

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Бычков Дмитрий Алексеевич

**Программа КриМинал и набор композитометров: инструменты для
моделирования равновесия силикатный расплав – минералы**

Специальность 1.6.4 – Минералогия, кристаллография.

Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель – ***Коптев-Дворников Евгений Владимирович***
– кандидат геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник

Официальные оппоненты – ***Арискин Алексей Алексеевич*** – доктор геолого-минералогических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», геологический факультет, кафедра петрологии и вулканологии, профессор

Борисов Александр Александрович – доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, ведущий научный сотрудник

Луканин Олег Александрович – доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, главный научный сотрудник, руководитель лаборатории

Защита диссертации состоится «10» ноября 2023 г. в 17-30 часов на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: Ленинские горы д. 1А, Главное здание МГУ, аудитория № 415.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/016.5/2551>

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук



Е.Л. Белоконева

Общая характеристика работы.

Актуальность темы исследования. В результате многолетних работ по моделированию в программе КОМАГМАТ [Ariskin и др., 1993; Ariskin, 1999; Ariskin и др., 2018; Ariskin, Barmina, 2004] динамики формирования дифференцированных интрузивов трапповой формации и формации крупных мафит-ультрамафитовых расслоенных интрузивов показано, что ведущим механизмом их формирования является кристаллизационная дифференциация, реализуемая путём оседания кристаллов через конвектирующую магму [Френкель и др., 1988; Френкель, 1995; Ariskin и др., 2023; Bychkova и др., 2019]. **Актуальной** задачей является решение проблем формирования ритмической расслоенности и магматогенного рудообразования. Для решения этих проблем необходимо разработать новую модель динамики внутрикамерной дифференциации, учитывающую более сложную схему конвективных движений в интрузивной камере.

Как показывает опыт разработки и эксплуатации программного комплекса КОМАГМАТ, необходимым элементом динамической модели является блок, в котором решается задача поиска равновесия в многофазной силикатной системе при заданных интенсивных параметрах.

В настоящее время существует множество моделей равновесной и фракционной кристаллизации, однако опыт программирования показывает, что адаптация существующего кода к потребностям нового программного обеспечения зачастую оказывается сложнее и трудозатратнее, чем создание новой программы. Это заставило нас в качестве **актуальной** цели представленного исследования выбрать разработку и верификацию термодинамического блока в виде самостоятельной программы КриМинал - программы расчета равновесной кристаллизации (Кри) силикатных систем с использованием в расчетах суммы минеральных миналов (Минал).

Цель и задачи исследования. Целью работы являлось создание такого инструмента для математического моделирования равновесий в системах силикатный расплав – минералы, который бы не накапливал ошибок в процессе счёта и не требовал перекалибровки композитометров для конкретных составов систем.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующий ряд *задач*:

- разработать систему композитометров, описывающих равновесие силикатных минералов с расплавом, пригодную для моделирования равновесий в широком диапазоне составов расплава, которая, с одной стороны, позволит корректно учитывать влияние давления на фазовые равновесия, а с другой – расширит возможности моделирования поведения малых компонентов;
- сформулировать протокол предварительного анализа качества экспериментальных данных, характеризующих составы сосуществующих минералов и расплавов;
- разработать алгоритм решения задачи поиска термодинамического равновесия в многокомпонентной многофазной системе в присутствии силикатного расплава, не накапливающий ошибку в процессе расчёта серии последовательных равновесий;
- выполнить поэтапную верификацию системы композитометров и алгоритма на экспериментальном и природном материале.

На данном этапе мы ограничились описанием термодинамики равновесий минерал – расплав в безводных условиях.

Научная новизна.

- С целью расширения диапазона применимости уравнения, описывающего содержания миналов в минералах, предложена новая форма такого уравнения, включающая зависимости от состава расплава, температуры, давления и летучести кислорода в системе.
- При нахождении параметров уравнений, описывающих содержания миналов в минералах, автором впервые предложено использовать оптимизацию не линейных относительно логарифма мольной доли минала выражений, а уравнений, в которых, мольная доля минала является показательной функцией переменных. Показано, что такой вид уравнения при оптимизации позволяет избежать преувеличенного веса низких концентраций миналов, поскольку при обработке минимизируются разности между экспериментальными и расчётными значениями самих содержаний миналов, а не их логарифмов.
- Разработан протокол формирования выборки надёжных экспериментальных данных, включающий последовательную проверку масс-балансовыми расчётами аналитических данных, соответствие анализов заявленным минеральным видам и оценку степени равновесности экспериментов. Каждая из процедур, включённых в протокол, хорошо известна, однако их комплексное использование при выводе композитометров предложено и апробировано впервые.
- Разработан оригинальный алгоритм поиска равновесия в системе силикатный расплав – минералы. Надо отметить, что найденное решение не зависит от предшествующего состояния системы и, следовательно, при моделировании последовательности равновесных состояний системы расчётные ошибки не накапливаются.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанная программа КриМинал и комплекс композитометров могут быть использованы при реконструкции условий формирования дифференцированных интрузивных комплексов и эффузивных серий, а также при планировании экспериментальных исследований. Она продемонстрировала свою эффективность при определении условий и уровней появления хромитовой, титаномагнетитовой и малосульфидной минерализации в определенных частях разрезов интрузивов [Коптев-Дворников, Арьяева, Бычков, 2012; Арьяева, Коптев-Дворников, Бычков, 2016, 2018].

Программа КриМинал доступна для свободного скачивания по адресу: <http://www1.geol.msu.ru/deps/geochems/cryminal/index.html>

Методология и методы исследования. Автор следует современной методологии, которая в качестве подхода к решению научной проблемы предусматривает разработку количественных моделей на основании гипотетических построений и верификацию этих моделей на экспериментальном и природном материале.

Программа КриМинал реализована на языке C++ с использованием фреймворка Qt версии 6.5. В ходе написания программы использованы методы золотого сечения и метод сопряжённых градиентов в варианте Полака-Рибьера [Северин, 2012; Северин, 2013]; кроме того, разработан и использован оригинальный алгоритм минимизации целевой функции, имеющей овражную топологию.

При формировании выборок и определении параметров композитометров широко использовались статистические методы обработки экспериментальных данных: масс-балансовые расчёты, регрессионный анализ, проверка принадлежности данных к генеральной совокупности и ряд других.

Для оценки качества предсказания составов минералов применялись редко используемые при выводе термобарометров методы доверительного оценивания.

Положения, выносимые на защиту:

1. Системы показательных уравнений (композитометры), разработанные для оливина, плагиоклаза, авгита, ортопироксена, пижонита, вкупе с набором миналов для каждого минерала позволяют рассчитывать содержания не только главных, но и второстепенных компонентов в равновесии с расплавами от основных до кислых составов.

2. Разработанная для формирования выборки экспериментальных данных новая методика дает возможность проверять масс-балансовыми расчётами аналитические данные и соответствие анализов заявленным минеральным видам, а также оценивать степень равновесности экспериментов. Эта методика уже применена на практике и показала свою эффективность.

3. Созданный для решения задачи поиска термодинамического равновесия алгоритм не накапливает погрешностей в составе фаз в процессе моделирования последовательности равновесных состояний. Работа алгоритма и комплекса композитометров в составе программы КриМинал прошла успешную верификацию воспроизведением фазового состава и химических составов фаз в экспериментальных сериях и моделированием порядка кристаллизации для интрузивов Кивакка (Карелия) и Скергаард (Гренландия).

Личный вклад автора состоит в выборе цели, задач для её достижения, разработке алгоритма поиска равновесия в магматических силикатных системах, написании и отладке программы КриМинал, разработке и применении методов формирования экспериментальных выборок и оптимизации на их основе композитометров, верификации алгоритма и композитометров как по отдельности, так и их совместной работы.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждена многоступенчатой верификацией:

- узость доверительных интервалов и несмещённость оценки концентраций миналов доказала справедливость индивидуальных уравнений в системах композитометров;
- воспроизведение состава минералов в виде массовых процентов оксидов и температур ликвидуса минералов доказало адекватность совместной работы индивидуальных уравнений в системах композитометров;
- температуры ликвидуса минералов, их составы, а также концентрации фаз и состав расплава в экспериментальных сериях в широком диапазоне температур и составов численно воспроизведены с точностью, не превышающей экспериментальных погрешностей;
- моделирование равновесной и фракционной кристаллизации существенно различающихся исходных магм, отвечающих высоко магнезиальным андезибазальтам для Киваккского (Карелия) и ферротолейтам для Скергаардского (Гренландия) интрузивов продемонстрировали, что модель КриМинал воспроизводит природные порядки смены кристаллизующихся

парагенезисов по крайней мере не хуже, чем самые популярные на сегодняшний день программы КОМАГМАТ и Melts.

Основные положения диссертации отражены в 60 опубликованных работах, в том числе в 13 статьях в сборниках и 16 статьях в научных журналах, 9 из которых – в изданиях, рекомендованных АК МГУ. Результаты исследований докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и семинарах: Научных конференциях «Ломоносовские чтения» (Москва, МГУ, 2017, 2019, 2022), Международной конференции, посвящённой памяти Виктора Ефимовича Хаина «Современное состояние наук о Земле» (Москва, МГУ, 2011), Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, МГУ, 2017, 2018), Всероссийских ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2013, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2022), Всероссийской конференции «Современные проблемы магматизма и метаморфизма» (Санкт-Петербург 2012), Международных конференциях «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2007, 2013, 2019, 2021), Goldschmidt 2014 (Сакраменто, США), Goldschmidt 2019 (Барселона, Испания), Всероссийской конференции с международным участием, посвящённой 90-летию ИГЕМ РАН «Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований» (Москва, 2020), Всероссийская конференция, посвящённая 120-летию со дня рождения выдающегося российского ученого академика Д.С. Коржинского (Москва, 2019), 4-я Международная научно-практическая конференция «Инновации в геологии, геофизике и географии—2019» (Севастополь, 2019), Вторая международная конференция «Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей» (Иркутск-Черноруд, 2007). Опубликовано тезисы 31 доклада.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, изложенных на 139 страницах, а также списка литературы, содержащего 169 источников. Работа включает 76 рисунков и 14 таблиц.

Благодарности. Автор благодарит М.В. Борисова и Д.В. Гричука за ценные замечания и конструктивную критику, высказанные на разных этапах проведения исследований и заметно повлиявшие на содержание работы. Отдельная благодарность – С.А. Воробьёву за полезные консультации в области применения статистических методов обработки информации.

Особая благодарность – коллективу сотрудников лаборатории термодинамики и моделирования природных процессов ГЕОХИ РАН за создание и развитие базы данных ИНФОРЭКС, без которой это исследование было бы существенно затруднено.

Основное содержание работы

Глава 1. Проблемы моделирования дифференциации магм.

В настоящее время используются по крайней мере шесть программных комплексов, в рамках которых возможно решение задачи поиска термодинамического равновесия в силикатных системах. Исторически первыми появились программы семейства МАГМОД-КОМАГМАТ [Френкель и др., 1988; Френкель, 1995], которые продолжают активно развиваться и использоваться как отечественными, так и зарубежными исследователями и по сей день. Чуть позже появился комплекс программ Melts [Ghiorso, Sack, 1995], в настоящее время представленный целым комплексом программ, предназначенных для расчёта

магматических равновесий в разных диапазонах интенсивных параметров и составов расплавов. Сейчас это, пожалуй, самый популярный в мировой петрологии программный комплекс. В последние годы термодинамическая модель Melts служит основой для программы Magma Chamber Simulator (см., например, [Heinonen и др., 2020]), предназначенной для моделирования кристаллизации в открытых магматических камерах. Наши новосибирские коллеги пользуются программой PLUTON [Лавренчук, 2004]. Многими исследователями активно используется программа Petrolog3 [Danyushevsky, Plechov, 2011], позволяющая использовать широчайший спектр моделей, описывающих равновесие минерал-расплав. Кроме того активно развиваются программы THERMOCALC [Holland, Green, Powell, 2018; Jennings, Holland, 2015] и Perple_X [Connolly, 2009].

На сегодняшний день единственная модель, воспроизводящая пространственную структуру интрузива, представлена программой КОМАГМАТ 3.75 [Арискин, Бармина, 2000; Френкель и др., 1988; Френкель, 1995]. В ней реализована конвекционно-кумуляционная динамическая модель остывания, кристаллизации магмы и оседания образующихся кристаллов сквозь интенсивно конвектирующую магму. В результате расчётов получены реалистичные модели динамики формирования и воспроизведены распределения породообразующих минералов и рассеянных элементов в вертикальных разрезах ряда долеритовых силлов (Кузьмовского (рис. 1.1), Вавуканского и Вилюйского (В-304) [Арискин, Бармина, 2000; Френкель и др., 1988; Френкель, 1995]) и мафит-ультрамафитовых комплексов (Киваккского (рис. 1.2) [Buchkova и др., 2019; Koptev-Dvornikov, Jaroshevskij, Veis, 2011], Ципрингского [Коптев-Дворников, Арьяева, Бычков, 2012], Йоко-Довыренского [Болиховская, Ярошевский, Коптев-Дворников, 2007], Бураковского [Арьяева, Коптев-Дворников, Бычков, 2016]). Тем самым на количественном уровне доказана ведущая роль оседания кристаллов через конвектирующую магму при формировании вертикальных разрезов интрузивов. Однако, следует отметить, что программный комплекс КОМАГМАТ воспроизводит сглаженные распределения компонентов. Дело в том, что в алгоритме динамического блока КОМАГМАТ не заложена возможность детализации механизмов теплопереноса в толще магмы, поскольку вся конвектирующая толща магмы в алгоритме представлена одной ячейкой сеточного разбиения. Актуальной задачей является решение проблем формирования ритмической расслоенности и магматогенного рудообразования. Для решения этих проблем, по мнению автора, необходимо разработать новую модель динамики внутрикамерной дифференциации, учитывающую более сложную схему конвективных движений в интрузивной камере.

