов равновесия шпинель–оливинового парагенезиса, так как остальные параметры можно рассчитывать по уже имеющимся формулам.

Равновесное распределение элементов между шпинелью, оливином и расплавом

$$Fe_{ol} = 0.4Z1 - 1.63; \quad (75),$$

где $Z1 = Fe_{sp} + Al_{sp}/4$;
диапазон значений 1.2–8.64 атом.%; $N1 = 57$;
 $R = 0.91$; $\sigma = 0.73$ атом.%; $\chi^2 = 1.01$.

$$Mg_{ol} = 0.55Z1 + 42.6; \quad (76),$$

где $Z1 = Mg_{sp} + (Fe^{3+})_{sp}/5 + 3Ti_{sp} + Cr_{sp}/6 - 3Ca_{ol} + P/5$;

диапазон значений 56–66 атом.%; $N1 = 57$;
 $R = 0.9$; $\sigma = 0.84$ атом.%; $\chi^2 = 0.26$.

$$Z1 = 1.21Z2 + 11.1; \quad (77),$$

где $Z1 = (1000Fe_{sp})/(Mg_{sp} + 3Ti_{sp} - Cr_{sp}/4 + Na_m - K_m/4)$;

$$Z2 = ((1000Fe_{ol})/(Mg_{ol} + 4Al_{sp} - (Fe^{3+})/3)) - Mg_m/6 - Si_m/6$$

диапазон значений $Z1 = 5-59$, $Z2 = (-2)-41.2$;
 $N1 = 57$; $R = 0.91$; $\sigma = 4.72$; $\chi^2 = 0.24$.

$$Z2 = 0.13Z1 + 1.44; \quad (78),$$

где $Z1 = 100(Fe/Mg)_{sp}(Al_{sp}/Al_m)$;
 $Z2 = 100((Fe_{ol} + 3Ca_{ol} - Cr_{sp}/14 + 3Ti_{sp})/Mg_{ol})$;
диапазон значений $Z1 = 4-123.7$, $Z2 = (-1.4)-17.7$;
 $N1 = 57$; $R = 0.9$; $\sigma = 1.52$; $\chi^2 = 1.04$.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ УРАВНЕНИЙ И ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ЗНАЧИМОСТИ МЕЖФАЗОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

Для большинства из рассчитываемых величин (температура, давление, содержание элемента в расплаве) выведено, как правило, несколько уравнений, а с учетом трех типов использованных для получения уравнений массивов, может быть получено до 6 вариантов численных значений исследуемого параметра магматической системы. Кроме того, в уравнениях для расчета одной и той же величины используются разные наборы элементов, что позволяет количественно оценивать равновесность, как состава самого расплава, так и составов кристаллов шпинели, и оливина с ним и между собой. Некоторые из полученных уравнений имеют невысокие численные значения своих статистических характеристик — расчет содержания воды в расплаве, величин K_d , lgf_{O_2} и ряд других рассчитываемых величин. Эти уравнения могут быть использованы для получения нестрогих оценочных результатов.

Для оценки достоверности, численных значений искомым величин, получаемых по приведенным уравнениям, было проведено сравнение статистических характеристик опубликованных геотермометров и геобарометров (Максимов, 2003; Putirka, 2008). Выбор геотермометра из работы (Максимов, 2003) связан с тем, что в созданном им достаточно простом уравнении, основанном на ряде допущений, учитываются влияние присутствующих в расплаве молекулярной и гидроксильной форм воды, что, как правило, при расчетах температуры в системе расплав–оливин во внимание не принимается. Выбор уравнений из работы (Putirka, 2008) продиктован тем, что многие из опубликованных в этой работе уравнений, в частности расплав–оливиновые геотермометры и барометры, являются самыми востребованными в петрологической

практике, несмотря на критику, приведенную в работе (Fallon et al., 2007).

