

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ РАСПЛАВ-ОЛИВИН ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ.

Г. П. Пономарев, М.Ю. Пузанков

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский  
ponvol@mail.iks.ru; puzankov@kscnet.ru

Для реконструкции условий образования и путей эволюции магматических расплавов, производными которых являются породы базит-гипербазитового ряда, широко используются минералы группы оливина. Наибольшее распространение для таких оценок, в случае использования составов оливина и расплава (стекло, гомогенизированное расплавленное включение) получили геотермометры [Roeder, Emslie, 1970] и [Ford et al., 1983], а также коэффициент распределения ( $K_D$ )  $Fe^{2+}$  и Mg между этими фазами, лежащий в интервале 0.3-0.33. К настоящему времени проведено значительное число экспериментов, позволяющих уточнить эти результаты и расширить рамки, используемых для расчетов составов расплавов. Создан ряд баз экспериментальных данных по расплавно-кристаллическим равновесиям изверженных пород. Одной из наиболее удачных, с нашей точки зрения, является база данных «ИФОРЕКС» [Арискин, Бармина, 2000]. При помощи программы «ИНФОРЕКС-4.0», с привлечением ряда экспериментальных результатов, собранных нами из публикаций последних лет, были сформированы выборки опытов: в «сухих» условиях - при атмосферном  $\sim 700$  пар составов оливин-расплав и повышенном давлении ( $P < 140$  кб) кристаллизации  $\sim 330$  пар; а также с присутствием флюида ( $P < 5$  кб)  $\sim 350$  пар и другие. Для расчетов использовались составы фаз в виде катионных атомных количеств. Содержания  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в расплаве при атмосферном давлении рассчитывалось по уравнению, предложенному в [Борисов, Шапкин, 1989]. Методика обработки данных подробно изложена в [Пономарев, Пузанков, 2002]. Исследовались закономерности равновесных распределений  $Fe^{2+}$ , Mg, Ca, Cr, Ti между кристаллами оливина и расплавами, основными-ультраосновными и средними, нормального, субщелочного и щелочного рядов. Были рассчитаны, в виде корреляционных уравнений, следующие зависимости:  $Fe_m^{2+} \sim Fe_m$  (суммарное);  $T \sim Fe_{OL}^{2+} / Fe_m$ ;  $T \sim Mg_{OL} / Mg_m$ ;  $Cr_m \sim Cr_{OL}$ ;  $Ti_m \sim Ti_{OL}$ ;  $Mn_m \sim Mn_{OL}$ ;  $Ca_m \sim Ca_{OL}$ ;  $(Fe^{2+}/Mg)_m \sim (Fe^{2+}/Mg)_{OL}$ ;  $K_D \sim (Fe^{2+}/Mg)_{OL}$ ;  $K_D \sim$  среднее;  $K_D \sim$  состав расплава. Минимизация погрешностей калибровочных уравнений осуществлялась с использованием различных композиционных параметров или их сочетаний. В общей сложности было получено 35 уравнений, т.к. для некоторых зависимостей были получены уравнения с разными наборами компонентов для выявления времени обогащения расплава титаном, алюминием, кальцием щелочами и равновесности системы оливин-расплав. Эти уравнения были протестированы на выборках для лунных базальтов и метеоритов. Величины коэффициентов корреляции и среднеквадратичных ошибок практически не изменились. Выражения некоторых из полученных зависимостей (для атмосферного давления) представлены на Рис. 1