Опыт программирования показывает, что адаптация существующего кода к потребностям нового программного обеспечения зачастую оказывается сложнее и трудозатратнее, чем создание новой программы.

В первой главе на основании анализа современного состояния проблемы моделирования дифференциации магм сделаны следующие выводы:

1. Метод математического моделирования доказал свою эффективность для определения условий формирования ряда мафит-ультрамафитовых комплексов с разным порядком кристаллизации исходной магмы.
2. Проведённые исследования поставили в разряд актуальных решение проблем формирования ритмической расслоенности и сопряжённого с ней магматогенного оруденения в мафит-ультрамафитовых расслоенных

комплексах, которые не могут быть решены имеющимися программными средствами и требуют разработки новых.

3. Первоочередная задача – разработка термодинамического блока, включающего алгоритм поиска гетерофазного равновесия в силикатной магме и набора соответствующих композитометров.

Глава 2. Вывод термобарометров – композитометров для силикатных фаз.

Определение композитометра и выбор вида уравнений, его описывающих.

Основой термодинамического блока новой численной модели динамики формирования интрузивов является набор термобарометров-композитометров для твёрдых фаз, существование которых в равновесии с расплавом должна описывать модель. В настоящее время опубликован ряд термобарометров, позволяющих рассчитывать равновесие минералов с силикатным расплавом. Это и система термобарометров программного комплекса КОМАГМАТ [Арискин, Бармина, 2000] и термобарометры для отдельных силикатных (например [Beattie, 1993; Danyushevsky, 2001; Nielsen, 1988; Roeder, Emslie, 1970]) и рудных фаз (например [Николаев, Арискин, Бармина, 2018; Ariskin и др., 2013; Ariskin, Barmina, 1999; Li, Ripley, 2009]).

История разработки основ термодинамического описания равновесий минерал-силикатный расплав достаточно полно изложена в монографии [Арискин, Бармина, 2000].

После рассмотрения более 10 вариантов учёта состава системы при расчёте константы равновесия [Коптев-Дворников, Бычков, 2007] автором был выбран следующий вид уравнения зависимости константы равновесия минала m в составе фазы j с расплавом:

$$\ln K_m^j = \frac{A_m^j + \beta_m^j P}{T} + B_m^j + D_m^j \lg f_{O_2} + E_m^j \ln \left(\frac{X_{Al}^l}{X_{Si}^l} \right) + F_m^j W + \sum_{i=1}^n J_{m,i}^j X_i^l, \quad (1)$$

где K_m^j – константа равновесия реакции кристаллизации минала m твёрдого раствора минерала j ; T – абсолютная температура; β_m^j – коэффициент, подобранный для каждого минала (см. [Арискин, Бармина, 2000], с. 111); P – давление, выраженное в килобарах; f_{O_2} – летучесть кислорода, бар; $W = \ln \left[\left(X_{Na}^l + X_K^l \right) X_{Al}^l / \left(X_{Si}^l \right)^2 \right]$; X_i^l – мольная доля i -го компонента расплава; n – число учитываемых компонентов расплава. Состав расплава описывается в виде мольных количеств однокатионных оксидов (SiO_2 , TiO_2 , $AlO_{1,5}$, $FeO_{1,5}$, FeO , MnO , MgO , CaO , $NaO_{0,5}$, $KO_{0,5}$, $CrO_{1,5}$). Соотношение между $FeO_{1,5}$ и FeO рассчитывается по уравнению, предложенному А.А. Борисовым с соавторами [Borisov, Behrens, Holtz, 2018] и преобразованному нами к показательному виду [Коптев-Дворников, Бычков, 2019a]. Параметры X_{Al}^l/X_{Si}^l и W (вычисляемые с использованием атомных количеств элементов) предложены в работе [Арискин, Бармина, 2000] для уточнения оливиновых и плагиоклазовых композитометров соответственно; A_m^j , D_m^j , E_m^j , F_m^j , $J_{m,i}^j$ – коэффициенты при соответствующих переменных; B_m^j – константа. Из вида известных физико-химических уравнений следует термодинамический смысл этих параметров:

$$A_m^j \square \Delta H_m^j / R, \quad \beta_m^j \square -\Delta V_m^j / R, \quad \left\{ B_m^j + D_m^j \lg f_{O_2} + E_m^j \ln \left(\frac{Al}{Si} \right) + F_m^j W + \sum_{i=1}^n J_{m,i}^j X_i^l \right\} \square \Delta S_m^j / R,$$

где ΔH_m^j , ΔV_m^j и ΔS_m^j – энтальпийный, объёмный и энтропийный эффекты реакции образования минала m минерала j из расплава, R – универсальная газовая постоянная.

Из уравнения (1) следует выражение для логарифма мольной доли минала в минерале:

$$\ln X_m^j = (A_m^j + \beta_m^j P) / T + B_m^j + D_m^j \lg f_{O_2} + E_m^j \ln (X_{Al}^l / X_{Si}^l) + F_m^j W + \sum_{i=1}^n J_{m,i}^j X_i^l + \sum_{i=1}^n \nu_{m,i} \ln a_i^l \quad (2)$$

где X_m^j – мольная доля минала j в минерале m ; a_i^l – активность компонента i в расплаве; $\nu_{i,m}$ – стехиометрический коэффициент при компоненте i в реакции образования минала m . Активность в расплаве компонента i вычисляется согласно двухрешёточной модели расплава Р.Л. Нильсена и соавторов [Nielsen, Drake, 1979; Nielsen, Dungan, 1983].

Уравнение вида (2) является линейным относительно переменных при коэффициентах и логарифма мольной доли минала. Это обстоятельство делает, на первый взгляд, предпочтительным использование многомерной линейной регрессии для нахождения коэффициентов и константы. Привлекательность этого метода определяется его хорошей теоретической обоснованностью и возможностью нахождения однозначно оптимальных значений коэффициентов и константы с оценкой их достоверности.

Вместе с тем, в методе наименьших квадратов наибольший вес получают значения с наибольшими абсолютными величинами. В случае использования уравнения (2) мы оптимизируем логарифмы концентраций миналов, выраженные в виде мольных долей, то есть наибольшими абсолютными значениями обладают минимальные величины. Вследствие этого, если минимизировать отклонения логарифмов, преувеличенно большой вес приобретают низкие содержания миналов. Аналитическая практика показывает, что низкие концентрации неизбежно измеряются с большей относительной ошибкой. Следовательно, велик риск того, что выведенная зависимость будет предсказывать искажённые содержания миналов.

Поэтому мы решили использовать показательное уравнение и напрямую оптимизировать разницу между экспериментальными и расчётными значениями с помощью надстройки «Поиск решения» MS Excel. Из уравнения (2) получаем выражение для вычисления содержания минала m в минерале j :

$$X_m^j = \exp \left[\frac{A_m^j + \beta_m^j P}{T} + B_m^j + D_m^j \lg f_{O_2} + E_m^j \ln \left(\frac{X_{Al}^l}{X_{Si}^l} \right) + F_m^j W + \sum_{i=1}^n J_{m,i}^j X_i^l + \sum_{i=1}^n \nu_{m,i} \ln a_i^l \right]. \quad (3)$$

Преимущество использования показательного уравнения вида (3) перед уравнением вида (2) демонстрирует сравнение графиков (А) и (Б) на рисунке 2.1.

Именно уравнения вида (3) использовались в этой работе при описании гетерофазных равновесий в силикатных системах. Поскольку **системы** уравнений вида (3) описывают зависимость состава минерала от температуры, давления и состава расплава, правильнее их называть **ликвидусными композитометрами**.

В ряде случаев в результате статистической обработки линейные тренды на графиках корреляции расчётных и экспериментальных значений существенно отклоняются от линии равных значений, причём отсутствуют эксперименты, сильно отклоняющиеся от общего массива точек, при этом распределение остатков миналов носит нормальный характер. Остатками в статистике принято называть отклонение измеренной величины от аппроксимации. В этих случаях для улучшения согласования между расчётными и экспериментальными значениями вводится дополнительная поправка в виде уравнения

$$X_m = aX_m'^2 + bX_m' + c, \quad (4)$$

где X'_m — содержание минала, рассчитанное по уравнению вида (3), a , b и c — коэффициенты в уравнении тренда зависимости между экспериментальными и расчётными содержаниями минала.

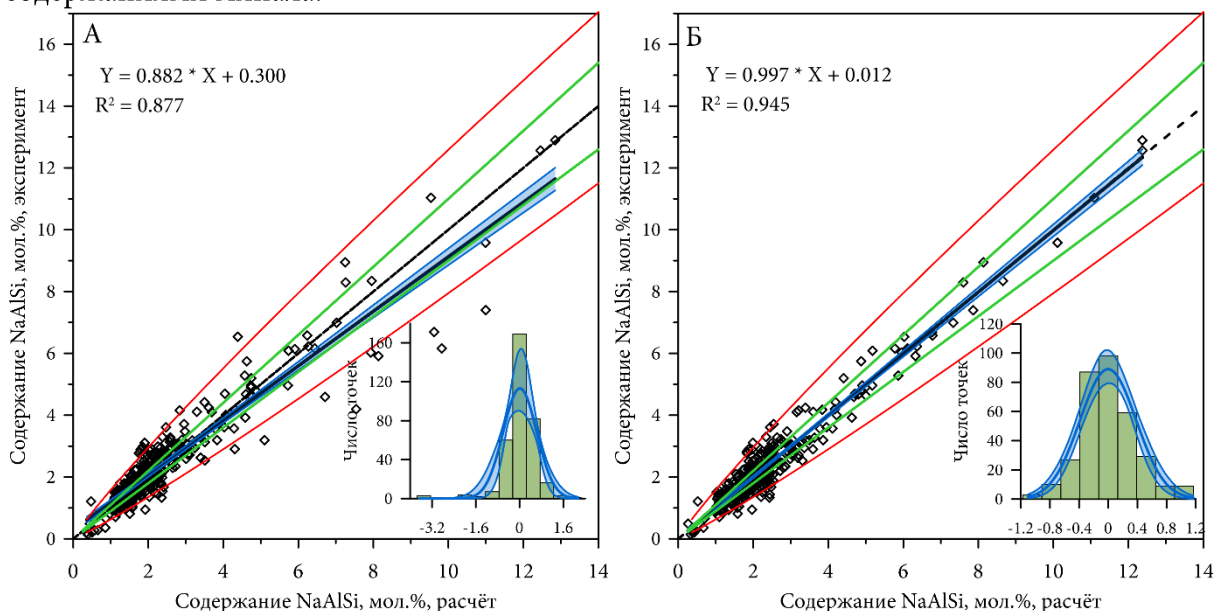


Рис. 2.1. Сравнение рассчитанных концентраций минала $NaAlSi$ в авгите, полученных в результате: А – оптимизации уравнения вида (2) с последующим потенцированием значений логарифмов расчётных концентраций; Б – оптимизации уравнения вида (3). Сплошная линия — линейный тренд, штриховая линия — линия равных значений (совпадают). Красные линии — границы ± 10 отн. % от **натуральных логарифмов** содержания $NaAlSi$. Зелёные линии — границы ± 10 отн. % от **мольных содержаний** $NaAlSi$. На гистограмме сплошная кривая — линия аппроксимации нормальным распределением. Полупрозрачная голубая область — доверительный интервал аппроксимации на 95%-ном уровне надёжности.

Поскольку значения коэффициентов и константы в уравнениях (2 – 4) мы находим путём статистической обработки (оптимизации) методами многомерной статистики соответствующей выборки результатов закалочных экспериментов, следовательно точность расчётов равновесий зависит от качества выборки.

Таким образом, для разработки системы уравнений ликвидусного композитометра для каждого минерала необходимо создать выборки равновесных экспериментальных данных.

Принципы формирования выборок экспериментальных данных

Была сформирована выборка экспериментов повышенной надёжности, содержащая результаты всех доступных автору закалочных опытов, прошедших многоступенчатый отбор по объективным критериям. Для создания выборки мы использовали версию базы данных ИНФОРЭКС [Арискин и др., 1997] с добавлениями Д.А. Бычкова, включающую результаты 16103 закалочных экспериментов, извлечённых из 465 статей, опубликованных с 1977 по 2018 гг.

На первом этапе из базы данных «ИНФОРЭКС» были выбраны только те эксперименты, в которых были измерены составы фаз, температура, давление и контролировалась летучесть кислорода. В связи с тем, что для расчёта активности компонентов в силикатном расплаве используется двухрешёточная модель, составы расплавов в выборке проверяли на положительное значение $X'_{AlO_{1.5}} - X'_{NaO_{0.5}} - X'_{KO_{0.5}}$, где X'_i —

молярная доля i -го компонента в расплаве. Экспериментов, отвечающих вышеперечисленным условиям, осталось 2683.