Тестирование уравнений из работы (Максимов, 2003) показало хорошее соответствие распределения значений среднеквадратичной ошибки закону нормального распределения (χ^2 на уровне значения вероятности 0.99), и достаточно высокое значение коэффициента корреляции (0.9–0.93). Однако величина полученной среднеквадратичной ошибки (70–87°C) существенно превышает ошибку, указанную автором (15–43°C). Представленные уравнения по трем выборкам характеризуются меньшей среднеквадратичной ошибкой (35–56°C). Это, вероятно, связано с использованием в нашем случае для калибровки уравнений достаточно обширного набора составов экспериментальных данных. Что, вероятно, позволяет в таких эмпирических полиномиальных уравнениях косвенно учитывать влияние состава расплава на активности компонентов, на что в итоге указывают численные значения среднеквадратичной ошибки. Сравнение распределения ошибок при расчете температуры по формуле (50) и из работ (Максимов, 2003) и (Putirka, 2008) показано на рисунке. Кривая описывающая распределение ошибок для формулы (50) характеризуется меньшими размахом и асимметрией, что делает эту формулу более предпочтительной для расчетов.

Результаты тестирования геотермометра ($T(^{\circ}\text{C}) = \{15294.6 + 1318.8 P(\text{GPa}) + 2.4834 [P(\text{GPa})]^2\} / \{8.048 + 2.8352 \text{Ln } D_{\text{Mg}}^{\text{ol/liq}} + 2.097 \text{Ln } [1.5(C_{\text{NM}}^{\text{L}})] + 2.575 \text{Ln } [3(C_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})] - 1.4NF + 0.22\text{H}_2\text{O}^{\text{liq}} + 0.5P(\text{GPa})\}$) из работы (Putirka, 2008) показало его хорошую универсальность в широком диапазоне условий и близость статистических характеристик этого уравнения статистическим характеристикам наших уравнений, полученных по массиву данных с известными содержаниями воды в расплаве. Но среднеквадратичная ошибка (σ) (~43°C), полученная для этого уравнения, примерно на 10°C больше этого значения для уравнений, полученных нами по использованным массивам с недосыщенным и насыщенным расплавами. Величина среднеквадратичной ошибки (43°C), полученная по выборке с известными содержаниями воды в расплаве ~ в 1.5 раза превышает указанную (29°C) в работе (Putirka, 2008).

Геобарометр ($P(\text{kbar}) = 231.5 + 0.186 T(^{\circ}\text{C}) + 0.1244 T(^{\circ}\text{C}) \text{Ln } (\alpha_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}) - 528.5 (\alpha_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^{1/2} + 103.3 (X_{\text{TiO}_2}^{\text{liq}}) + 69.9 (X_{\text{NaO } 0.5}^{\text{liq}} + X_{\text{KO } 0.5}^{\text{liq}}) + 77.3 ((X_{\text{AlO } 1.5}^{\text{liq}}) / (X_{\text{AlO } 1.5}^{\text{liq}} + X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}))$) из работы (Putirka, 2008), построенный на основе состава расплава (стекла) с учетом влияний воды и температуры имеет среднестатистическую ошибку 2.9 кбар и коэффициент корреляции 0.95. Тестирование его в двух диапазонах давлений

(2–18 кбар и 2–60 кбар) показало невысокие значения коэффициента корреляции (~0.6) и численные значения среднеквадратичной ошибки лежат в диапазоне 3.3–3.7 кбар, что делает его результаты мало информативными.

Вероятно, эти расхождения в численных значениях среднеквадратичной ошибки для уравнений из работы (Putirka, 2008) также можно объяснить проблемами связанными с учетом влиянием строения и состава расплава.

Для природных систем, в частности базитовых островодужных флюидосодержащих (~1.8 вес.% H_2O , по (Коваленко и др., 2010)); ~4 вес.% H_2O по (Plank et al., 2013) магм, с шпинель–оливиновым парагенезисом в качестве прообраза расплава, рассматриваются составы расплавных включений в этих минералах. Составы этих расплавных включений, в частности в оливине, как правило, изменены из-за диффузионных процессов. Экспериментальные (Danyushevsky et al., 2002; O'Neill, 2010; Portnyagin et al., 2008; Schiavi et al., 2016; Spandler, O'Neill, 2010) и модельные (Chen et al., 2013; Danyushevsky et al., 2000; Gaetani, Watson, 2002) исследования позволили указать роль особенностей диффузионных процессов в первую очередь для таких компонентов, как вода, железо, магний. Достаточно востребованным подходом на определенном этапе для реконструкции первичного состава расплавных включений в оливине был пересчет состава включения с использованием K_d для железа и магния, предложенный в работе