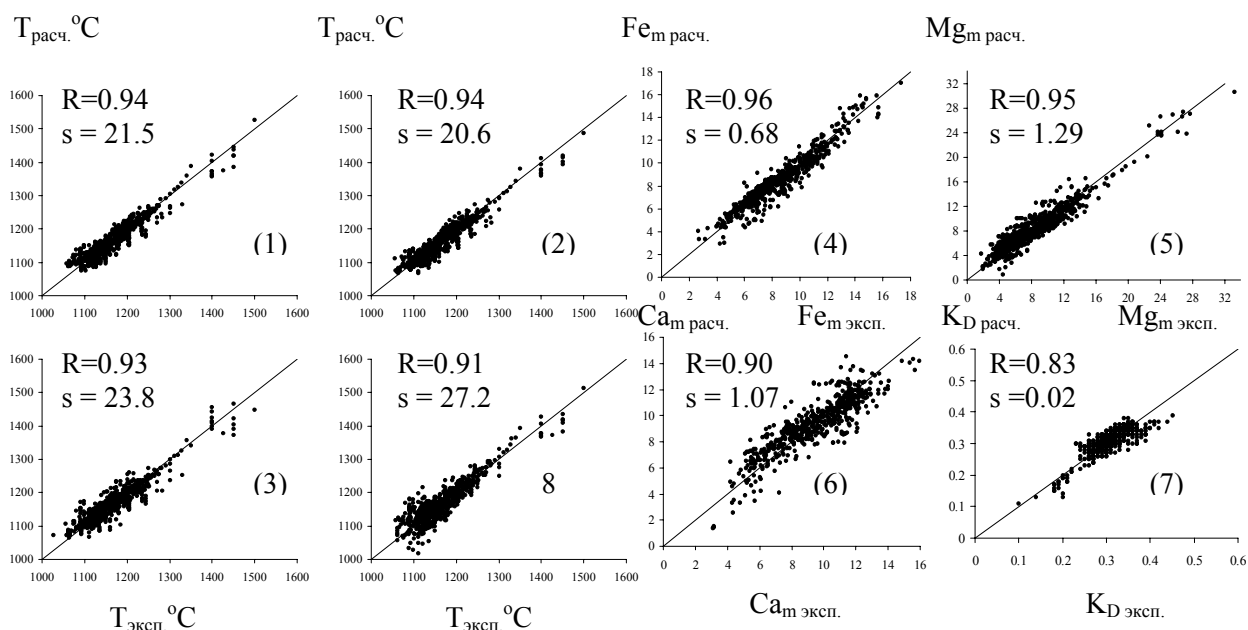


Рис.1. Корреляция экспериментальных и расчётных условий опытов (~ 700) при атмосферном давлении и в «сухих» условиях.

Графики: (1), (2), (3), 8 – температур равновесия оливин-расплав, (1), (2), (3) – рассчитанные по уравнениям (1)-(3), 8 – по геотермометру [Ford et al.; 1983]; (4)-(6) – содержаний элементов в расплаве, (4) железа, (5) – магния, (6)- кальция; (7) – коэффициентов распределения железо-магниевого отношения оливин-расплав. R – коэффициент корреляции; s – среднеквадратичное отклонение. Номера графиков соответствуют номерам расчетных уравнений, которые приведены ниже. Дополнительные пояснения см. в тексте и в примечании к табл. 1.

$$T = 10.11 \times ((10^2 \times (Mg_m / Mg_{OL})) - Fe_m - Al_m / (4 \times (Na_m + K_m))) + 1094 \quad (1)$$

$$T = \frac{(754.38 \times (Mg_m / Mg_{OL})) + 962.46}{1 - 1.52 \times 10^{-1} \times (Mg_m / 90 + Fe_m / Si_m)} + 8 \quad (2)$$

$$T = \frac{(194.62 \times (Fe_m / Fe_{OL})) + 873.21}{1 - 9.93 \times 10^{-3} \times (Si_m / 7 + Mg_{OL} / 8)} + 24 \quad (3)$$

$$Fe_m = 1.23 \times (((10^2 \times Mg_m \times Fe_{OL}) / (Mg_{OL} \times Si_m)) - (Al_m / (40 \times Ti_m))) + 3.07 \quad (4)$$

$$Mg_m = - Mg_{OL} \times 11.31 \times 10^{-4} \times (T \times (13.44 \times 10^{-2} \times (Mg_{OL} / 90) - (Fe_m / Si_m)) - 1) + 972.18) + 0.67 \quad (5)$$