Следующим этапом было удаление из выборки экспериментов, содержащих значительные аналитические погрешности. Выявить такие эксперименты можно двумя способами. В тех экспериментах, для которых известен стартовый состав и был определён состав всех фаз, были рассчитаны содержания фаз путём решения системы линейных уравнений баланса масс химических элементов методом наименьших квадратов (см, например, [Иванова, 2017]) и оценена невязка расчёта валового состава системы путём обратного расчёта валового состава системы из составов фаз и рассчитанных на предыдущем шаге содержаний фаз. Для невязок было рассчитано стандартное отклонение (σ) и удалены выбросы, невязка для которых превысила 3σ , что привело к уменьшению стандартного отклонения. Эти точки были удалены потому, что вероятность того, что они принадлежат генеральной совокупности исчезающе мала и составляет 0,0027 [Воробьев, 2016]. Процедура повторялась до тех пор, пока все невязки не оказались в пределах 3σ . Итоговые 3σ составили 1,474. После этой процедуры осталось 1287 экспериментов.

Другим способом обнаружения аналитических погрешностей является пересчёт составов минералов на миналы с последующим обратным пересчётом минального состава минерала на содержание оксидов и оценка невязки. Для невязок рассчитывалось стандартное отклонение и удалялись из выборки эксперименты, для которых невязка превышала 3σ . Надо иметь в виду, что эта процедура в некоторой степени субъективна, поскольку зависит от выбора набора миналов для каждого минерала. Мы остановились на следующих наборах миналов для каждого минерала, не придавая им кристаллохимического смысла. **Оливин:** Форстерит (Fo) $MgSi_{0.5}O_2$; Фаялит (Fa) $FeSi_{0.5}O_2$; Тефроит (Tep) $MnSi_{0.5}O_2$; Ларнит (Lrn) $CaSi_{0.5}O_2$; Хромоливин (CrOl) $CrSi_{0.5}O_2$. **Плагиоклаз:** Анортит (An) $CaAl_2Si_2O_8$; Альбит (Ab) $NaAlSi_3O_8$; Ортоклаз (Or) $KAlSi_3O_8$; Магнанортит (MgAn) $MgAl_2Si_2O_8$; Альбитферро (AbFe) $NaFeSi_3O_8$. **Авгит, Ортопироксен, Пижонит:** Энстатит (En) $MgSiO_3$; Ферросилит (Fs) $FeSiO_3$; Волластонит (Wo) $CaSiO_3$; Алал (AlAl) $AlAlO_3$; Налси (NaAlSi) $Na_{0.5}Al_{0.5}SiO_3$; Магти (MgTi) $MgTiO_3$; Манганпироксен (MnPx) $MnSiO_3$; Хромпироксен (CrPx) $CrSiO_3$. Такой набор миналов позволяет описать равновесие минерал – расплав не только для главных компонентов, но и для второстепенных, поскольку в оливине постоянно обнаруживаются значительные концентрации Ca, Mn и Cr; в плагиоклазе – Mg и Fe; в пироксенах – Al, Na, Ti и Cr.

После проверки качества пересчёта химических анализов минералов на миналы в выборке осталось 1015 экспериментов, из них 689 с оливином, 375 с клинопироксеном, 158 с ортопироксеном, 147 с пижонитом, 490 с плагиоклазом.

Помимо адекватности химического анализа необходимо убедиться в достижении равновесия между минералом и сосуществующим расплавом. Топлис [Toplis, 2005] предложил уравнение, описывающее зависимость $K_{D(Fe-Mg)}^{ol-liq} = \left[(X_{Fe}^{ol} X_{Mg}^{liq}) / (X_{Mg}^{ol} X_{Fe}^{liq}) \right]$ от температуры, давления, состава расплава и оливина. Проверка результатов расчётов по уравнению Топлиса на нашей выборке экспериментов с оливином показала, что дисперсия остатков невелика ($3\sigma = 0,08$) и практически все эксперименты попадают в интервал 3σ (673 из 689). Остатками в статистике принято называть отклонение измеренной величины от аппроксимации.

Путирка [Putirka, 2008] предложил использовать аналогичный коэффициент обмена для клинопироксенов и показал, что для него существенна зависимость от температуры. Он предложил уравнение вида:

$$\ln K_{D(Fe-Mg)}^{cpx-liq} = A/T(K) + B,$$

однако, к сожалению, в статье в параметры приведённого уравнения вкралась явная опечатка. Поэтому мы решили перекалибровать данную зависимость и получили значимые коэффициенты $A=-1309\pm 57$, $B=1,188\pm 0,08$, 3σ ошибок составляет 0,17. Большая часть экспериментальных составов клинопироксенов (371 из 375) попадают в интервал 3σ . Успешно применив этот критерий для клинопироксена, мы решили попробовать вывести аналогичные зависимости для ортопироксена и пижонита. Для ортопироксена выведенные коэффициенты уравнения составили $A=-560\pm 53$, $B=0,675\pm 0,035$, 3σ ошибок составляет 0,14. 155 из 158 экспериментов соответствуют данному критерию. Для пижонита выведенные коэффициенты уравнения составили $A=-756\pm 56$, $B=0,821\pm 0,039$, 3σ ошибок составляет 0,08. 144 из 147 экспериментов соответствуют данному критерию.

К сожалению, единственный критерий равновесности плагиоклаза, который удалось обнаружить в литературе представляется неудовлетворительным. Путирка [Putirka, 2005] в качестве критерия равновесности предложил сравнивать экспериментальную температуру с расчётной температурой ликвидуса, полученной по разработанному им уравнению. Однако его собственная проверка [Putirka, 2008] этого критерия показала, что стандартное отклонение остатков составило 48 градусов, что вряд ли позволит надёжно отделить неравновесные эксперименты. Поэтому в случае с плагиоклазом мы решили отказаться от предварительной проверки равновесности, полагая что результаты неравновесных экспериментов будут отсеяны в процессе вывода плагиоклазового композитометра.

Каждая из стадий процедуры отбора хорошо известна и по отдельности используется в целом ряде исследований, однако следует подчеркнуть, что в виде последовательной комплексной процедуры они применены впервые.

Целью исследований, описанных во второй главе, являлся вывод коэффициентов, оптимальным образом предсказывающих содержание миналов в минеральных фазах, находящихся в равновесии с силикатным расплавом. Результаты статистической обработки соответствующих выборок экспериментальных данных свидетельствуют о том, что выбранные нами вид уравнений, набор миналов, методика оптимизации позволили получить весьма хорошие результаты. Попадание линий равных значений для всех миналов всех фаз в узкие доверительные коридоры, а также несмещённость гистограмм распределения остатков, говорит о том, что систематические отклонения предсказания содержаний миналов в минералах отличаются от нуля незначимо (Пример корреляции между рассчитанными и экспериментальными концентрациями главных и второстепенных миналов и оксидов для авгита показан на рисунке 2.2).

Одним из этапов верификации выведенных композитометров явился расчёт температуры ликвидуса для каждого из минералов, поскольку температура отражает совместную работу всех уравнений в системе композитометра.

Результаты верификации говорят о высокой надёжности полученных композитометров. Средний остаток температуры много меньше погрешности задания экспериментальной температуры и не превосходит первых десятых долей градуса (рис. 2.3).

Бросается в глаза относительно небольшие объёмы выборок для низкокальциевых пироксенов по сравнению с выборками для авгита, плагиоклаза и, особенно, оливина, что отражает большее число экспериментов в области толеитовых и производных от них составов. При этом высокobarные эксперименты составляют в выборках около 10%.

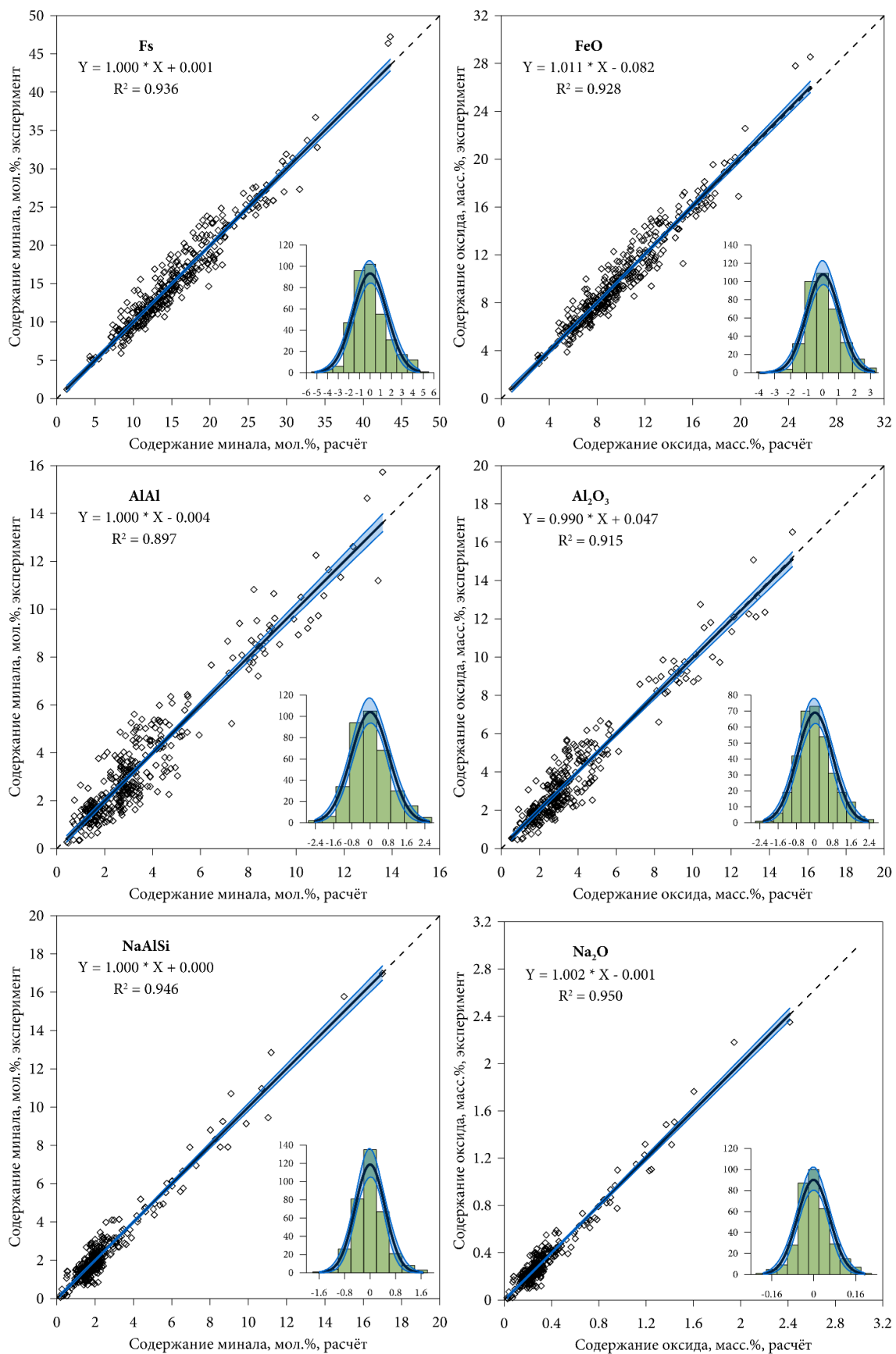


Рис. 2.2 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями некоторых миналов и оксидов в авгитах и гистограммы распределения остатков для 371 экспериментальной точки. Условные обозначения см. рисунок 2.1.