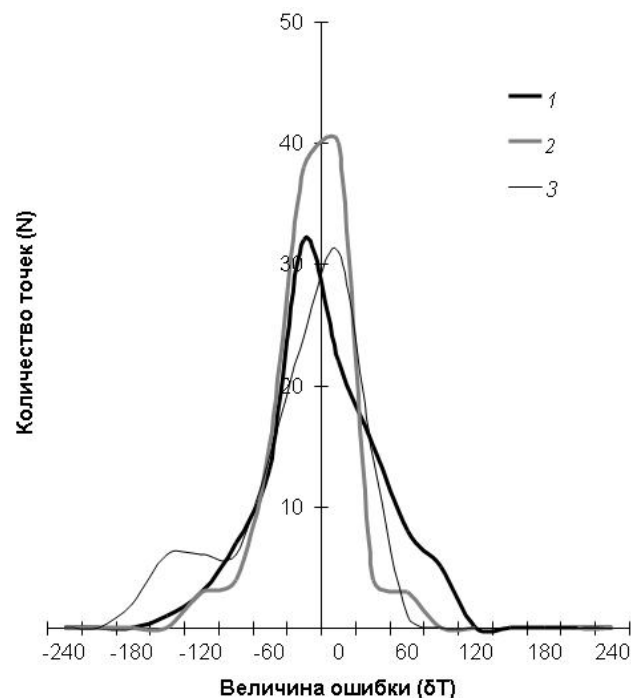


Рис. 1. Кривые распределения ошибки при расчете температуры: 1 — по формуле (50); 2 — по формуле из работы (Putirka, 2008); 3 — по формуле из работы (Максимов, 2003).

(Соболев, Никогосян, 1994). Но в этом подходе основной проблемой является непостоянство численного значения величины K_d , что делает спорным использование среднего значения этой величины равной 0.3, или 0.33 (Пономарев, Пузанков, 2012). Истинное значение K_d можно определить только при знании содержания Fe^{2+} в расплаве, что возможно только для случая атмосферного давления и без участия флюида в расплаве. Во всех остальных случаях это ΣFe в расплаве, представленная в виде Fe^{2+} . Кроме того, диапазон значений K_d для расчета по уравнению из работы (Ford et al., 1983) использованный в работе (Соболев, Никогосян, 1994) лежит в интервале 0.25–0.38, что явно уже, например, диапазона значений этой величины (0.05–0.55) в использованных нами выборках для системы расплав–оливин. Поэтому подобные расчеты могут быть со значительными ошибками, возникающими при использовании более широкого диапазона значений, что отчетливо видно на примере тестирования геотермометра из работы (Максимов, 2003). Поэтому более приемлемым для оценки равновесия расплав–оливин может быть использование двух формул (30, 44) для расчета величины K_d .

В работе (Пономарев, Пузанков, 2012) были исследованы зависимости величины K_d (минерал/расплав) для всех породообразующих элементов в системах «сухой» расплав–шпинель, оливин, ортопироксен, клинопироксен, плагиоклаз от температуры, давления и концентраций элементов в расплаве. Наиболее высокие значения корреляционных связей элемент – K_d выявились для кремния – (–0.9) и выше. Для магния, алюминия и кальция эта связь слабее и R лежит в интервале значений \sim (–0.6 ÷ –0.9). Отрицательные значения R этих связей показывает, что с уменьшением концентрации указанных элементов в расплаве увеличивается доля этого элемента, перешедшая в кристалл, хотя не ясно, как это соотносится с общим количеством элемента, перешедшего в кристаллическую фазу. И наоборот величины K_d (минерал/расплав) для Mg, Al и Ca прямо пропорциональны величине содержания кремния в расплаве. В ряде случаев эти зависимости лучше описываются представлением K_d в логарифмическом виде, что указывает на нелинейность этих зависимостей. Если приписать кремнию роль растворителя, то, в общем, эти зависимости можно интерпретировать, как нелинейный процесс очистки расплава, образуемого элементами сеткообразователями кремнием и алюминием от некоторых модификаторов и отчасти сеткообразователей в условиях равновесия расплава с кристаллической фазой. Эти же зависимости были исследованы и в массивах данных для системы расплав с флюидом–оливин (три массива).