$$Ca_m = 0.72 \times (Ca_{OL} \times Mg_m - \frac{Al_m}{Mg_m} - \frac{3 \times (Na_m + K_m)}{Al_m} + \frac{Al_m \times Fe_m}{80} - \frac{T}{150 \times Al_m}) + 8.97 \quad (6)$$

$$K_D = - 0.7 \times \ln[(2 \times \ln(10^3 / (Fe_{OL} \times Si_m \times Mg_m)) - (T / (Mg_m \times 400) + T \times Fe_m / 10^4) + 10] + 1.7 \quad (7)$$

Из-за ограниченности объема тезисов приведены только некоторые из полученных уравнений и не представлены поправочные члены в них для повышенных давлений и влияния флюида. Экспериментальные результаты под давлением с продолжительностью менее 1 часа дают значительный разброс поправок и были отброшены. Поэтому верхний предел учета давления -70кб. Отметим, что в целях уменьшения величины среднеквадратичной ошибки, поправки на влияние давления и флюида вводились с учетом влияния состава расплава, но после учета влияния давления и флюидного влияния ошибка возрастает. Например, для расчетных температур в условиях повышенного давления, она составляет ~ 50 °С против ~ 23 °С при атмосферном давлении. Давление по-разному влияет на способность элементов входить в решетку оливина: содержания хрома и марганца уменьшаются в оливине с увеличением давления (это требует уточнения), тогда, как содержания кальция, отчетливо растут, что подтверждает вывод [Simkin, Smitch, 1970]. При расчетах обычно величину  $K_D$  для железа-магния ограничивают рамками 0.3- 0.33, хотя реальный диапазон колебаний значений 0.1-0.5. Полученная для  $K_D$  зависимость позволит оценивать эту величину исходя из составов равновесных расплавов. Для железа и магния влияние давления практически не заметно, с некоторой долей осторожности можно предположить, что с увеличением давления магний вытесняется железом в решетке оливина, поэтому численная величина  $K_D$  с ростом давления будет расти. Для сравнения на рис.1-8 представлены результаты тестирования по геотермометру [Ford, 1983] на выборке опытов при атмосферном давлении.

По уравнениям (1)-(7) были рассчитаны температуры и содержания элементов в расплавах равновесных с кристаллами оливина из разнородных магматических пород. Для расчетов были использованы составы оливинов, расплавных включений в них и предполагаемых первичных расплавов. Эти данные и результаты расчетов представлены в табл.1. Значения, полученных нами температур, можно разбить на две группы. В первой, по данным из работ [Портнягин и др., 2005; Bertagnini et al., 2003], где отличия температур, рассчитанных по формулам (1)-(3), лежат в пределах среднеквадратичной ошибки (s); во второй – отличия  $> s$ . Вероятно, это связано с тем, что в работах [Портнягин и др., 2005; Bertagnini et al., 2003] учтены поправки на влияние минерала-хозяина. При учете «сухого» давления наши оценки в большинстве случаев заметно ( $> s$ ) отличаются от величин, полученных авторами всех работ. Наши оценки концентраций  $Fe_m$  в расплаве совпадают с данными работ [Портнягин и др., 2005; Bertagnini et al., 2003]. Различия появляются в оценках содержаний  $Mg_m$  и становятся значительными ( $> 3s$ ) для  $Ca_m$ . Для данных из [Портнягин и др., 2005] наши оценки содержаний  $Ca_m$  ближе к содержаниям  $Ca_m$ , рассчитанным авторами данной работы из состава пород.

Табл.1. Сопоставление расчётных температур кристаллизации оливинов, содержаний компонентов в расплаве с ранее опубликованными данными.