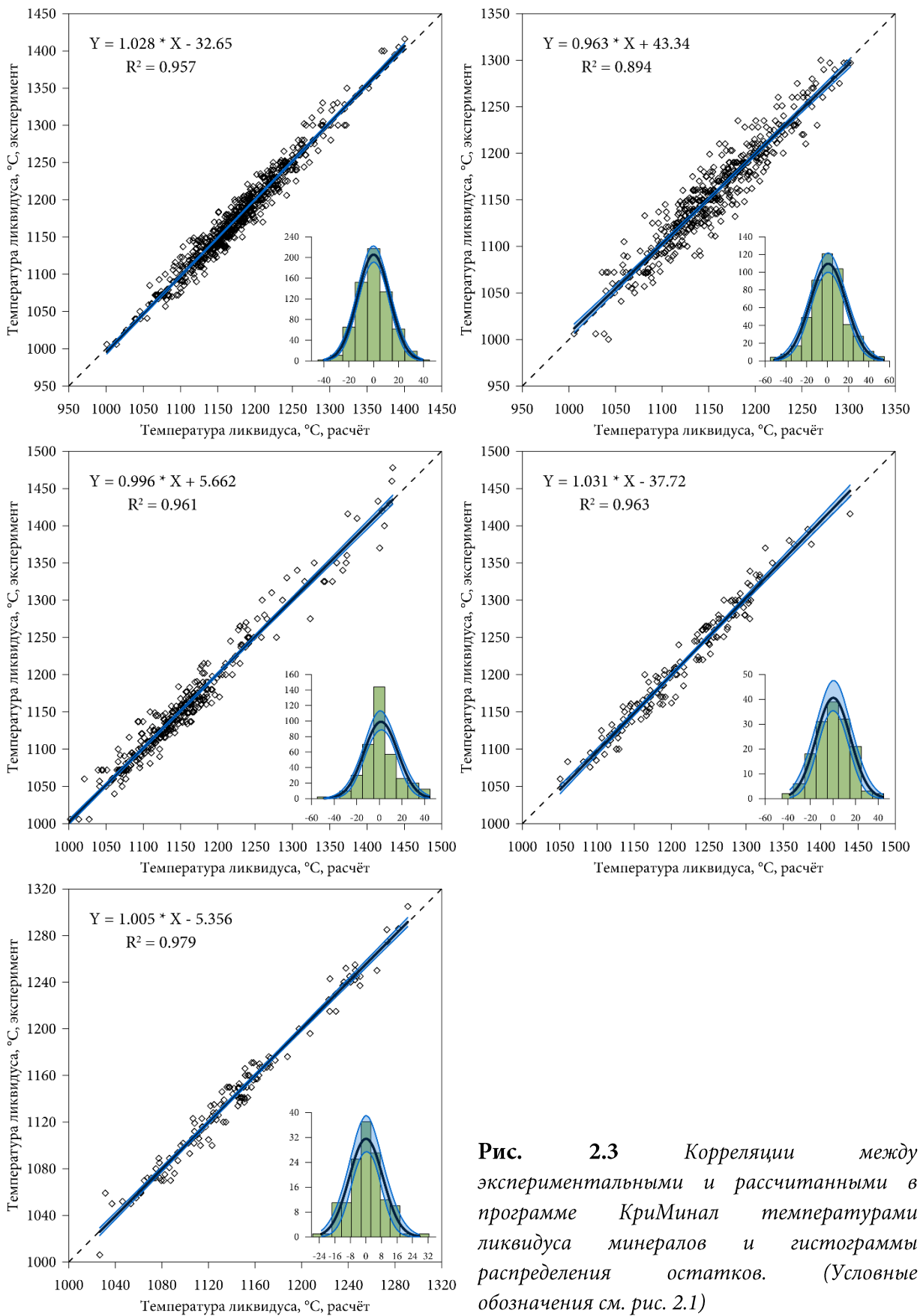


Рис. 2.3 Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал температурами ликвидуса минералов и гистограммы распределения остатков. (Условные обозначения см. рис. 2.1)

Это приводит к тому, что точность композитометров неравномерна и наилучшим образом охарактеризована низкотемпературная область. В дальнейшем мы планируем избежать этих ограничений путём разработки системы композитометров для выборок, включающих в себя как номинально безводные, так и водосодержащие эксперименты. Первый опыт,

подтверждающий возможность создания таких композитометров, нами уже получен [Бычков, Романова, Коптев-Дворников, 2022].

Полученные в результате оптимизации коэффициенты и константы композитометров для оливина, плагиоклаза, авгита, ортопироксена и пижонита используются в составе программы КриМинал. Исследователи, заинтересованные в моделировании равновесной и фракционной кристаллизации сухих базитовых магм, могут использовать эту программу, доступную для свободного скачивания по адресу <http://www1.geol.msu.ru/deps/geochems/cryminal/index.html>.

По результатам исследований, изложенных в главе 2 сформулированы первые два защищаемых положения.

Глава 3. Разработка алгоритма решения задачи равновесия расплав — твёрдые фазы для многокомпонентной системы с минералами — твёрдыми растворами.

Принципиальным моментом для разработки алгоритма решения задачи поиска термодинамического равновесия является выбор критерия равновесия в системе. В равновесной термодинамике такими критериями являются минимумы термодинамических потенциалов. В реализуемом нами подходе для определения положения минимума поверхности термодинамического потенциала необходимо решить систему нелинейных алгебраических уравнений вида (3) при условии сохранения валового состава системы при заданных температуре и давлении. Решение такой системы уравнений предполагает определение набора фаз, их масс и составов. Это решение не может быть найдено аналитически, а для численного решения необходимо сформулировать такую функцию состояния системы, экстремум которой отвечает состоянию равновесия.

Выбранная нами целевая функция для системы в целом является суммой целевых функций для отдельных минералов. Вид целевой функции для минерала станет понятен из последовательности её расчёта. Начальными условиями для расчёта целевой функции являются заданные температура, давление и фазовый состав системы, в том числе, состав рассматриваемого минерала (X_m^j — мольная доля минерала m в заданном минерале j) и жидкой фазы. Согласно композитометру, рассчитываем состав минерала, равновесный с заданным расплавом (X_m^j — мольная доля минерала m в равновесном с расплавом минерале j , рассчитанная по уравнениям вида (3) и (4)). Сумма квадратов разностей мольных долей минералов между заданным составом минерала и составом минерала, равновесным с заданным расплавом и является искомым частным значением целевой функции $F_{целев}^j$ для j -того минерала:

$$F_{целев}^j = \sum_{m=1}^M (X_m^j - X_m^j)^2 \quad (5)$$

Рассмотрим в качестве примера поверхность целевой функции для оливина (Рис. 3.1), кристаллизующегося из коматиитового расплава при температуре 1392°C, атмосферном давлении и летучести кислорода -8,13 [Sossi, O'Neill, 2016]. Оказалось, что на этой поверхности существует единственный минимум в области составов, имеющих физический смысл. Белый кружок на рисунке 3.1 отвечает составу [Sossi, O'Neill, 2016] и количеству оливина, рассчитанному с учётом баланса масс элементов методом наименьших квадратов. Попадание этой точки в ближайшую окрестность минимума функции (5) свидетельствует о

том, что её экстремум отвечает состоянию равновесия системы оливин-расплав, а сама функция может быть использована в качестве целевой. Подобный результат был получен и для других минералов – твёрдых растворов (плаггиоклаза, ортопироксена).

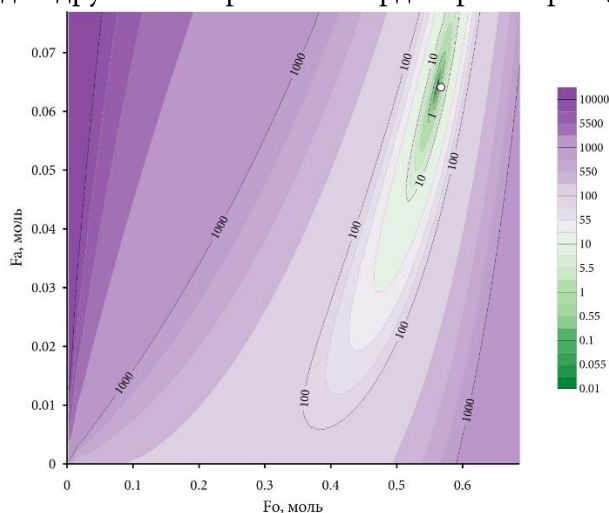


Рис. 3.1. Поверхность целевой функции для оливина из работы [Sossi, O'Neill, 2016]. По осям отложены мольные количества миналов, переводимых из расплава в твёрдую фазу при соблюдении постоянства валового состава системы. Белый кружок – состав равновесного оливина по экспериментальным данным.

На рисунке 3.1 отчётливо видно, что поверхность целевой функции для оливина носит овражный криволинейный характер. Аналогичный результат получен и для других минералов – твёрдых растворов. Нахождение минимума целевой функции с помощью распространённых алгоритмов оказалось неэффективным. В связи с этим для решения задачи равновесия минерал-расплав пришлось разработать оригинальный алгоритм.

За начальное состояние системы принимается гомогенный расплав, отвечающий валовому составу системы. Расчёт производится для постоянной массы системы. Для проверки наличия твёрдых фаз на ликвидусе по композитометрам рассчитывается сумма мольных долей миналов во всех минералах. Отсутствие твёрдых фаз с суммой миналов больше 1 указывает на расплавное равновесное состояние системы.

В случае наличия нескольких минералов с суммой миналов, превышающей 1, представляется разумным начать расчёт с выбора наиболее пересыщенного минерала. В качестве критерия степени неравновесности выбрана размер отклонения температуры ликвидуса от заданной. Температура ликвидуса минерала находится путём подбора такой температуры, при которой сумма миналов минерала, рассчитанная по уравнениям ликвидусных композитометров, оказывается равной 1. Эта процедура выполняется для всех фаз из имеющегося набора композитометров. Ликвидус наиболее пересыщенного минерала имеет самую высокую температуру.

Поиск равновесия минерал – расплав осуществляется итеративным методом. Каждая итерация состоит из двух этапов: сначала оценка количества минерала и затем уточнение его состава. Путь поиска равновесия показан на рисунке 3.2. Решение считается найденным, если полученное на очередной итерации значение целевой функции меньше, чем заданная погрешность расчётов.

Таким образом найдены составы и количества равновесных минерала и расплава в системе известного состава для заданных температуры и давления. Завершающей процедурой является проверка наличия или отсутствия на ликвидусе других минералов. Для этого рассчитываются соответствующие найденному составу расплава температуры ликвидуса всего набора минералов, принятого к рассмотрению (для которых заданы

ликвидусные композитометры). Если для всех минералов температура ликвидуса не превышает заданную, то задача поиска равновесия решена.

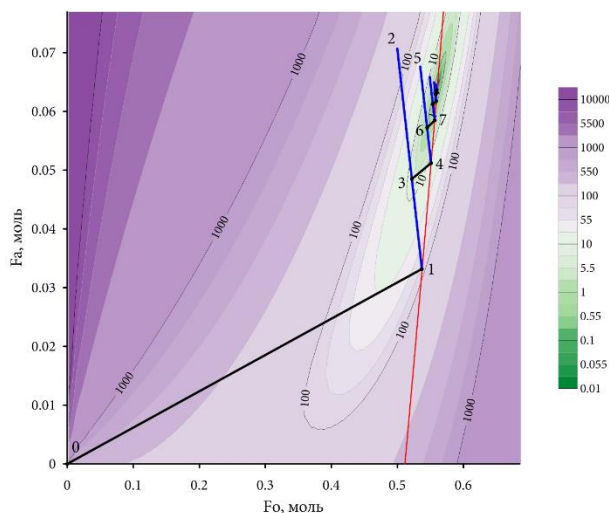


Рис 3.2. Путь поиска равновесия оливин-расплав из работы [Sossi, O'Neill, 2016]. Чёрные отрезки – первый этап соответствующей итерации; синие отрезки – второй этап итерации; красная линия – геометрическое место точек, в которых сумма расчётных минералов равна 1.

В противном случае наиболее неравновесный минерал добавляется в список уравниваемых. Процедура поиска равновесия между несколькими минералами и расплавом аналогична процедуре поиска равновесия расплава с одним минералом.

Изложенная последовательность процедур позволяет найти равновесный фазовый состав и состав всех сосуществующих фаз в системе при заданном валовом составе, температуре, давлении и летучести кислорода. Следует отметить, что найденное решение не зависит от предшествующего состояния системы и, следовательно, при моделировании последовательности равновесных состояний системы расчётные ошибки не накапливаются.

На основе этого алгоритма разработана программа КриМинал (программа расчета равновесной кристаллизации (Кри) силикатных систем с использованием в расчетах суммы минеральных минералов (Минал)) [Бычков, Коптев-Дворников, 2005; Bychkov, Koptev-Dvornikov, 2014].

Глава 4. Верификация программы КриМинал и набора композитометров на экспериментальных сериях

Во второй главе было проверено качество воспроизведения в расчётах экспериментальных составов минералов в виде массовых содержаний оксидов (см. рис. 2.2) и температуры ликвидуса (см. рис. 2.3).

Материал для дальнейшей верификации программы КриМинал могут предоставить экспериментальные серии кристаллизации единого исходного состава при понижении температуры.

Из выборки повышенной надёжности, были отобраны 6 экспериментальных серий. На распространённой диаграмме AFM три стартовых состава легли в область толеитовых составов, а три – в область известково-щелочных составов [Irvine, Baragar, 1971]. В автореферате в качестве примера приведены результаты моделирования равновесной кристаллизации двух из них (см. таблицы 4.1 и 4.2): одного толеитового (81) и одного известково-щелочного (379).

Таблица 4.1.

Список экспериментальных серий, использованных для верификации программы КриМинал и набора композитометров.

Номер публикации N*	Стартовый состав**	Номер опыта в публикации n***	Ссылка
81	BAS-1	1, 3-12, 15-20	[Thy, Lofgren, Imsland, 1991]
379	BAS-1	30-37	[Whitaker и др., 2007]

Примечания. * Номера публикаций (N) в файле bibl.txt базы данных ИНФОРЭКС. ** Название состава по номенклатуре ИНФОРЭКС. *** Номера опытов (n) из каждой публикации (N) в файлах базы данных ИНФОРЭКС.

Получить последнюю версию ИНФОРЭКС'а можно у авторов базы данных по запросу на электронный адрес ariskin@geokhi.ru.

Таблица 4.2.

Стартовые составы серий, использованных для верификации программы КриМинал и набора композитометров.

Название	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
81 BAS-1	46.8	2.32	13.75	10.15	0.18	9.9	11.12	2.62	1.47	0.49	-
379 BAS-1	47.53	1.43	15.03	10.53	0.16	10.46	10.57	2.18	0.42	0.26	-

Сопоставление экспериментальных и предсказанных КриМинал'ом фазового состава и составов фаз представлено на серии рисунков с 4.1 по 4.4.