K_d магния имеет следующие корреляционные связи: K_d (диапазон значений 1–170) – Si_m (R 0.6–0.9); K_d – Mg_m (R (–0.4)–(–0.8)); K_d – T (R (–0.5)–(–0.8)). Можно предположить, что наличие указанных зависимостей, выявленных отнюдь не для всех элементов, указывают на существование ряда устойчивых зависимостей и связей в структуре расплава. Эти связи и зависимости в общем виде можно трактовать, как эволюцию составов магматических расплавов основного состава, квазиравновесных с кристаллической фазой, ведущую к установлению численно устойчивых соотношений в расплаве для ряда элементов. Уравнения, связывающие содержания элементов в расплавах, равновесных с кристаллической фазой, в свою очередь, тоже указывают на существование устойчивых связей между элементами в расплавах. Как правило, в этих уравнениях участвуют следующие величины – концентрации Si, Ti, Al, Mg, Na, K в расплаве и величина равновесной температуры. Среди указанных элементов наиболее высокие отрицательные корреляционные связи (≥ 0.4) объединяют магний с кремнием и алюминием. Иногда более сильной (до ~ 0.9) становится отрицательная связь магния с алюминием. В пользу антагонизма в поведении магния и кремния в расплавах указывают результаты термодинамического моделирования свойств расплавов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ (Гончаров и др., 2011). Эти результаты указывают на то, что для исследований внутреннего строения силикатных расплавов необходимо использовать модельные составы стекол (расплавов), равновесных с кристаллическими фазами, образующимися, как при плавлении, так и кристаллизации. Можно допустить, что подобные устойчивые соотношения для ряда элементов могут иметь и ликвационные стекла.

Наличие устойчивых количественных связей катионов в расплавах, вкуче с принципом полярности химической связи, вероятно, указывает на возможность существования стехиометрии в магматических расплавах, равновесных с кристаллическими фазами. Основной проблемой в настоящее время является сложность учета доли анионов в расплаве с учетом его строения.

Для системы водосодержащий расплав–шпинель–оливин нами было выявлено влияние воды на состав шпинели и равновесие шпинель–оливинового парагенезиса. Для состава шпинели были получены следующие корреляционные связи: R между $(Fe^{3+})_{sp} - H_2O_{расплав} \sim 0.3$; R между $Fe_{sp} - H_2O_{расплав} \sim 0.5$. Эти связи позволяют полагать, что в островодужных флюидизированных основных магмах при прочих равных условиях, образованные из них кристаллы шпинели будут более железистые относительно образовавшихся

в «сухих» океанических базальтах. Для кристаллов оливина связи их магнезиальности и содержания воды в расплаве в использованном массиве экспериментальных данных не выявилось. Для проверки влияния воды в расплаве на равновесность шпинель–оливинового парагенезиса были использованы 5 уравнений из работы (Пономарев, Пузанков, 2012), для расчетов равновесия составов этих минералов. Расчеты по этим уравнениям показали неравновесность этого шпинель–оливинового парагенезиса. Подобная неравновесность составов для большинства шпинель–оливиновых пар, при изучении плиоцен–четвертичных лавах Среднего хребта Камчатки заставляла их ранее отбрасывать. Хотя наиболее вероятной причиной была флюидизированность островодужных базальтов. На реальность влияния воды в расплаве в пользу смещения равновесия в область сосуществования более магнезиального оливина с более железистыми разностями шпинели, относительно этого парагенезиса в «сухих» расплавах, указывают и результаты экспериментальных исследований из работ (Botcharnikov et al., 2005; Humphreys et al., 2015). Хотя условия проведения экспериментов и условия образования шпинель–оливинового парагенезиса в магмах вероятно совпадают лишь отчасти. На примере риолитовых расплавов была выявлена хорошая корреляционная связь между величиной $(Fe^{3+})/\Sigma Fe$ и содержанием воды для гидратированного стекла (расплава) в диапазоне содержаний воды до ~7 вес.% H_2O и давлениях, не превышающих 2 кбар (Humphreys et al., 2015). Аналогичная зависимость между величиной $(Fe^{3+})/\Sigma Fe$ и содержанием воды в гидратированном железистом основном стекле (расплаве), правда, в диапазоне содержаний воды до ~1 вес.% и давлениях ограниченных величиной 2 кбар, была получена в работе (Botcharnikov et al., 2005).