№ п/п	параметры	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I	T	1416	1360	1360	1340	1381	-	-	-	1320	1135	1250	1264
II	T (1)	1385	1320	1313	1272	1326	1205	1212	1251	1300	1178	1238	1253
III	T*(1)	1391	1320	1312	1300	1335	1202	1210	1250	1406	1214	1277	1293
IV	T (2)	1425	1352	1334	1294	1355	1216	1222	1272	1323	1185	1253	1269
V	T*(2)	1430	1353	1336	1317	1364	1216	1222	1274	1419	1221	1289	1305
VI	T <sub>Fe</sub> (3)	1317	1291	1413	1318	1316	1202	1215	1299	1287	1165	1247	1254
VII	T <sub>Fe</sub> * (3)	1363	1327	1449	1328	1362	1238	1252	1335	1438	1215	1301	1313
VIII	Fe <sub>m</sub>	8.46	10.86	10.86	10.47	8.44	5.11	6.17	6.04	6.77	5.36	6.1	6.1
IX	Fe <sub>m</sub> (4)	10.54	13.47	9.91	10.98	9.69	5.62	6.34	6.43	7.36	5.81	6.73	6.12
X	Mg <sub>m</sub>	24.77	21.14	21.14	17.99	20.73	10.51	11.36	14.83	18.19	8.75	13.44	14.57
XI	Mg <sub>m</sub> (5)	24.38	21.6	22.23	20.73	22.39	10.3	10.97	13.99	18.13	6.12	13.52	14.44
XII	Mg <sub>m</sub> * (5)	23.57	21.23	21.86	19.2	21.52	9.93	10.6	13.62	11.07	4.1	11.49	12.4
XIII	Ca <sub>m</sub>	7.45	10	10	12.73	10.03	14.13	13.69	16.95	10.24	14.25	15.02	15.09
XIV	Ca <sub>m</sub> (6)	11.21	11.45	9.01	10.64	12.62	10.59	9.77	11.09	9.73	8.37	9.35	9.54
XV	Ca <sub>m</sub> * (6)	10.67	10.98	8.54	10.03	12.08	10.12	9.3	10.62	8.46	7.81	8.73	8.91
XVI	K <sub>D</sub> (7)	0.32	0.3	0.25	0.25	0.29	0.26	0.27	0.22	0.29	0.27	0.26	0.26

Примечание. Температуры кристаллизации оливинов, значения K<sub>D</sub>, содержания компонентов в расплаве рассчитывались по данным, приведённым в работах: 1-5 – по [Соболев А. В., Никогосян И. К., 1994], лавы Гавайских островов и острова Реюньон – 1,5 – пикриты, 2-3 – базаниты, 4 – нефелинит; 6-7 – по [Bertagnini A., et al., 2003], субщелочной базальтовый пепел (вулкан Стромболи, Эоловые острова); 8 – по [Панина Л.И., и др., 2003], мелилитит (вулкан Пиан де Челле, центральная Италия); 9 – по [Хубуная С.А., Соболев А.В., 1998], магнезиальный базальт (вулкан Ключевской, Камчатка); 10-12 – по [Портнягин М. В., и др., 2005] – высокомагнезиальный базальт (авачит)(вулкан Авачинский, Камчатка). Параметры: T – температура °C, Fe<sub>m</sub>, Mg<sub>m</sub>, Ca<sub>m</sub> – содержание железа ( всё железо в виде Fe<sup>2+</sup>), магния, кальция в расплаве в Ат.%, K<sub>D</sub> - коэффициент распределения железо-магниевого отношения Fe<sup>2+</sup>/Mg оливин-расплав; в скобках приведены номера расчётных уравнений на (Рис1.); \* - обозначены параметры, значения которых рассчитаны с поправкой на давление выше атмосферного. № п/п : I, VIII, X, XIII – значения параметров, взятые из вышеперечисленных работ; II-VII, IX, XI-XII, XIV-XVI – рассчитанные по уравнениям (1) – (7) см. (Рис1.): II, IV, VI, IX, XI, XIV, XVI - при атмосферном давлении; для III, V, VII, XII, XV – дополнительно введена поправка на давление кристаллизации выше атмосферного.