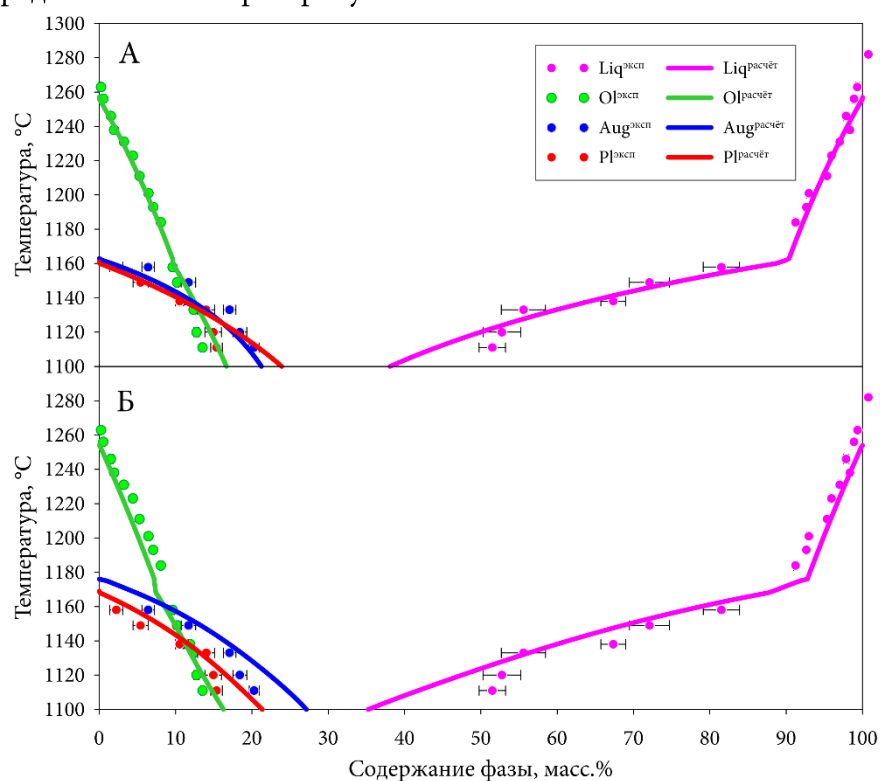


Рис. 4.1. График изменения фазового состава системы при равновесной кристаллизации базальтового состава 81 BAS-1. Точки – масс балансовый пересчёт экспериментальных данных; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

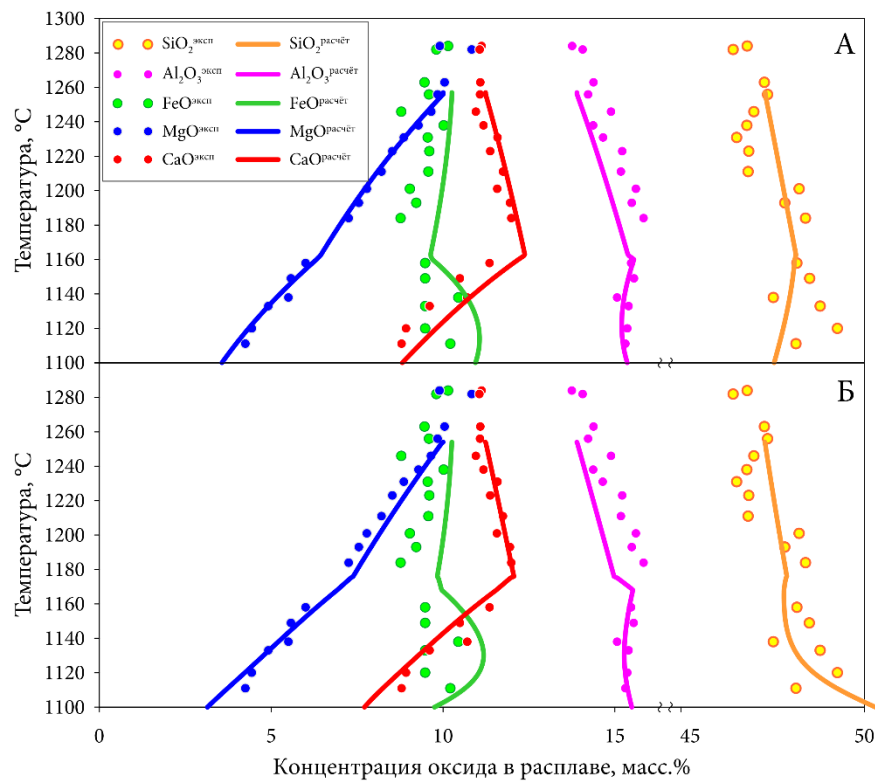


Рис. 4.2. График изменения содержания макрокомпонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 81 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

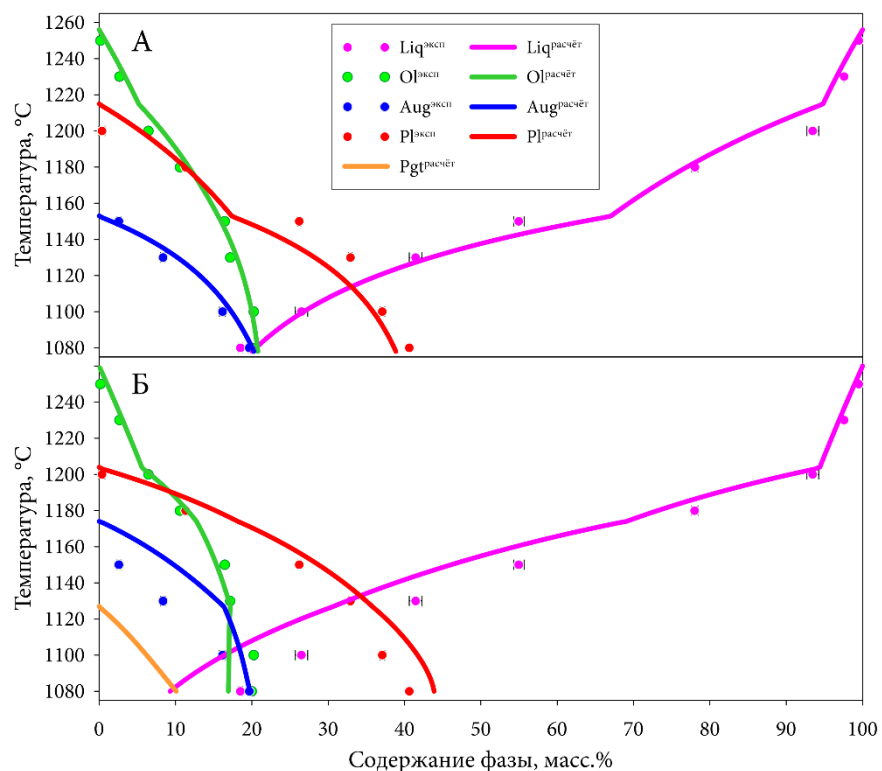


Рис. 4.3. График изменения фазового состава системы при равновесной кристаллизации базальтового состава 379 BAS-1. Точки – масс балансовый пересчёт экспериментальных данных; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

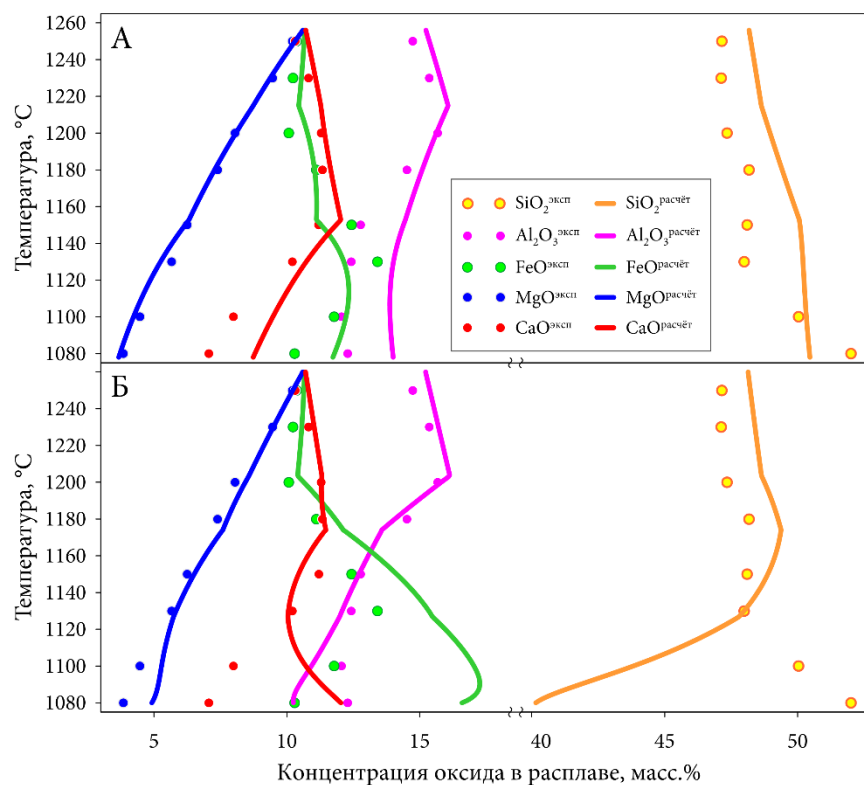


Рис. 4.4. График изменения содержания макрокомпонентов расплава при равновесной кристаллизации базальтового состава 379 BAS-1. Точки – результат анализа стёкол; линии: А – результат расчёта КриМинал; Б – результат расчёта Melts.

Для сравнения равновесная кристаллизация этих же стартовых составов была рассчитана с помощью популярного сегодня программного пакета Melts V1.0.2 [Ghiorso, Gualda, 2015]. Корректное использование программного комплекса КОМАГМАТ предполагает перекалибровку термобарометров для соответствующего диапазона составов расплава [Арискин, Бармина, 2000], поэтому на этом этапе верификации мы эту программу не использовали.

Расчёты в программе КриМинал демонстрирует хорошее воспроизведение экспериментальных соотношений фаз и составов расплавов и минералов для всех рассмотренных шести серий. Сравнение с расчётами с использованием программы Melts показывает, что наша программа моделирует равновесия как минимум не хуже для известково-щелочных составов и заметно лучше для толеитовых.

Для количественной характеристики качества воспроизведения экспериментальных данных мы построили корреляционные графики для расчётных и экспериментальных составов расплавов (рис 4.5). Следует подчеркнуть, что подобное сопоставление было невозможно на этапе вывода композитометров, поскольку в той процедуре оптимизировались составы твёрдых фаз относительно экспериментальных составов расплавов. Моделирование равновесной кристаллизации стартовых составов для серий дало нам возможность сравнить экспериментальные и рассчитанные составы расплавов, отвечающие одинаковым температурам. Всего во всех шести сериях присутствует 51 температурное сечение, что и позволило составить выборку для статистической обработки.

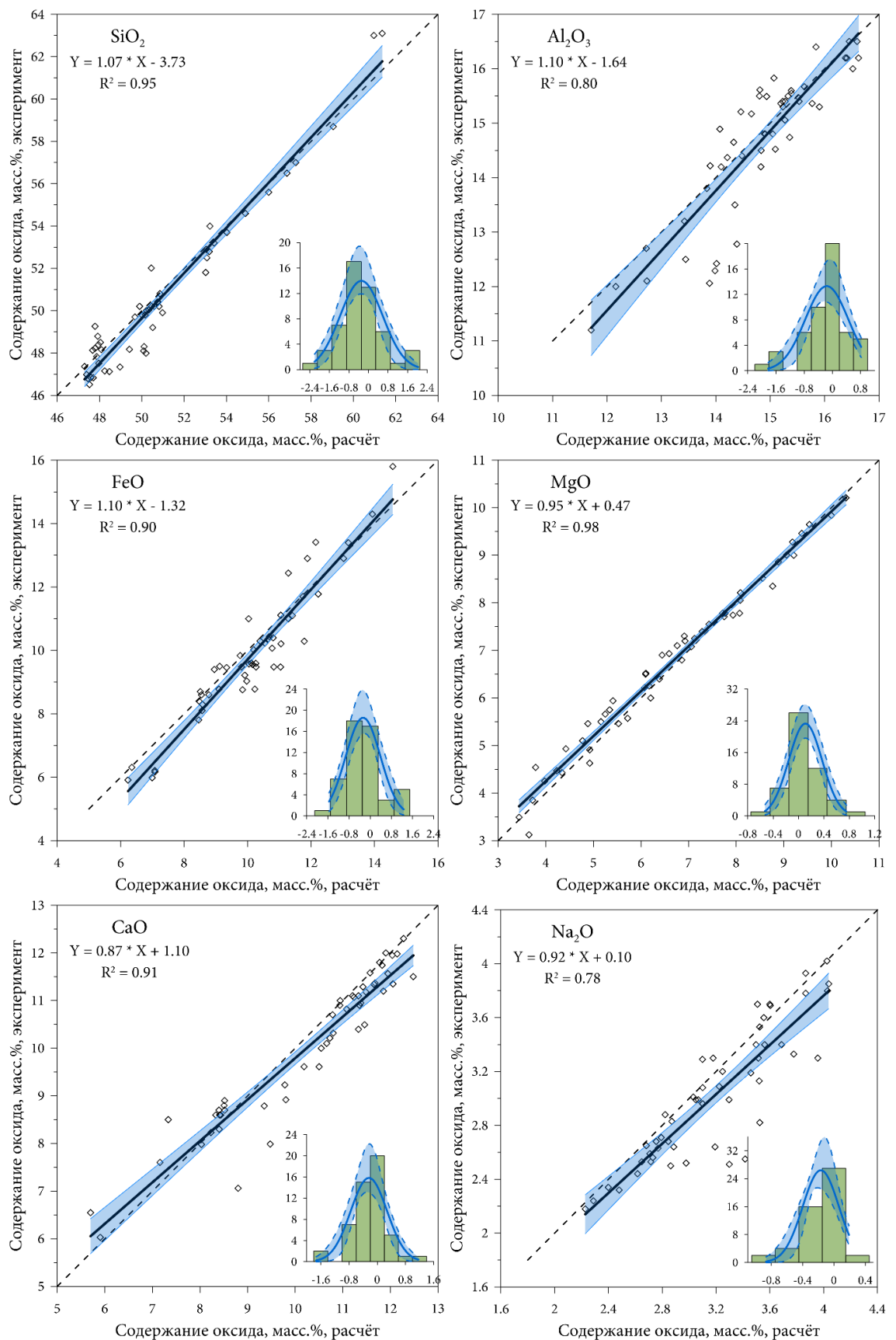


Рис. 4.5. Корреляции между экспериментальными и рассчитанными в программе КриМинал содержаниями главных оксидов в расплаве и гистограммы распределения остатков для 51 экспериментальной точки. Условные обозначения см. рисунок 2.1.