Значимым генетическим критерием является особенность коэффициента распределения кальция в системе расплав–оливин в виде существования граничного содержания (0.1 вес.% CaO) в магматических оливинах. В работе (Simkin, Smith, 1970) на основе исследований природных разностей оливина было обосновано присутствие низкокальциевых (содержащих >0.1 вес.% CaO) разностей оливина в ряде пород основного–ультраосновного составов влиянием фактора глубинности их образования. Это граничное значение широко используется в петрологической практике.

В работах (Пономарев, 2014а, 2014б) на основе обобщения экспериментальных данных и широкого круга составов оливинов из базитов и ультрабазитов была показана независимость этого порогового содержания (0.1 вес.%) окиси кальция от давления в кристаллах оливина,

выросших из силикатных расплавов, содержащих три и более вес.% CaO, а присутствие в породе низкокальциевых кристаллов оливина объяснено метаморфическими преобразованиями, или не расплавленным генезисом этих кристаллов. После 2014 г. вышли в свет не менее 20 публикаций по экспериментальным исследованиям плавления и кристаллизации пород и расплавов ультраосновного–основного составов с участием флюида в диапазоне давления от 1–3 до 70 кбар. В этих экспериментах кальцийсодержащий (>0.1 вес. % CaO) оливин присутствует в качестве новообразованной фазы из расплава. Из числа этих публикаций были отобраны данные по экспериментам, проведенным в условиях с давлениями от ≥ 10 кбар (Горбачев и др., 2015; Сокол и др., 2015а; Mallik et al., 2015; Rosenthal et al., 2015; Sharygin et al., 2015; Sokol et al., 2015). Результаты этих экспериментов также продемонстрировали независимость порогового содержания кальция в оливине, выросшем из расплава, от давления. Присутствие же в некоторых из этих экспериментов кристаллов оливина содержащих менее 0.1 вес.% , позволяет утверждать, что эти кристаллы оливина неравновесны с расплавом. В тоже время по критерию K_d для Fe/Mg отношения в системе расплав–оливин эти кристаллы можно считать равновесными. Так в экспериментах, представленных в работе (Горбачев и др., 2015) плавления практически не было, что и отразилось на содержаниях кальция (ниже порогового значения) в кристаллах оливина. Эти результаты подтверждают вывод о неравновесности основных–ультраосновных расплавов с низкокальциевым оливином. Судя же по подавляющему присутствию низкокальциевого оливина в верхней мантии (данные по ксенолитам кимберлитов (Пономарев 2014б)), то процессы плавления в верхней мантии являются неравновесными и ограниченными во времени (годы, месяцы). Кристаллы оливина, представленные в кимберлитах в подавляющем большинстве случаев низкокальциевыми разностями, свидетельствуют, что кимберлиты, вероятно, не являются магматическими расплавами. Кристаллы алмаза из кимберлитов, также содержат в виде включений в подавляющем большинстве, кристаллы низкокальциевого оливина поэтому тоже не образовывались из карбонатно-силикатных расплавов. Наиболее вероятно рост кристаллов алмаза происходил в условиях подобных CVD-технологиям. Но, в этом случае, питающей средой для роста кристаллов алмаза в природных условиях является не газовая фаза как на Трещинном Толбачинском извержении им. 50-летия ИВиС в 2012–2013 гг. (Аникин и др., 2013), а высокоплотный флюид. Это позволяет рассматривать некоторые из включений мине-

ральных фаз в природных алмазах, как подложки для гетероэпитаксиального роста кристаллов алмаза и открывается возможность использовать эти фазы (оливин, шпинель, перовскит, гранат, ильменит и т.д.) для искусственного выращивания монокристаллических алмазных пленок большого размера ($>1 \text{ см}^2$). Рост кристаллов алмаза в экспериментах с карбонатно-силикатными расплавами указывает на один из возможных путей роста кристаллов алмаза. Но, судя по содержаниям кальция в кристаллах оливина из кимберлитов, практически не реализующийся в природных условиях.

Наряду с приведенными экспериментальными данными недавно опубликованы и противоречащие им результаты исследований. Так в серии экспериментов по изучению взаимодействия карбонатитовых расплавов с перидотитами (Сокол и др. 2015б; Sokol et al., 2015) кристаллы оливина лишены кальция практически во всех опытах. В противоположность этим результатам в работе (Dasgupta, Hirshman, 2007) в экспериментах с отчасти подобными условиями, но с рядом отличий составов расплавов (стекол) по содержаниям кремния, калия, магния и кальция, оливины представлены кальцийсодержащими разностями. Эти отличия позволяют предположить, что в природных карбонатитовых расплавах оливины должны быть представлены кальцийсодержащими разностями. Примером могут служить оливины карбонатно-силикатных магм, Африканской рифтовой зоны (Муравьева, Сенин, 2009; Keller et al., 2006).