Пропорциональность содержаний Са в оливине и в расплаве (уравнение (6)) и характер влияния давления на растворимость Са в оливинах позволяют считать низкокальциевые (~0.0n %) оливины неравновесными с базальтовыми расплавами. Эти оливины не обязательно самые железистые, они характерны для ультрабазитов офиолитовых ассоциаций, современного ложа океанов, присутствуют совместно с более высококальциевыми (~ 0.n %) разностями в расслоенных интрузивных массивах. Хотя в некоторых щелочно-ультраосновных комплексах, например Гулинский плутон, их предположительно нет. В вулканитах они присутствуют в виде фенокристаллов совместно с высококальциевыми разностями: кимберлиты, алмазоносные породы некимберлитового типа (близкие минеттам), коматитииты, различные типы базальтов, например БТТИ (Ключевская группа вулканов). Вероятно, низкокальциевые оливины, будучи неравновесными с базальтовыми расплавами, являются дезинтегрированными фрагментами мантии, а нынешний минеральный состав ультрабазитов офиолитовых комплексов и т.д. (предположительно реститов) неравновесен с кальцийсодержащими выплавками в случае равновесного плавления мантийного вещества.

Эта работа была финансово поддержана в 2004 г. ДВО РАН (проект № 04-3-А-08-050).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арискин А. А., Бармина Г. С. Моделирование фазовых равновесий при кристаллизации базальтовых магм М.: Наука. 2000. 362 с.
2. Борисов А. А., Шапкин А. И. Новое эмпирическое уравнение зависимости отношения  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в природных расплавах от их состава, летучести кислорода и температуры // Геохимия. 1989. №6. С. 892-898.
3. Панина Л. И., Стоппа Ф., Усольцева Л. М. Генезис мелилититовых пород вулкана Пиан Ди Челе по данным изучения расплавных включений в минералах (камафугитовая провинция Умбрия, центральная Италия) // Петрология. 2003. № 4. С.405-424.
4. Пономарев Г. П., Пузанков М. Ю. Распределение железа и магния в системе расплав-шпинель-оливин по экспериментальным данным. Геологическое приложение. Петропавловск-Камчатский: Изд-во КГПУ, 2002. 80 с.
5. Портнягин М. В., Миронов Н. Л., Матвеев С. В., Плечов П. Ю. Петрология «авачитов»-высокомagneзиальных базальтов Авачинского вулкана, Камчатка: II. Расплавные включения в оливине // Петрология. 2005. №4. С. 358-388.
6. Соболев А. В., Никогосян И. К. Петрология магматизма долгоживущих мантийных струй: Гавайские острова (Тихий океан) и о-в Реюньон (Индийский океан) // Петрология. №2. 1994. С.131-168.
7. Хубуная С. А., Соболев А. В. Первичные расплавы известково-щелочных магнезиальных базальтов Ключевского вулкана (Камчатка) // Доклады АН. 1998. т.360. № 1. С. 100-102.
8. Bertagnini A., Metrich N, Landi P. and Rosi M. Stromboli volcano (Aeolian archipelago, Italy): An open windows on the deep-feeding system of a steady state basaltic volcano // J. of Geophys.Res. 2003. v.108. b7. P.ecv 4-1 – ecv 4-15.
9. Ford C. E., Russell D.G., Craven J.A. and Fisk M.R. Olivine- liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal / liquid cation partition coefficients for  $Ng$ ,  $Fe^{2+}$ , Ca and Mn // J. of Petrol. 1983. v. 24. p.3. P.256-265.
10. Roeder P. L., Emslue R. F. Olivine-liquid equilibrium // Contrib. Mineral. Petrol., 1970, v. 19.P. 275-289.
11. Simkin T., Smitch J. V. Minor- element distribution of olivine // J. Geol. 1970. v.78., №3. P.304-325.