В результате обработки этих температурных сечений выяснилось, что диапазоны отклонений расчётных содержаний оксидов в расплаве от экспериментальных сопоставимы с аналитическими погрешностями, при этом большинство отклонений (80%) попадают в многократно более узкие диапазоны. Средние отклонения малы (большинство из них не значимо отличается от 0) и не оказывают влияния на результаты моделирования, о чем свидетельствует удовлетворительное согласие между составами модельных и экспериментальных расплавов даже при высоких степенях кристаллизации.

Рисунок 4.5 количественно характеризует высокое качество воспроизведения в расчётах экспериментальных данных, являющееся результатом взаимодействия комплекса композитометров, выведенных в главе 2. Следует подчеркнуть, что это качество получено не путём оптимизации, а является следствием независимого от конкретных экспериментальных данных моделирования равновесной кристаллизации соответствующих стартовых составов, которые никак не использовались в процедуре оптимизации композитометров.

Таким образом, совместная работа композитометров во взаимодействии с алгоритмом программы КриМинал прошла успешную верификацию на материале экспериментальных серий для толеитовых и известково-щелочных базальтов.

Глава 5. Моделирование равновесной и фракционной кристаллизации материнских магм дифференцированных интрузивов.

В этой главе мы поставили цель проверить, существуют ли такие диапазоны давлений, в пределах которых при равновесной или фракционной кристаллизации в расчётах воспроизводится порядок появления минералов на ликвидусе в крупных дифференцированных интрузивах. В качестве объектов верификации мы выбрали два хорошо исследованных объекта: Киваккский массив, в изучении которого принимал участие автор диссертации, и Скергаардский массив, как один из наиболее известных в мире. Эти интрузивы интересны и с той точки зрения, что являются производными разных типов базальтовых магм. Киваккский плутон представляет результат внутрикамерной дифференциации высокомагнезиальных андезибазальтов (таких же как исходные магмы Бушвельда, Стиллуотера, Великой дайки и др.), а Скергаардский – ферротолитов.

Описание объектов, использованных для верификации.

Киваккский интрузив находится на северо-западном берегу оз. Пяозеро. Изотопные определения возраста пород интрузива дали следующие значения: 2420 ± 23 млн.лет (Sm-Nd метод) и 2444 ± 1 млн.лет (U-Pb метод) [Амелин, Семенов, 1990; Барков и др., 1991; Amelin, Semenov, 1996]. Строение Киваккского интрузива характеризуется резко выраженной расслоенностью (рис. 5.1). Видимая мощность массива в центральной части достигает ~2000 м [Коптев-Дворников и др., 2001]. Геологические наблюдения, петрографические, петрохимические и геохимические данные [Коптев-Дворников и др., 2001; Лавров, 1979] выявили в разрезе Верхнюю и Нижнюю Приконтактные Зоны и Расслоенную Серию, которая составляет основной объем интрузива. Расслоенная серия по структурно-петрографическим особенностям подразделяется на четыре зоны: Оливинитовую, Норитовую, Габброноритовую, Габброноритовую с пижонитом. По мнению этих исследователей интрузив сформировался в результате одноактного внедрения в условиях закрытой системы. Смена кумулятивных парагенезисов снизу вверх в разрезе Киваккского

интрузива, происходила в следующем порядке: $Ol \rightarrow -Ol + OPx \rightarrow OPx + Pl \rightarrow OPx + Pl + Aug \rightarrow Aug + Pl + Pgt$.

Интрузив Скергаард, представляет дифференцированный расслоенный габброидный интрузив протяженностью 11 км с севера на юг и 8 км с востока на запад (рис. 5.2). Он расположен недалеко от восточного побережья Гренландии. Его объем определен примерно в $280 \pm 23 \text{ км}^3$ [Nielsen, 2004]. По мнению [Hirschmann, Renne, McBirney, 1997; Schwarz, Coleman, Cattroll, 1979] интрузив является результатом одноактного внедрения базитовой магмы во время раскрытия Северной Атлантики, 55 млн лет назад, практически не было контаминации вмещающими породами. Мощность интрузива была определена как 3,5 – 4 км [Nielsen, 2004; Wager, Deer, 1938]. В строении интрузива выделяют Боковую и Верхнюю краевые группы и Расслоенную серию. Расслоенная серия по структурно-петрографическим особенностям подразделяется на три зоны: Нижнюю, Среднюю и Верхнюю.

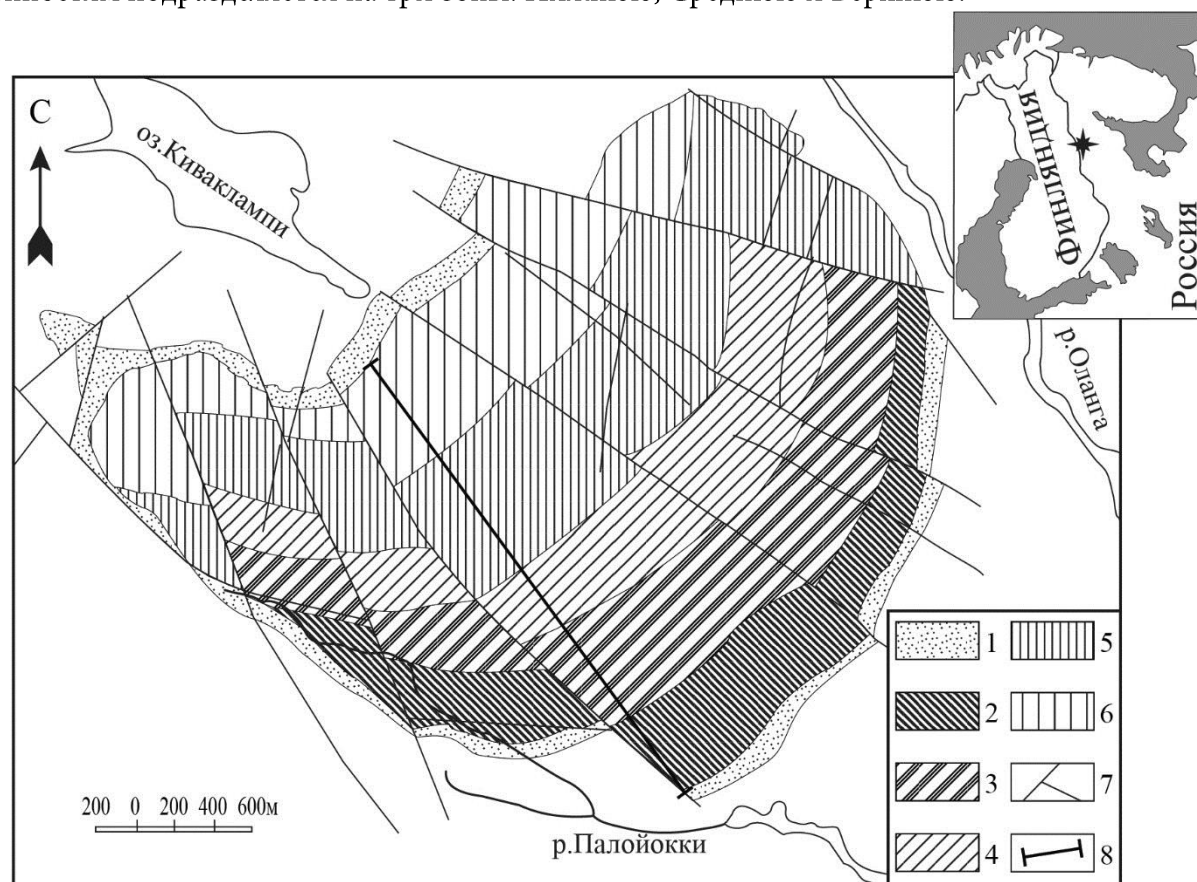


Рис. 5.1. Схема геологического строения Киваккского интрузива. Условные обозначения: 1 – Нижняя и Верхняя приконтактные Зоны (НПЗ и ВПЗ); 2 – Оливинитовая Зона (ОЗ); 3, 4 – Норитовая Зона (НЗ) (3 – Подзона Переслаивания Бронзититов и Норитов (ПзПБН)); 5 – Габброноритовая Зона (ГНЗ); 6 – Зона Габброноритов с пизонитом (ЗГНп); 7 – разрывные нарушения; 8 – профиль пробоотбора (По материалам [Коптев-Дворников и др., 2001]).

В своём исследовании, посвященном термометрии пород Боковой краевой группы А.А. Арискин, опираясь на работу [Hoover, 1989], принял следующий порядок кристаллизации Скергаардской магмы: $Ol+Pl \rightarrow Ol+Pl+Aug \rightarrow Ol+Pl+Aug+Pgt \rightarrow -Ol+Pl+Aug+Pgt+Ilm \rightarrow Pl+Aug+Pgt+Ilm+Mag$, который проявлен и в смене кумулятивных парагенезисов.

Результаты моделирования и их обсуждение.

Автор выполнил серию расчётов фракционной и равновесной кристаллизации исходных магм интрузивов с использованием трёх программ: КриМинал, КОМАГМАТ 3.75 и Melts 1.0.2. В расчётах с помощью КриМинал использовались параметры композитометров,

определённые в данной работе. В расчётах с использованием КОМАГМАТ для Киваккского интрузива применялись термобарометры, перекалиброванные для диапазона составов остаточных магм [Болиховская, Васильева, Коптев-Дворников, 1995], а для интрузива Скергаард – принятые в программе КОМАГМАТ 3.75 по умолчанию. В своих расчётах мы ограничились интервалом давлений от 0,001 до 5 кбар, поскольку имеющиеся в литературе оценки давлений не превышают для Кивакки 2,6 кбар [Buchkova и др., 2019], а для Скергаарда 3,3 кбар [Larsen, Tegner, 2006].

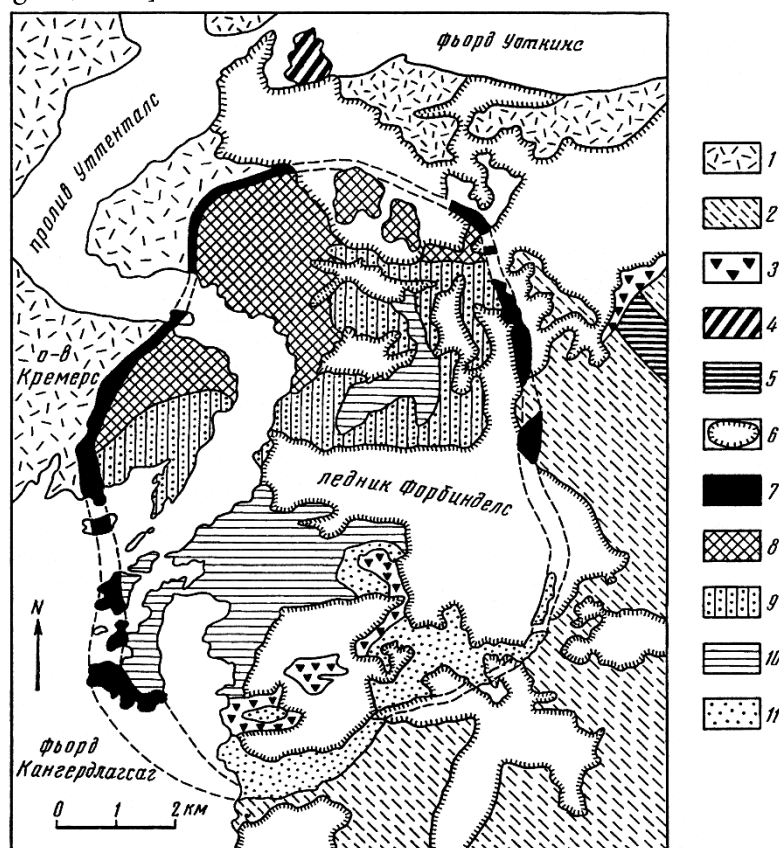


Рис. 5.2. Схема геологических соотношений главных структурных единиц Скергаардского интрузива. Заимствовано из [Арискин, Бармина, 2000]. 1 – докембрийские гнейсы; 2 – третичные базальты; 3 – отдельные интрузивные тела; 4 – перидотит; 5 – осадочные породы; 6 – ледники и снежники; Скергаардский интрузив: 7 – Боковая краевая группа, 8–10 – Расслоенная серия (8 – Нижняя, 9 – Средняя, 10 – Верхняя зоны), 11 – Верхняя краевая группа.