ВЫВОДЫ

На основе экспериментальных данных создана система эмпирических уравнений для системы флюидосодержащих расплав–шпинель–оливин, позволяющих оценивать равновесность фаз и вычислять: содержания ряда элементов в расплаве, P–T условия, равновесность фаз и т.д.

Выявлено существование ряда устойчивых связей между содержаниями элементов в силикатных расплавах, близких к магматическим и равновесных с кристаллической фазой.

Подтвержден вывод об отсутствии влияния давления на пороговое содержание кальция в кристаллах оливина, выросших из расплава. Существование такого порога и его независимость от давления:

— указывает на неравновесность основных–ультраосновных магматических расплавов с низкокальциевым оливином мантии, и, соответственно, на неравновесность плавления мантийного вещества и ограниченность контакта

расплава с мантийным веществом во времени (годы, возможно месяцы);

— ставит под сомнение основанную на использовании K_d железо/магниевого отношения для системы оливин–расплав интерпретацию составов мантийных пород, в частности гарцбургитов с низкокальциевым оливином, в качестве респитов;

— позволяет считать генезис большинства алмазов кимберлитов не расплавленным.

Авторы признательны анонимному рецензенту за очень обстоятельную работу с текстом и В. В. Ананьеву за помощь в подготовке данных для расчетов и ряд полезных замечаний.

Список литературы

- Аникин Л.П., Сокоренко А.В., Овсянников А.А. и др.* Находка алмазов в лавах Толбачинского извержения 2012–2013 гг. // Материалы конференции, посвященной Дню вулканолога «Вулканизм и связанные с ним процессы» Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2013 г. С. 20–23.
- Альмеев Р.Р., Арискин А.А.* ЭВМ-моделирование расплавно-минеральных равновесий в водосодержащей базальтовой системе // Геохимия. 1996. № 7. С. 624–636.
- Арискин А.А., Бармина Г.С.* Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм. М.: Наука, 2000. 362 с.
- Гончаров И.А., Галинич В.И., Мищенко Д.Д. и др.* Прогнозирование термодинамических свойств в расплавах системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ // Автоматическая сварка. 2011. № 11. С. 3–6.
- Горбачев Н.С., Костюк А.В., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное изучение системы перидотит– H_2O при P 3.8–4 ГПа, T 1000–1400°C: критические соотношения и вертикальная зональность верхней мантии // ДАН 2015. Т. 401. № 4. С. 442–446.
- Коваленко В.И., Наумов В.Б., Гирнис А.В. и др.* Средний состав базитовых магм и мантийных источников островных дуг и активных континентальных окраин по данным изучения расплавленных включений и закалочных стекол пород // Петрология. 2010. Т. 18. № 1. С. 3–28.
- Максимов А. П.* Влияние воды на кривые плавления минералов: равновесие оливин–расплав // Геохимия. 2003. № 10. С. 1036–1047.
- Муравьева Н.С., Сенин В.Г.* Карбонат-силикатные равновесия в высокомагнезиальных ультракальциевых вулканитах Торо-Анколе (Восточно-Африканская рифтовая зона) // Геохимия. 2009. №9. С. 937–957.
- Николаев Г.С., Арискин А.А., Бармина Г.С. и др.* Новый оливин–шпинелевый f_{O_2} -барометр

- для оценки окисленного состояния базальтовых расплавов нормальной щелочности и опыт его применения к породам различного генезиса // Петрография магматических и метаморфических пород. Материалы XII Всероссийского Петрографического совещания с участием зарубежных ученых. 2015. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. С. 465–468.
- Новицкий П.В., Зограф И.А.* Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 301 с.
- Пономарев Г.П., Пузанков М.Ю.* Распределение породообразующих элементов в системе основной–ультраосновной расплав–шпинель, оливин, ортопироксен, клинопироксен, плагиоклаз по экспериментальным данным: геологическое приложение. М.: ПРОБЕЛ, 2012а. 664 с.
- Пономарев Г.П.* Содержание кальция в кристаллах оливина, выросших из экспериментальных расплавов. Часть 1 // Литосфера. 2014а. № 4. С. 66–79.
- Пономарев Г.П.* Содержания кальция в кристаллах природного оливина, как показатель их генезиса. Часть 2 // Литосфера. 2014б. №5. С. 57–70.
- Соболев А.В., Никогосян И.К.* Петрология магматизма долгоживущих мантийных струй: Гавайские острова (Тихий океан) и о-в Реюньон (Индийский океан) // Петрология. 1994. Т. 2. № 2. С. 131–168.
- Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А. и др.* Условия образования флогопита при взаимодействии карбонатитовых расплавов с перидотитами субкратонной литосферы // ДАН. 2015а. Т. 461. № 4. С. 696–700.
- Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А. и др.* Условия карбонатизации и верлитизации литосферных перидотитов при их взаимодействии с карбонатитовыми расплавами // ДАН. 2015б. Т. 465. № 5. С. 577–582.
- Almeev R.R., Holtz F., Ariskin A.A.* Storage conditions of Bezymianny Volcano parental magmas: results of phase equilibria experiments at 100 and 700 MPa. // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2013. V. 166. № 5. P. 1389–1414.
- Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H.* High pressure experimental calibration of the olivine–orthopyroxene–spinel oxygen geobarometer: implication for the oxidation state of upper mantle // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1991. V. 107. № 1. P. 27–40.
- Botcharnikov R. E., Koepke J., Holtz F. et al.* The effect of water activity on the oxidation and structural state of Fe in a ferro-basaltic melt // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. V. 69. № 21. P. 5071–5085.
- Chen Y., Provost A., Schiano P. et al.* Magma ascent rate and initial water concentration inferred from diffusive water loss from olivine-hosted melt inclusions // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2013. V. 165. № 3. P. 525–541.
- Condamine P., Medard E.* Experimental melting of phlogopite-bearing mantle at 1GPa: Implications for potassic magmatism // Earth and Planetary Science Letters. 2014. V. 397. P. 80–92.
- 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.
- Danyushevsky L.V., Della-Pasqua F.N., Sokolov S.* Re-equilibration of melt inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related magmas: petrological implications // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2000. V. 138. № 1. P. 68–83.
- Danyushevsky L.V., Andrew W. McNeill A.W. et al.* Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications // Chemical Geology. 2002. V. 183. P. 5–24.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M.* A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. II. Application to determination of near-solidus melt compositions of carbonated peridotite // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2007. V. 154. № 6. P. 647–661.
- Falloon T.G., Danyushevsky L.V., Ariskin A. et al.* The application of olivine geothermometry to infer crystallization temperature of parental liquids: implications for the temperature of MORB magmas // Chemical Geology. 2007. V. 241. P. 207–233.
- Filiberto J., Wood J., Dasgupta D. et al.* Effect of fluorine on near-liquidus phase equilibria of an Fe–Mg rich basalt // Chemical Geology. 2012. V. 312–313. P. 118–126.
- Ford C.E., Russell D.G., Craven J.A. et al.* Olivine–liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe²⁺, Ca and Mn // Journal of Petrology. 1983 V. 24. № 3. P. 256–269.
- Gaetani G.A., Watson E. B.* Modeling the major-element evolution of olivine–hosted melt inclusions // Chemical Geology 2002. V. 183. P. 25–41.
- Humphreys M.C.S., Brooker R. A., Fraser D. G. et al.* Coupled Interactions between Volatile Activity and Fe Oxidation State during Arc Crustal Processes // Journal of Petrology 2015. V. 56. № 4. P. 795–814.