На рисунках 5.3 и 5.4 в координатах P – T (P – давление в килобарах; T – температура °C) приведены результаты моделирования кристаллизации исходной магмы **Киваккского** интрузива, в качестве которой принят средневзвешенный состав массива [Цховребова, Коптев-Дворников, Бычков, 2022] (см. табл. 5.1). Вычисления выполнялись в закрытой по кислороду системе при доле двухвалентного железа от общего железа в исходной магме равной 97%.

Таблица 5.1.

Стартовые составы для моделирования последовательности кристаллизации Киваккского и Скергаардского интрузивов.

Интрузив	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Кивакка	49,84	0,23	12,54	8,96	0,16	18,11	8,4	1,51	0,23	0,02
Скергаард	50,01	1,68	12,95	13,24	0,19	6,9	12,40	2,37	0,26	0,15

По мере равновесной и фракционной кристаллизации исходной магмы Киваккского интрузива в расчётах КриМинал (рис. 5.3) и КОМАГМАТ при давлениях выше 0,7 кбар и 2,5 кбар соответственно, рассчитанный порядок появления минералов на ликвидусе: Ol → OPx → Pl → Aug совпадает с природным. Что касается расчёта в программе Melts, то раннее появление пижонита в продуктах кристаллизации перед авгитом делает результаты моделирования нереалистичными.

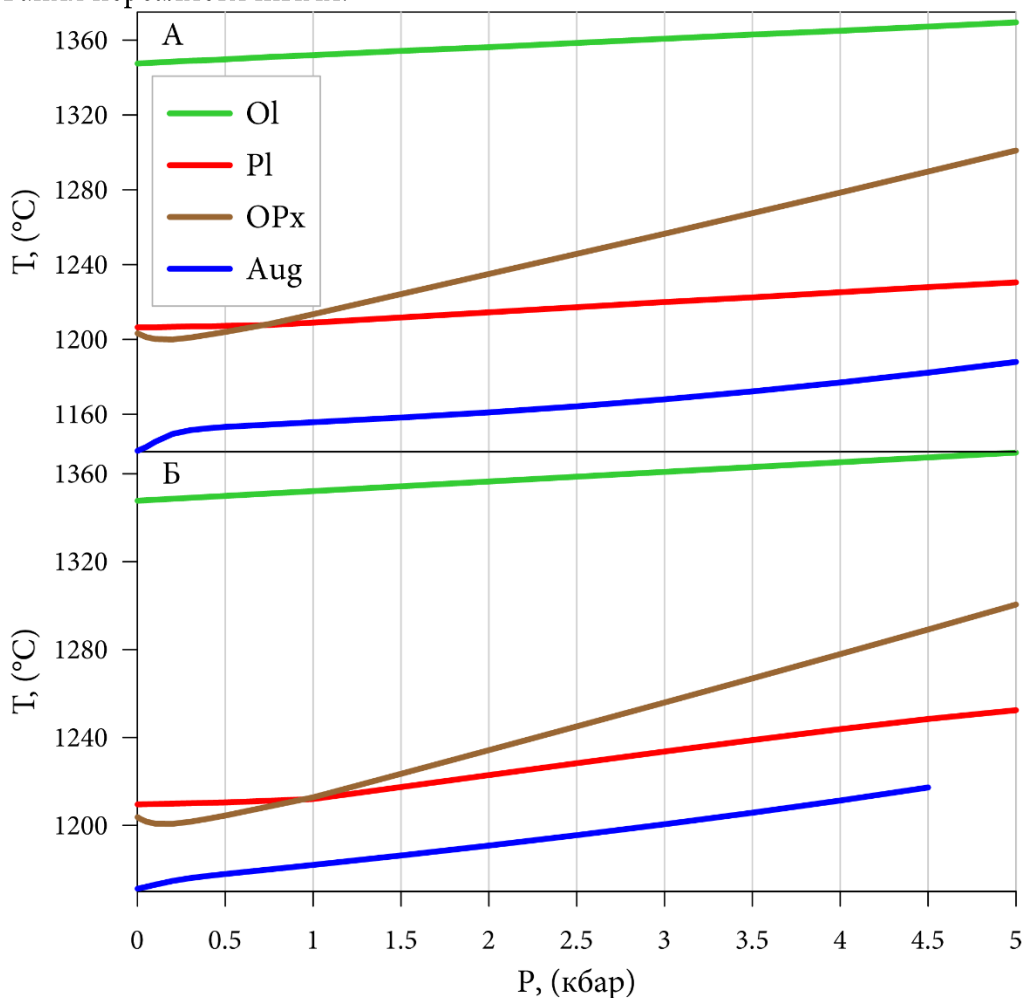


Рис. 5.3. Зависимость температур появления на ликвидусе минералов от давления в результате фракционной (А) и равновесной (Б) кристаллизации исходной магмы Киваккского интрузива, рассчитанных с использованием программы КриМинал.

Вопрос выбора стартового состава для моделирования кристаллизации **Скергаардского** интрузива более сложный, чем для Киваккского, поскольку в литературе существует целый ряд оценок (смотри, например [Nielsen, Brooks, Keiding, 2019]). Более определённой характеристикой является состав расплавной фазы исходной магмы (см. табл. 5.1), полученный методом геохимической термометрии с использованием траекторий равновесной кристаллизации составов шести приконтактных кумулатов [Ariskin, 1999]. Дополнительную доверие этому составу придаёт его согласованность с результатами 9 экспериментов по плавлению неизменённых кумулатов Краевой Серии [Hoover, 1989; McBirney, Naslund, 1990]. Расчёты выполнялись в закрытой по кислороду системе при доле двухвалентного железа (от общего железа) в исходном расплаве равной 83%. Результаты моделирования кристаллизации этого состава приведены на рисунках 5.5 и 5.6 в координатах P – T.

Сравнение результатов моделирования кристаллизации исходного расплава Скергаардского интрузива в программе КриМинал показывает, что в интервале давлений от 1 атмосферы до 1 килобары порядок появления минералов на ликвидусе при фракционной кристаллизации в этом диапазоне давлений $Ol+Pl \rightarrow Aug \rightarrow Pgt \rightarrow Ilm \rightarrow Mag$ полностью отвечает вышеуказанному порядку появления кумулятивных минералов в разрезе Скергаардского интрузива, в то время как при равновесной кристаллизации этот порядок не воспроизводится (Ilm раньше Pgt). Диапазон давлений перекрывается с приведёнными в литературе оценками [Larsen, Tegner, 2006].

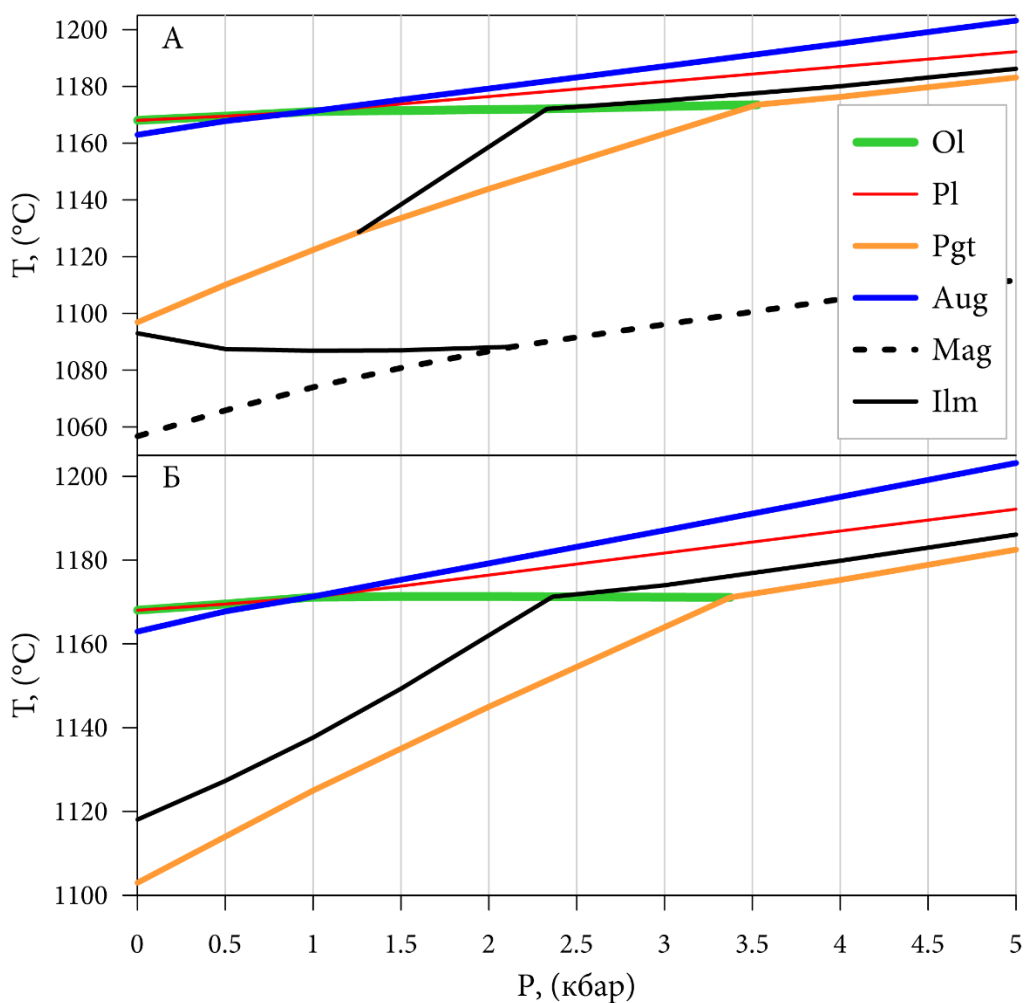


Рис. 5.4. Зависимость температур появления на ликвидусе минералов от давления в результате фракционной (А) и равновесной (Б) кристаллизации расплавной фазы исходной магмы Скергаардского интрузива, рассчитанных с использованием программы КриМинал.

Порядок появления минералов на ликвидусе, полученный в результате расчёта равновесной и фракционной кристаллизации в последних доступных версиях программ КОМАГМАТ и Melts, при выбранном начальном соотношении двух и трёхвалентного железа в расплаве, заметно отличается от установленного в природе.

* * *

Результаты моделирования равновесной и фракционной кристаллизации существенно различающихся исходных магм Кивакского и Скергаардского интрузивов с помощью трёх программ продемонстрировали, что КриМинал воспроизводит природные порядки смены кристаллизующихся парагенезисов, по крайней мере, не хуже, чем программы, определяющие современный мировой уровень моделирования магматических процессов.

По результатам исследований, изложенных в главах 3, 4 и 5 сформулировано третье защищаемое положение.

Заключение

По мнению автора, главными достижениями представленной диссертации являются: разработка оригинального алгоритма решения задачи равновесия; вывод системы композитометров для породообразующих минералов базитовых систем; верификация совместной работы алгоритма и комплекса композитометров на экспериментальном и природном материале.

Вместе с тем выведенная система композитометров получена путем обработки выборок, содержащих результаты безводных экспериментов, в то время как большинство природных магм содержит большее или меньшее количество воды. Логичным развитием термодинамического описания фазовых реакций в силикатных системах является распространение реализованного в представленной диссертации подхода на водосодержащие системы. Первые шаги в этом направлении уже сделаны [Бычков, Романова, Коптев-Дворников, 2022] и они вселяют надежду на успех.

Из анализа современного состояния проблем моделирования дифференциации магм, выполненного в главе 1, следует, что для решения актуальных академической и прикладной задач ритмической расслоенности и ассоциирующего с ней оруденения необходимо дальнейшее развитие подходов, реализованных М.Я. Френкелем [Френкель и др., 1988; Френкель, 1995] в программном комплексе КОМАГМАТ с целью более реалистичного описания процессов внутрикамерной фазовой конвекции. Разработанный алгоритм и комплекс композитометров, представленные в диссертации являются существенным первоначальным вкладом в это развитие.

Публикации по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных АК МГУ

1. Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., **Бычков Д.А.** Уравнение термобарометра для описания сульфид-силикатной ликвации в базитовых системах // Петрология. 2012. том 20. №5. С. 1-18. Переводная версия: Koptev-Dvornikov E.V., Aryaeva N.S., Bychkov D.A. Equation of thermobarometer for description of sulfide-silicate liquid immiscibility in basaltic systems // Petrology. 2012. V. 20. №5. P. 450-466. Scopus IF (CiteScore) = 2.2. Доля участия 30%. Объем 1.33 а.л.
2. Ярошевский А.А., Вейс В.А., **Бычков Д.А.** Геохимическая структура Кивакского расслоенного оливинит-норит-габброноритового интрузива (Северная Карелия): распределение второстепенных литофильных элементов // Геохимия. 2012. №5. С. 513-523. Переводная версия: Yaroshevskii A.A., Veis V.A., Bychkov D.A. Geochemical structure of the Kivakka layered olivinite-norite-gabbro-norite intrusion, northern Karelia: Distribution of lithophile minor elements // Geochemistry International. 2012. V. 50. №5. P. 466-475. Scopus IF (CiteScore) = 1.4. Доля участия 30%. Объем 0.65 а.л.
3. Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., **Бычков Д.А.** Сульфидный термобарометр высокой точности для моделирования сульфид-силикатной ликвации: метод вывода и верификация // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология. География. 2013. №3. С. 28-35. Scopus IF (CiteScore) = 1.1. Доля участия 30%. Объем 0.41 а.л.

4. Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., **Бычков Д.А.** Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия хромшпинелиды-расплав: метод вывода и верификация // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2016. №4. С. 30-39. Переводная версия: Aryaeva N.S., Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A. Liquidus Thermobarometer for Chromite–Melt Equilibrium Modeling: Development and Verification // Moscow University Geology Bulletin. 2016. V. 71. №5. P. 337-346. Scopus IF (CiteScore) = 0.7. Доля участия 30%. Объем 0.81 а.л.
5. Арьяева Н.С., Коптев-Дворников Е.В., **Бычков Д.А.** Ликвидусный термобарометр для моделирования равновесия магнетит–расплав // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2018. №1. С. 70-79. Переводная версия: Aryaeva N.S., Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A. A Liquidus Thermo-barometer for Modeling of the Magnetite–Melt Equilibrium // Moscow University Geology Bulletin. 2018. V. 73. №2. P. 177-186. Scopus IF (CiteScore) = 0.7. Доля участия 30%. Объем 0.77 а.л.
6. Коптев-Дворников Е.В., **Бычков Д.А.** Разработка ликвидусного термобарометра для моделирования равновесия оливин–расплав // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2019. №5. С. 62-74. Переводная версия: Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A. Development of a Liquidus Thermobarometer to Model the Olivine–Melt Equilibrium // Moscow University Geology Bulletin. 2019. V. 74. №6. P. 592-605. Scopus IF (CiteScore) = 0.7. Доля участия 50%. Объем 1.02 а.л.
7. **Бычков Д.А.**, Коптев-Дворников Е.В. Метод расчета энтальпии силикатного расплава произвольного состава // Петрология. 2019. Том 27. №2. С. 123-137. Переводная версия: Bychkov D.A., Koptev-Dvornikov E.V. A Technique for Calculating the Enthalpy of Silicate Melt of Any Composition // Petrology. 2019. V. 27. №2. P. 109-123. Scopus IF (CiteScore) = 2.2. Доля участия 80%. Объем 1.11 а.л.
8. Бычкова Я.В., **Бычков Д.А.**, Минервина Е.А., Ивлев Б.А., Цховребова А.Р., Касьян А.К., Микляева Е.П. Закономерности распределения редкоземельных элементов в Кивакском оливинит-габброноритовом расслоенном интрузиве (Северная Карелия) // Геохимия. 2019. Том 64. №2. С. 145-167. Переводная версия: Bychkova Ya V., Bychkov D.A., Minervina E.A., Ivlev B.A., Tskhovrebova A.R., Kasian A.K., Miklyaeva E.P. Tendencies of REE Distribution in the Kivakka Olivinite–Gabbro-norite Layered Intrusion (Northern Karelia) // Geochemistry International. 2019. V. 57. №2. P. 151-169. Scopus IF (CiteScore) = 1.4. Доля участия 40%. Объем 1.67 а.л.
9. Цховребова А.Р., Коптев-Дворников Е.В., **Бычков Д.А.** Сравнительная характеристика расслоенности мафит-ультрамафитовых интрузивов Олангской группы, Северная Карелия // Петрология. 2022. Том 30. №6. С. 644-662. Переводная версия: Tskhovrebova A.R., Koptev-Dvornikov E.V., Bychkov D.A. Comparative Characteristics of the Layering of Mafic–Ultramafic Intrusions of the Oulanka Group, Northern Karelia // Petrology. 2022. V. 30. №6. P. 610-627. Scopus IF (CiteScore) = 2.2. Доля участия 30%. Объем 1.41 а.л.

Статьи в прочих журналах.

1. Коптев-Дворников Е.В., Арьяева Н.С., **Бычков Д.А.** Физико-химические параметры, контролирующие сульфид-силикатную ликвацию в сухих базитовых системах (по результатам численного моделирования) // Вестник отделения наук о Земле РАН, 2011, Т. 3. doi:10.2205/2011NZ000169.

2. Koptev-Dvornikov E.V., **Bychkov D.A.** Equations for the calculation of the contents of small components (Mn, Ca, Cr) in olivine in equilibrium with melt // Experiment in GeoSciences., 2018., Vol. 24, no. 1., P. 171–174.
3. Koptev-Dvornikov E.V., **Bychkov D.A.** Equations for the calculation of the contents of small components (Fe, Mg, K) in plagioclase in equilibrium with melt // Experiment in GeoSciences., 2018., Vol. 24, no. 1., P. 175–177.
4. **Bychkov D.A.**, Koptev-Dvornikov E.V. A high-precision algorithm for solving the problem of equilibrium minerals-silicate melt, not accumulating error during the computation process // Experiment in GeoSciences., 2019., Vol. 25, no. 1., P. 130–133.
5. **Bychkov D.A.**, Koptev-Dvornikov E.V., Romanova E.S. Verification of the system of thermobarometers-compositometers on experimental and natural material // Experiment in GeoSciences., 2020., Vol. 26, no. 1., P. 141–144.
6. Romanova E.S., Koptev-Dvornikov E.V., **Bychkov D.A.** Pigeonite liquidus thermobarometer for a range of melts compositions from magnesian basites to dacites // Experiment in GeoSciences., 2020., Vol. 26, no. 1., P. 161–164.
7. Koptev-Dvornikov E.V., Romanova E.S., **Bychkov D.A.** Orthopyroxene liquidus thermobarometer-compositometer for a range of melt compositions from magnesian basites to dacites // Experiment in GeoSciences., 2020., Vol. 26, no. 1., P. 152–155.

Статьи в сборниках.

1. Коптев-Дворников Е.В., **Бычков Д.А.** Оценка летучести кислорода в высокобарных закалочных экспериментах с помощью ликвидусных термобарометров // Труды ВЕСЭМПГ - 2017., ГЕОХИ РАН Москва, 2017., С. 26–28.
2. Коптев-Дворников Е.В., **Бычков Д.А.** Уравнения для расчёта содержания малых компонентов (Mn, Ca, Cr) в оливинах, равновесных с расплавом // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18-19 апреля 2018 года., ГЕОХИ РАН Москва, 2018., С. 117–120.
3. Коптев-Дворников Е.В., **Бычков Д.А.** Уравнения для расчёта содержания малых компонентов (Fe, Mg, K) в плагиоклазах, равновесных с расплавом // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18-19 апреля 2018 года., ГЕОХИ РАН Москва, 2018., С. 114–116.
4. Коптев-Дворников Е.В., **Бычков Д.А.** Уравнение для вычисления Fe^{3+}/Fe^{2+} в ряду силикатных расплавов от коматиитовых базальтов до дацитов // Труды ВЕСЭМПГ-2019., ГЕОХИ РАН Москва, 2019., С. 66–69.
5. **Бычков Д.А.**, Коптев-Дворников Е.В. Высокоточный алгоритм решения задачи равновесия минералы – силикатный расплав, не накапливающий погрешность в процессе счёта // Труды ВЕСЭМПГ-2019., ГЕОХИ РАН Москва, 2019., С. 59–62.
6. Романова Е.С., Коптев-Дворников Е.В., **Бычков Д.А.** Пижонитовый ликвидусный термобарометр для диапазона составов расплавов от магнезиальных базитов до дацитов // Труды ВЕСЭМПГ-2020., ГЕОХИ РАН Москва, 2020., С. 90–93.
7. Коптев-Дворников Е.В., Романова Е.С., **Бычков Д.А.** Ортопироксеновый ликвидусный термобарометр-комполитометр для диапазона составов расплавов от магнезиальных базитов до дацитов // Труды ВЕСЭМПГ-2020., ГЕОХИ РАН Москва, 2020., С. 74–77.

8. Цховребова А.Р., **Бычков Д.А.** Геохимические особенности Луккулайсваарского перидотит-норит-габброноритового расслоенного интрузива // Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. Труды к 90-летию ИГЕМ РАН, ИГЕМ РАН, 2020., С. 477–480.
9. **Бычков Д.А.**, Романова Е.С. Верификация системы ликвидусных термобарометров-комполитометров на материале закалочных экспериментов // Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. Труды к 90-летию ИГЕМ РАН, ИГЕМ РАН, 2020., С. 295–298.
10. **Бычков Д.А.**, Коптев-Дворников Е.В., Романова Е.С. Верификация системы термобарометров-комполитометров на экспериментальном и природном материале // Труды ВЕСЭМПГ-2020., ГЕОХИ РАН Москва, 2020., С. 65–68.
11. **Бычков Д.А.**, Гнучев Я.Ю., Коптев-Дворников Е.В., Романова Е.С. Юстировка системы термобарометров породообразующие минералы – базитовый расплав на материале закалочных экспериментов // Материалы XV Международной научно-практической конференции «Новые идеи в науках о Земле» в 7 томах., Т. 2., Издательство РГГУ им. С. Орджоникидзе г. Москва, 2021., С. 149–152.
12. **Бычков Д.А.**, Романова Е.С., Коптев-Дворников Е.В. Уравнение (комполитометр) для расчёта равновесия расплав-оливин в диапазоне от сухих до водонасыщенных систем // Труды ВЕСЭМПГ-2022., ГЕОХИ М, 2022., С. 92–97.
13. **Бычков Д.А.**, Коптев-Дворников Е.В. Проблема равновесности закалочных экспериментов в системах расплав-твёрдые фазы и подходы к её решению // Труды ВЕСЭМПГ-2022., ГЕОХИ М, 2022., С. 88–91.

Избранные тезисы докладов

1. **Bychkov D.**, Koptev-Dvornikov E. The software for simulation of equilibrium crystallization // Goldschmidt2014 Abstracts., <http://goldschmidt.info/2014/uploads/abstracts/finalPDFs/A-Z.pdf>, 2014., P. 319.
2. Aryaeva N., Koptev-Dvornikov E., **Bychkov D.** New Cr-spinel liquidus thermobarometer for mafic anhydrous melts // Goldschmidt2014 Abstracts., <http://goldschmidt.info/2014/uploads/abstracts/finalPDFs/A-Z.pdf>, 2014., P. 72.
3. **Бычков Д.А.**, Коптев-Дворников Е.В. Теплоёмкость силикатных расплавов: зависимость от состава и температуры // Тезисы ВЕСЭМПГ - 2016., ГЕОХИ РАН Москва, 2016., С. 31–32.
4. **Бычков Д.А.**, Коптев-Дворников Е.В. Новая версия уравнения зависимости теплоёмкости силикатных расплавов от состава и температуры // Тезисы ВЕСЭМПГ - 2016., ГЕОХИ РАН Москва, 2016., С. 20.
5. **Бычков Д.А.**, Коптев-Дворников Е.В. Расчёт энтальпии силикатного расплава произвольного состава с использованием уравнения Кирхгофа // Тезисы ВЕСЭМПГ-2018., ГЕОХИ РАН Москва, 2018., С. 14.
6. **Бычков Д.А.**, Коптев-Дворников Е.В. Расчёт энтальпии силикатного расплава произвольного состава // Материалы Всероссийской конференции “Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: Новые рубежи”, посвященной 120-летию со дня рождения выдающегося российского ученого академика Д.С. Коржинского., Т. 1., ИГЕМ РАН Москва, 2019., С. 45–49.

7. **Бычков Д.А.**, Коптев-Дворников Е.В. Высокоточный алгоритм решения задачи равновесия минералы-силикатный расплав, не накапливающий погрешность в процессе счёта // Тезисы ВЕСЭМПГ-2019., ГЕОХИ РАН Москва, 2019., С. 16.
8. **Бычков Д.А.**, Коптев-Дворников Е.В. Алгоритм поиска равновесия силикатный расплав – твёрдые фазы // Тезисы докладов XIV Международной научно-практической конференции Новые идеи в науках о Земле., Т. 2., МГРИ-РГГРУ Москва, 2019., С. 431–434.
9. **Бычков Д.А.**, Коптев-Дворников Е.В., Романова Е.С. Верификация системы термобарометров-комполитометров на экспериментальном и природном материале // Тезисы ВЕСЭМПГ-2020, ГЕОХИ РАН Москва, 2020.
10. **Бычков Д.А.**, Романова Е.С., Коптев-Дворников Е.В. Уравнение (комполитометр) для расчёта равновесия расплав–оливин в диапазоне от сухих до водонасыщенных систем // Тезисы ВЕСЭМПГ-2022— ГЕОХИ РАН Москва, 2022., С. 22.
11. **Бычков Д.А.**, Коптев-Дворников Е.В. Проблема равновесности закалочных экспериментов в системах расплав – твёрдые фазы и подходы к её решению // Тезисы ВЕСЭМПГ-2022— ГЕОХИ РАН Москва, 2022., С. 21.