- Keller J., Zaitsev A.N., Wiedenmann D.* Primary magmas at Oldoinyo Lengai: the role of olivine melilitites // *Lithos*. 2006. V. 91. № 1–4. P. 150–172.
- Liu X., Xiong X., Audetat A. et al.* Partitioning of copper between olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, spinel, garnet and silicate melts at upper mantle conditions // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2014. V. 125. P. 1–22.
- Mallik A., Nelson J., Dasgupta R.* Partial melting of fertile peridotite fluxed by hydrous rhyolitic melt at 2–3 GPa: implications for mantle wedge hybridization by sediment melt and generation of ultrapotassic magmas in convergent margins // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2015. V. 169. № 5. 48.
- Melekhova E., Blundy J., Robertson R. et al.* Experimental evidence for polybaric differentiation of primitive arc basalt beneath St. Vincent, Lesser Antilles // *Journal of Petrology*. 2015. V. 56. № 1. P. 161–192.
- Nandedkar R.H., Ulmer P., Müntener O.* Fractional crystallization of primitive, hydrous arc magmas: an experimental study at 0.7 GPa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2014. V. 167. № 6. 1015.
- Novella D., Frost D.* The Composition of hydrous partial melts of garnet peridotite at 6GPa: Implications for the origin of group II kimberlites // *Journal of Petrology*. 2014. V. 55. № 11. P. 2097–2124.
- Parat F., Streck M.J., Holtz F. et al.* Experimental study into the petrogenesis of crystal rich basaltic to andesitic magmas at Arenal volcano // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2014. V. 168. № 3. 1040.
- Plank T., Kelley K.A., Zimmer M.M. et al.* Why do mafic arc magmas contain 4wt.% water on average? // *Earth and Planetary Science Letters*. 2013. V. 364. P. 168–179.
- Portnyagin M., Almeev R., Matveev S. et al.* Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma // *Earth and Planetary Science Letters*. 2008. V. 272. P. 541–552.
- Putirka K.D.* Thermometers and barometers for volcanic systems // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2008. V. 69. P. 61–120.
- Rosenthal A., Hauri E.H., Hirschmann M.M.* Experimental determination of C, F, and H partitioning between mantle minerals and carbonated basalt, CO₂/Ba and CO₂/Nb systematics of partial melting, and the CO₂ contents of basaltic source regions // *Earth and Planetary Science Letters*. 2015. V. 412. P. 77–87.
- Sharygin I.S., Litasov K.D., Shatskiy A.A. et al.* Melting phase relations of the Udachnaya–East Group–I kimberlite at 3.0–6.5 GPa: Experimental evidence for alkali-carbonatite composition of primary kimberlite melts and implications for mantle plumes // *Gondwana Research*. 2015. V. 28. P. 1391–1414.
- Schiavi F., Provost A., Schiano A. et al.* P–V–T–X evolution of olivine-hosted melt inclusions during high-temperature homogenization treatment // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016. V. 172. P. 1–21.
- Shea T., Hammer J.* Kinetics of cooling- and decompression-induced crystallization in hydrous mafic–intermediate magmas // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2013. V. 260. P. 127–145.
- Shejwalkar A., Coogan L.A.* Experimental calibration of the roles of temperature and composition in the Ca-in-olivine geothermometer at 0.1 MPa // *Lithos*. 2013. V. 177. P. 54–60.
- Simkin T., Smith L.V.* Minor-element distribution in olivine // *Journal Geology* 1970. V. 78. № 3. P. 304–325.
- Sokol A.G., Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N.* Composition of primary kimberlite magma: constraints from melting and diamond dissolution experiments // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2015. V. 170. №3. 26.
- Spandler C., O'Neill H.St.C.* Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1300°C with some geochemical implications // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2010. V. 159. № 6. P. 791–818.
- Stamper C.C., Melekhova E., Blundy J.D. et al.* Oxidised phase relations of a primitive basalt from Grenada, Lesser Antilles // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2014. V. 167. № 1. 954.
- 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.
- Weaver S.L., Wallace P.J., Johnston D.* Experimental constraints on the origins of primitive potassic lavas from the Trans-Mexican Volcanic Belt // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2013. V. 166. № 3. P. 825–843.

ПОНОМАРЕВ, ПУЗАНКОВ
**DISTRIBUTIONS OF ROCK-FORMING ELEMENTS
IN THE SYSTEM MELT-SPINEL-OLIVINE WITH WATER FLUID
BASED ON EXPERIMENTAL DATA**

G.P. Ponomaryov, M.Yu. Puzankov

Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, 683006 Petropavlovsk-Kamchatsky

The authors revealed trends of inter-phase distributions of rock-forming elements in the system melt-spinel-olivine based on experimental data obtained under a wide range of conditions. 78 equations allow us to evaluate phases equilibrium in multisystem melt-spinel-olivine, and consequently estimate equilibrium values of temperature, pressure and content of a variety of elements and their ratios in a melt.

Keywords: experiment, equilibrium, melt, fluid, spinel, olivine.